

## ÍNDICE

<i>Prólogo</i> .....	13
<b>Tema 1. Introducción a los compuestos de coordinación</b> .....	17
<i>Introducción</i> .....	18
<i>Objetivos</i> .....	18
1.1. Características de los metales de transición .....	19
1.1.1. Aspectos generales.....	19
1.1.2. Configuración electrónica .....	20
1.2. Propiedades generales de los metales de transición .....	21
1.2.1. Estados de oxidación de los metales de transición .....	22
1.2.2. Estabilidad de los estados de oxidación.....	22
1.3. Propiedades magnéticas de los metales de transición.....	25
1.4. Los ligandos.....	27
1.5. Perspectiva histórica de los compuestos de coordinación.....	33
1.5.1. Desarrollo histórico .....	34
1.5.2. Teoría de la coordinación de Werner.....	35
<i>Resumen</i> .....	41
<i>Lecturas recomendadas</i> .....	42
<i>Ejercicios de autoevaluación</i> .....	42
<b>Tema 2. El enlace en los compuestos de coordinación</b> .....	43
<i>Introducción</i> .....	44
<i>Objetivos</i> .....	44

ÍNDICE

2.1. El enlace según Lewis: El enlace por pares de electrones .....	45
2.1.1. El número atómico efectivo .....	48
2.1.2. Geometría molecular.....	50
2.2. Teoría del enlace de valencia, TEV .....	55
2.3. La teoría del campo del cristal, TCC.....	64
2.3.1. Coordinación octaédrica.....	64
2.3.1.1. Cálculo del valor del desdoblamiento del campo cristalino ....	71
2.3.1.2. Factores que influyen en los valores de $\Delta_0$ .....	73
2.3.2. Coordinación tetraédrica .....	74
2.3.3. Efecto Janh-Teller .....	77
2.4. Teoría de orbitales moleculares, TOM .....	79
<i>Resumen</i> .....	84
<i>Lecturas recomendadas</i> .....	85
<i>Ejercicios de autoevaluación</i> .....	85
<b>Tema 3. Estabilidad, propiedades y aplicaciones de los compuestos de coordinación .....</b>	<b>87</b>
<i>Introducción</i> .....	88
<i>Objetivos</i> .....	88
3.1. Estabilidad de los complejos. Factores que influyen en la misma .....	89
3.1.1. Influencia del metal y de los ligandos.....	92
3.1.2. Efecto quelato.....	95
3.1.3. Efecto estérico.....	101
3.2. Propiedades electrónicas de los compuestos de coordinación.....	102
3.2.1. Color .....	102
3.2.2. Espectros de absorción .....	105

3.3. Propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación .....	109
3.4. Aplicaciones de los compuestos de coordinación .....	112
<i>Resumen</i> .....	117
<i>Lecturas recomendadas</i> .....	118
<i>Ejercicios de autoevaluación</i> .....	118
<b>Tema 4. Estructura e isomería en los compuestos de coordinación</b> .....	121
<i>Introducción</i> .....	122
<i>Objetivos</i> .....	122
4.1. Geometría y estructura .....	123
4.1.1. Esferas de coordinación más frecuentes.....	123
4.1.1.1. Compuestos con número de coordinación 4 .....	123
4.1.1.2. Compuestos con número de coordinación 6 .....	127
4.1.1.3. Compuestos con otros números de coordinación.....	130
4.2. Tipos de isomería en los compuestos de coordinación .....	134
4.2.1. Isomería estructural.....	135
4.2.1.1. Isómeros de enlace .....	135
4.2.1.2. Isómeros de ionización .....	137
4.2.1.3. Isómeros de hidratación.....	137
4.2.1.4. Isómeros de coordinación .....	138
4.2.2. Estereoisomería .....	139
4.2.2.1. Isómeros geométricos .....	139
4.2.2.2. Isómeros ópticos.....	145
<i>Resumen</i> .....	151
<i>Lecturas recomendadas</i> .....	153

ÍNDICE

<i>Ejercicios de autoevaluación</i> .....	153
<b>Tema 5. Reactividad de los compuestos de coordinación</b> .....	155
<i>Introducción</i> .....	156
<i>Objetivos</i> .....	156
5.1. Principales reacciones de los compuestos de coordinación.....	157
5.1.1. Reacciones de sustitución.....	158
5.1.2. Reacciones de disociación .....	159
5.1.3. Reacciones de adición.....	160
5.1.4. Reacciones de oxidación-reducción .....	161
5.1.5. Reacciones de ligando coordinado .....	162
5.2. Aspectos termodinámicos y cinéticos .....	163
5.2.1. Aspectos termodinámicos .....	164
5.2.1.1. Estabilidad de los compuestos de coordinación en fase gaseosa.....	164
5.2.1.2. Estabilidad de los compuestos de coordinación en disolución .....	166
5.2.2. Aspectos cinéticos .....	167
5.3. Principales mecanismos de reacción .....	171
5.3.1. Reacciones de sustitución en complejos octaédricos .....	171
5.3.2. Reacciones de sustitución en complejos plano-cuadrados .....	181
5.3.3. Reacciones redox .....	185
<i>Resumen</i> .....	187
<i>Lecturas recomendadas</i> .....	188
<i>Ejercicios de autoevaluación</i> .....	188

<b>Tema 6. Introducción a los compuestos organometálicos: enlace Metal-Carbono .....</b>	<b>191</b>
<i>Introducción.....</i>	192
<i>Objetivos.....</i>	192
6.1. Introducción histórica .....	193
6.2. Conceptos generales.....	199
6.2.1. El metal en los complejos organometálicos .....	201
6.2.2. Los ligandos en los complejos organometálicos .....	201
6.2.3. Números de oxidación y carga formal de los ligandos .....	203
6.2.4. Recuento de los electrones de valencia. Regla de los 18 electrones ...	205
6.3. Compuestos organometálicos con enlace Metal-Carbono .....	209
6.3.1. Compuestos organometálicos de los metales de transición .....	209
6.3.2. Compuestos organometálicos de otros metales.....	224
6.4. Introducción a la Catálisis.....	226
6.4.1. Ciclos catalíticos. Consideraciones generales.....	233
6.5. Principales reacciones catalizadas por compuestos organometálicos .....	234
6.5.1. Hidrogenación de olefinas.....	234
6.5.2. Oxidación de olefinas.....	235
6.5.3. Isomerización de olefinas.....	237
6.5.4. Metátesis de olefinas .....	238
6.5.5. Polimerización de olefinas .....	240
<i>Resumen .....</i>	241
<i>Lecturas recomendadas .....</i>	243
<i>Ejercicios de autoevaluación.....</i>	243

ÍNDICE

<b>Tema 7. Carbonilos metálicos .....</b>	245
<i>Introducción.....</i>	246
<i>Objetivos.....</i>	246
7.1. Generalidades.....	247
7.2. Carbonilos metálicos mononucleares.....	248
7.2.1. Estructura y enlace.....	250
7.2.2. Propiedades y obtención .....	252
7.2.3. Reactividad de los carbonilos metálicos mononucleares.....	253
7.3. Carbonilos metálicos polinucleares.....	257
7.3.1. Carbonilos polinucleares sin grupos CO puente.....	257
7.3.2. Carbonilos polinucleares con grupos CO puente .....	259
7.3.3. Propiedades y obtención de los carbonilos polinucleares.....	261
7.4. Aspectos estructurales adicionales de los carbonilos metálicos .....	262
7.4.1. Puente CO simétrico.....	264
7.4.2. Puente CO asimétrico .....	266
7.5. Aniones carbonilato.....	268
7.6. Hidruros de carbonilos.....	270
7.7. Haluros de carbonilos.....	273
<i>Resumen .....</i>	274
<i>Lecturas recomendadas .....</i>	277
<i>Ejercicios de autoevaluación.....</i>	277
<b>Tema 8. Otros compuestos con ligandos aceptores <math>\pi</math>.....</b>	279
<i>Introducción.....</i>	280
<i>Objetivos.....</i>	280

8.1. Nitrosilos metálicos .....	281
8.1.1. Naturaleza del enlace .....	281
8.1.2. Síntesis .....	289
8.2. Compuestos de dinitrógeno .....	291
8.3. Cianuros complejos e isonitrilos, CNR.....	293
8.3.1. Clasificación de los cianuros complejos .....	294
8.3.2. Isonitrilos, CNR .....	295
8.4. Otros ligandos isoelectrónicos con el CO .....	297
<i>Resumen .....</i>	299
<i>Lecturas recomendadas .....</i>	301
<i>Ejercicios de autoevaluación.....</i>	301
<b>Tema 9. Introducción a la Bioinorgánica .....</b>	<b>303</b>
<i>Introducción.....</i>	304
<i>Objetivos .....</i>	304
9.1. Conceptos generales.....	305
9.2. Metaloproteínas .....	306
9.2.1. El anillo porfirínico.....	307
9.2.2. Hemoglobina y mioglobina.....	308
9.2.3. Citocromos y clorofila .....	312
9.2.4. Vitamina B <sub>12</sub> y coenzimas .....	319
9.3. Almacenamiento y transporte del hierro.....	324
9.4. Fijación de nitrógeno .....	327
9.5. Otros elementos esenciales.....	330
9.5.1. Cobre.....	330
9.5.2. Cinc .....	333

ÍNDICE

<i>Resumen .....</i>	336
<i>Lecturas recomendadas .....</i>	339
<i>Ejercicios de autoevaluación.....</i>	339
Anexo I: Soluciones a los ejercicios de autoevaluación .....	341
Anexo II: Nomenclatura de los compuestos de coordinación .....	367
Índice analítico.....	377

## Tema 1

# Introducción a los compuestos de coordinación

1.1. Características de los metales de transición

    1.1.1. Aspectos generales

    1.1.2. Configuración electrónica

1.2. Propiedades generales de los metales de transición

    1.2.1. Estados de oxidación de los metales de transición

    1.2.2. Estabilidad de los estados de oxidación

1.3. Propiedades magnéticas de los metales de transición

1.4. Los ligandos

1.5. Perspectiva histórica de los compuestos de coordinación

    1.5.1. Desarrollo histórico

    1.5.2. Teoría de la coordinación de Werner

## **Introducción**

El primer tema de la asignatura recoge aquellos aspectos fundamentales para sentar las bases del estudio de los compuestos de coordinación.

En primer lugar, se definen las características y propiedades de los metales y ligandos que forman los compuestos de coordinación o complejos. A continuación, se hace una breve exposición histórica de su descubrimiento y cómo Werner sistematizó su estudio, lo que permitió prever sus estructuras y principales propiedades químicas.

## **Objetivos**

- Identificar los metales de transición en la Tabla Periódica.
- Conocer las principales propiedades de los metales de transición y de sus iones.
- Reconocer los principales ligandos y el número de pares de electrones que pueden aportar al enlace.
- Conocer las bases del enlace en los compuestos de coordinación.
- Conocer las bases de la Teoría de Werner y sus postulados.

## 1.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

### 1.1.1. Aspectos generales

En términos generales podemos decir que la principal característica de los metales de transición y de sus iones es que disponen de orbitales *d* o *f* vacíos o semivacíos, es decir, la configuración electrónica en sus dos últimas capas o niveles (ecuación 1.1) es:

$$M: (n-1) s^2 p^6 d^x ns^2, \text{ siendo } 1 \leq x < 10 \quad (1.1)$$

Atendiendo a la Tabla Periódica (figura 1.1) se observa que los metales del grupo 12 (grupo 2B), es decir Zn, Cd y Hg, no tienen orbitales *d* vacíos y, por tanto, no se deben considerar como metales de transición.

H																			He
L i	B e																		
N a	M g																		
K	C a	S c	T i	V	C r	M n	F e	C o	N i	C u	Z n	G a	G e	A s	S e	B r	K r		
R b	S r	Y	Z r	N b	M o	T c	R u	R h	P d	A g	C d	I n	S n	S b	T e	I	X e		
C s	B a	L a	H f	T a	W	R e	O s	I r	P t	A u	H g	T l	P b	B i	P o	A t	R n		
F r	R a	A c	R f	D b	S g	B h	H s	M t	D s	R g	C n	N h	F l	M c	L v	T s	O g		

**Figura 1.1.** Tabla Periódica. En color verde se marcan los metales de transición.

La existencia de orbitales *d* incompletos o vacíos, en los metales o en sus iones, les confiere una serie de propiedades muy relevantes como son: su color, sus propiedades magnéticas, su actividad catalítica y su acentuada capacidad para formar compuestos de coordinación.

### 1.1.2. Configuración electrónica

Por un lado, conocemos la configuración electrónica de los metales detallada en la ecuación 1.1.

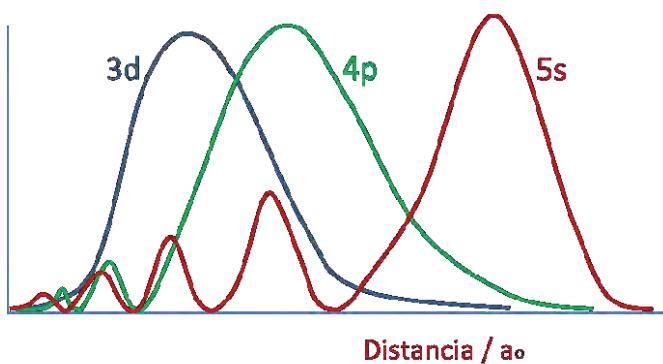
Por otro lado, y de acuerdo con el principio de construcción, también conocido como *Principio de aufbau*, los orbitales  $(n-1)s^2p^6$  y  $ns^2$  están completos y solo los orbitales  $(n-1)d^x$  se van llenando sucesivamente, desde el grupo 3 en el que  $x=1$  hasta el grupo 12, para el que  $x=10$ . Sin embargo, en la realidad esto no es siempre así y existe una serie de excepciones que se deben exclusivamente a cuestiones energéticas, de forma que la energía global del sistema siempre sea mínima. En la tabla 1.1 se detallan las configuraciones más probables para los elementos metálicos del *bloque d* en su estado fundamental, es decir no excitado.

**Tabla 1.1. Configuración electrónica de los metales en su estado fundamental**

Nivel: n	Subnivel	Grupo									
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	$(n-1)d$	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
	$ns$	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
5	$(n-1)d$	1	2	4	5	5	7	8	10	10	10
	$ns$	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2
6	$(n-1)d$	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
	$ns$	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

En todos los casos, salvo excepciones, se llenan primero los orbitales más internos y a continuación los más externos. En la figura 1.2 se observa que los orbitales  $3d$  son más internos que los  $4p$  y éstos más internos que los  $5s$ . Esto indica que los orbitales  $3d$  se llenan primero, una vez llenos se inicia el llenado de los orbitales  $4p$ , y a continuación se llenan los  $5s$ .

Un razonamiento similar se puede realizar para determinar el orden de llenado de otros orbitales. La representación de la función radial del orbital en función de la distancia nos permite tener una idea real del orden de llenado de los orbitales que se recoge en el mencionado *Principio de aufbau*.



**Figura 1.2.** Representación de la función radial de los orbitales  $3d$ ,  $4p$  y  $5s$  en función de la distancia.

## 1.2. PROPIEDADES GENERALES DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

Todos los metales de transición presentan las características propias de los metales, es decir, son conductores de la electricidad y tienen brillo metálico. Además, en términos generales, son duros, presentan elevados puntos de fusión y ebullición y forman fácilmente aleaciones cuando se combinan con otro metal.

Algunos de estos elementos presentan electronegatividades relativamente elevadas, son atacados con cierta facilidad por ácidos no oxidantes y sus iones presentan estados de oxidación muy variables.

Algunas de las características de los metales de transición, como el color y las propiedades magnéticas, están estrechamente relacionadas con el hecho de que éstos disponen de orbitales  $d$  o  $f$  vacíos o semivacíos.

### 1.2.1. Estados de oxidación de los metales de transición

Todos los elementos de transición presentan una variada gama de estados de oxidación. Esto se debe a la pequeña diferencia de energía que hay entre los orbitales  $ns$  y los  $(n-1)d$ . En los compuestos más simples los metales ceden los dos electrones localizados en los orbitales  $s$ , que son los más externos, siendo estos compuestos fundamentalmente iónicos. Los estados de oxidación superiores se dan en compuestos covalentes.

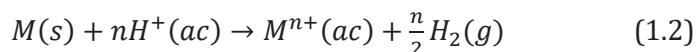
El número de estados de oxidación es variable y no todos los metales de transición tienen los mismos. En términos generales el número de estados de oxidación aumenta desde el Sc al Cr y disminuye desde el Cr al Zn, en el caso de la primera serie de transición; para las restantes series el comportamiento es análogo al descrito. Todos los estados de oxidación son debidos a la pérdida parcial o total de los electrones alojados en los orbitales  $ns$  y  $(n-1)d$ .

En la primera serie de transición los metales con estados altos de oxidación suelen ser oxidantes, es decir, tienden a aceptar electrones.

En lo que respecta al carácter ácido-base, éste está relacionado con la relación carga/radio, es decir,  $q/r$ . La basicidad aumenta al aumentar el radio y al disminuir la carga, es decir, cuando disminuye la relación  $q/r$ . En términos generales se puede decir que los metales con estado de oxidación +3 presentan carácter básico, los metales con estado +4 son anfóteros y los metales con estados +5 y +6 son ácidos.

### 1.2.2. Estabilidad de los estados de oxidación

Para tener una idea aproximada de la estabilidad de los diferentes estados de oxidación de los metales de transición podemos establecer la siguiente reacción (ecuación 1.2):



La energía libre que se pone en juego en esta reacción viene dada por  $\Delta G^0$  (ecuación 1.3 y 1.4) y nos da una idea sobre la estabilidad o no del ion metálico  $M^{n+}$ .

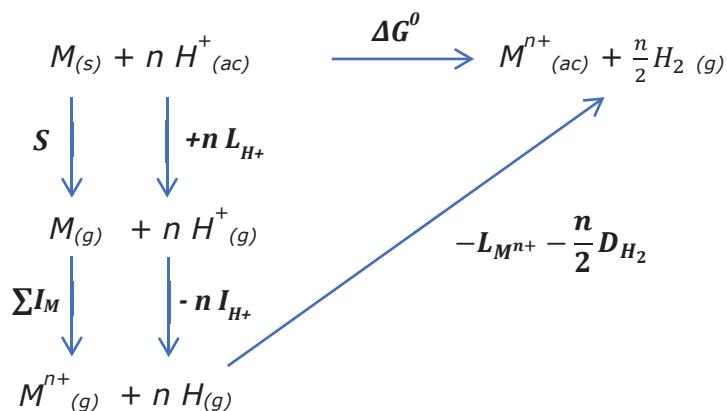
Por otro lado, sabemos que (ecuación 1.3):

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3)$$

y  $T\Delta S$  es un valor difícil de medir, pero, en general,  $\Delta H \gg T\Delta S$ , por lo que podemos escribir (ecuación 1.4), sin incurrir en un error importante, que:

$$\Delta G^\circ \cong \Delta H \quad (1.4)$$

En el esquema 1.1 se ha desarrollado la reacción global en las correspondientes reacciones intermedias:



**Esquema 1.1.** Esquema de las reacciones implicadas en la ecuación 1.2.

Donde  $S$  es el calor de sublimación del metal,  $L$  el calor latente de vaporización,  $I$  el potencial de ionización y  $D$  el calor de disociación.

Pudiéndose deducir (ecuación 1.5) que:

$$\Delta G^\circ = S + \sum I_M + n L_{H+} - n I_{H+} - L_{Mn+} - \frac{n}{2} D_{H2} \quad (1.5)$$

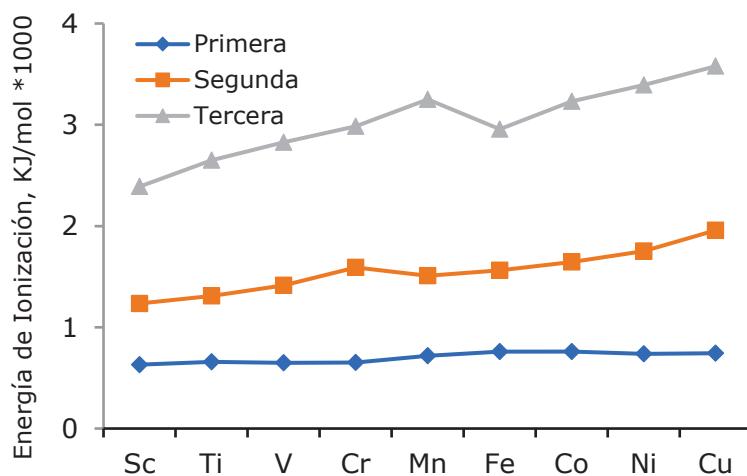
Para el sistema  $H^+/H$ , se conocen los siguientes valores:  $I_{H+} = 13,6$  eV,  $D_{H2} = 4,48$  eV y  $L_{H+} = 11,18$  eV. Teniendo en cuenta estos valores y los correspondientes signos, obtenemos (ecuación 1.6):

$$\Delta G^\circ = S + \sum I_M - L_{Mn+} - 4,66 n \quad (1.6)$$

A partir de esta ecuación es posible tener una idea cualitativa, que no cuantitativa, acerca de la estabilidad de cualquier ion metálico.

A partir de los valores de estabilidad de los distintos iones metálicos se puede establecer si éstos son oxidantes o no, siempre respecto a un sistema de referencia definido previamente, que en nuestro caso ha sido el sistema  $H_2/H^+$ .

Evaluados los resultados, que se obtienen siguiendo el método empírico antes descrito, se puede concluir que los estados de oxidación más comunes en los elementos metálicos de transición son los estados +2 y +3, o ambos. El estado de oxidación +2 tiende a ser más estable en los elementos del final de la serie y el +3 al principio de esta. Esta tendencia se explica, sobre todo, teniendo en cuenta las sucesivas energías de ionización,  $\sum I$ , siendo la tercera de ellas la que aumenta más rápidamente al desplazarse en el periodo, como se refleja en la figura 1.3 y, por tanto, puede en unos casos verse compensada o no, por el resto de los términos energéticos del esquema 1.1, lo que condiciona o no la estabilidad del ion metálico.



**Figura 1.3.** Variación de las energías de ionización primera, segunda y tercera de los elementos del primer periodo de la serie de transición.

El mayor estado de oxidación de un metal de transición es +7, que se da en el caso del manganeso. En la figura 1.4 se recogen los estados de oxidación de los elementos de la primera serie de transición, estando sombreados los estados de oxidación más estables de los elementos.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
		+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
+2	+2	+2		+2	+2	+2	+2	+2
								+1

**Figura 1.4.** Estados de oxidación de los metales de la primera serie de transición.  
Con fondo sombreado se indican los más estables.

### 1.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

Las propiedades magnéticas de los metales y de sus iones dependen directamente del número de electrones desapareados disponibles, que está vinculado con el *Principio de Exclusión de Pauli*.

En términos generales desde la perspectiva de sus propiedades magnéticas, los metales o sus iones pueden ser diamagnéticos o paramagnéticos.

Las *sustancias diamagnéticas* son aquellas que no tienen electrones desapareados, siendo, en consecuencia, el magnetismo de estas sustancias nulo o despreciable. En general, se puede decir que son repelidas ligeramente por un imán o campo magnético.

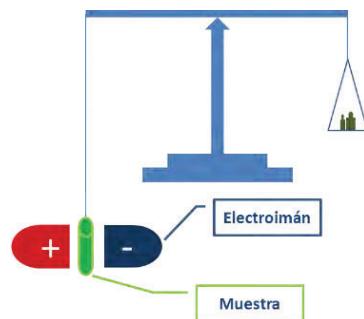
Por el contrario, las sustancias paramagnéticas son aquellas que tienen uno o más electrones desapareados por lo que son atraídas por un imán.

Mediante la balanza de Gouy (figura 1.5) se puede discernir si una muestra es paramagnética o no y en caso afirmativo se puede determinar con bastante precisión el número de electrones desapareados en la sustancia.

La medida experimental del momento magnético se corresponde, con bastante exactitud, con los valores determinados empíricamente mediante la expresión (ecuación 1.7):

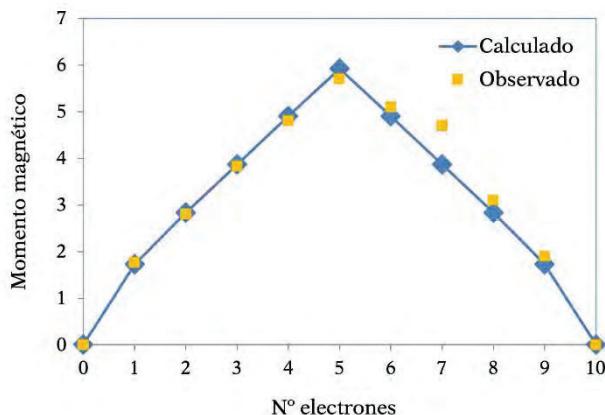
$$\mu = \sqrt{n(n + 2)} \quad (1.7)$$

siendo  $\mu$  el momento magnético expresado en magnetones de Bohr y  $n$  el número de electrones desapareados.



**Figura 1.5.** Balanza de Gouy que permite determinar si una sustancia es paramagnética o diamagnética.

En la figura 1.6 se representan los valores del momento magnético de los elementos de la primera serie de transición.



**Figura 1.6.** Valores del momento magnético calculado y observado para los metales de la primera serie de transición.

## 1.4. LOS LIGANDOS

Las moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo se denominan ligandos o ligantes. Las interacciones entre el ion o átomo metálico central y los ligandos se pueden interpretar desde la perspectiva de las reacciones ácido-base de Lewis y se puede considerar que un ligando es aquella molécula o ion capaz de ceder uno o varios pares de electrones comportándose como una base de Lewis. En consecuencia, los ligandos disponen al menos de un par de electrones de valencia sin compartir. En la tabla 1.2 se recogen algunos de los ligandos más habituales, junto con los pares de electrones que pueden aportar cada uno de ellos y el átomo dador de los mismos.

**Tabla 1.2. Algunos ejemplos de ligandos, número de pares de electrones cedidos y átomo dador**

Ligando	Fórmula	Pares de electrones	Átomo dador
Agua	H <sub>2</sub> O	1	O
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	1	N
Monóxido de carbono	CO	1	C
Ion cloruro	Cl <sup>-</sup>	1	Cl
Ion bromuro	Br <sup>-</sup>	1	Br
Ion cianuro	CN <sup>-</sup>	1	C
Ion nitrito	ONO <sup>-</sup>	1	O
Ion nitro	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	N
Ion oxalato	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	O

Teniendo en cuenta la definición dada anteriormente, existe un gran número de moléculas o iones que pueden actuar como ligandos.

Los ligandos se pueden clasificar según distintos criterios. Uno de los criterios es el número de pares de electrones que ceda o done el ligando; en consecuencia, pueden ser ligandos monodentados, bidentados y polidentados:

### — Ligandos monodentados

Son aquellos ligandos que ocupan una única posición de coordinación del metal, en general, iones monovalentes o moléculas neutras.

*Iones monovalentes:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , etc.*

*Moléculas neutras:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , alcoholes, aminas, fosfinas etc.*

### — Ligandos bidentados

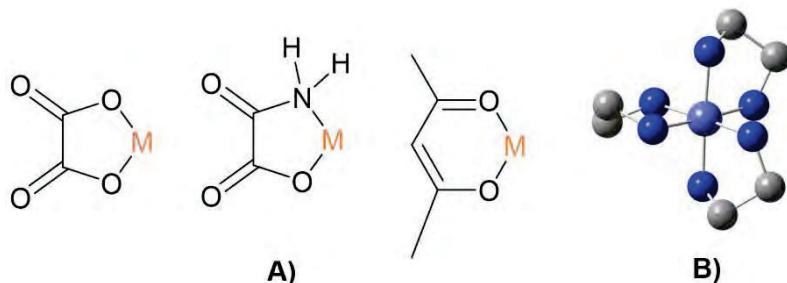
Se trata de aquellos ligandos que comparten dos pares de electrones, ocupando dos posiciones de coordinación del metal; normalmente son iones bivalentes, aunque en algunas ocasiones estos iones pueden ocupar una sola posición de coordinación.

*Iones bivalentes:  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $-O_2C-CO_2^-$  etc.*

### — Ligandos polidentados

Los ligandos polidentados son los que donan varios pares de electrones, pudiendo ser bidentados (comentados en el apartado anterior), tridentados (donan 3 pares), tetrudentados (donan 4 pares), etc. Estos ligandos que contienen varios sitios de unión al ion metálico reciben el nombre de agentes quelantes o ligandos quelantes y pueden dar lugar a la formación de lo que se denomina *quelato*, que significa garra en griego. En los quelatos, el ligando polidentado forma un anillo en el que está incluido el átomo metálico central. Los quelatos más estables son aquellos en los que los anillos tienen cinco o seis miembros, figura 1.7A. En la figura 1.7B se ha representado esquemáticamente el complejo  $[Co(en)_3]^{2+}$ , en el que tres ligandos etilendiamina, que son bidentados, se unen al átomo de Co a través de los pares de electrones libres de los dos grupos amina, formándose tres anillos de cinco miembros. El complejo tiene geometría octaédrica y tiene una carga neta de +2.

En la tabla 1.3 se muestran los ligandos más empleados, clasificados como especies iónicas o no, mientras que en la tabla 1.4 se presentan algunos ligandos quelantes.



**Figura 1.7.** A) Compuestos de coordinación M-quelato, B) Representación esquemática del complejo  $[Co(en)_3]^{2+}$ , en el que se presentan tres ligandos que forman quelatos.

Así, existen ligandos monovalentes, que son monodentados; bivalentes, que pueden ser monodentados o bidentados; ligandos neutros monodentados y, por último, ligandos puente, que, como su nombre indica, actúan de puente entre dos centros metálicos de un compuesto de coordinación, y por tanto, siempre son bidentados. También hay que indicar que algunos de los ligandos recogidos pueden actuar como monodentados o bidentados, aunque en algunos casos se ha recogido sólo el tipo más habitual.

Aunque en la tabla 1.3 se muestra el nombre de los ligandos más frecuentes, existe algún caso especial, como es el de los ligandos ambidentados, que son aquellos que pueden coordinarse al metal a través de átomos diferentes. Por ejemplo, el ion  $NO_2^-$  se puede coordinar o bien por el átomo de oxígeno o bien por el N y en función de la posición por la que se coordina al metal recibe un nombre u otro.

#### LIGANDO AMBIDENTADO

Coordinación a través del O: $-ONO^-$	ligando <b>Nitrito</b>
Coordinación a través del N: $-NO_2^-$	ligando <b>Nitro</b>

Una situación similar ocurre con  $-SCN$ , llamado *S*-tiociano o tiociano cuando se coordina a través del S, y  $-NCS$ , nombrado *N*-tiociano o isotiociano cuando se coordina con el metal a través del N.

**Tabla 1.3. Ligandos más frecuentemente empleados**

Ligando	Nombre	Tipo
<b>Ligandos neutros</b>		
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Acuо	Monodentado
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amino	Monodentado
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenilfosfina	Monodentado
<b>N<sub>2</sub></b>	Dinitrógeno	Monodentado
<b>O<sub>2</sub></b>	Dioxígeno	Monodentado
<b>NO</b>	Nitrosilo	Monodentado
<b>CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub></b>	Etileno	Monodentado
<b>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></b>	Etilendiamina	Bidentado
<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N</b>	Piridina	Monodentado
<b>Ligandos monovalentes</b>		
<b>F<sup>-</sup></b>	Fluoro	Monodentado
<b>Cl<sup>-</sup></b>	Cloro	Monodentado
<b>Br<sup>-</sup></b>	Bromo	Monodentado
<b>I<sup>-</sup></b>	Yodo	Monodentado
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Nitrato	Monodentado
<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></b>	Ciclopentadienilo	Pentadentado
<b>Ligandos bivalentes *</b>		
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	Carbonato	
<b>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	Sulfito	
<b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	Tiosulfato	
<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>4-</sup></b>	EDTA <sup>1</sup>	Hexadentado
<b>Ligandos puente</b>		
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Sulfato	
<b>CO</b>	Carbonilo	
<b>O<sup>2-</sup></b>	Oxo	
<b>OH<sup>-</sup></b>	Hidroxo	
<b>NH<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Amido	
<b>CN<sup>-</sup></b>	Ciano	
<b>SCN<sup>-**</sup></b>	Tiociano	
<b>NO<sub>2</sub><sup>-**</sup></b>	Nitro	

\* En general, son bidentados, aunque en algunas ocasiones estos iones pueden ocupar una sola posición de coordinación, comportándose como ligandos bivalentes monodentados.

\*\* Ligando ambидентado.

<sup>1</sup> EDTA: etilendiamintetraacetato, cuya fórmula es: (—OOC-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N)(CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.