



TEMA: 48

ELEMENTOS DE TRANSICION.
CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LOS MÁS
IMPORTANTES.
COMPUESTOS DE COORDINACION.
TEORIAS SOBRE SU FORMACION.



- 1.- Introducción
- 2.- Estructura electrónica
- 3.- Propiedades físicas
 - 3.1.- Estados de oxidación
 - 3.2.- Radios atómicos
 - 3.3.- Potenciales de reducción
 - 3.4 Color y magnetismo
- 4.- Obtención y propiedades químicas
- 5.- Compuestos de coordinación
 - 5.1.- Definición e importancia
 - 5.2.- Teoría de la coordinación de Werner
 - 5.3.- Nomenclatura
 - 5.4.- Aspectos termodinámicos
 - 5.5.- Enlace en los compuestos de coordinación:
 - 5.5.1. Teoría del Enlace de Valencia (T.E.V.)
 - 5.5.2. Teoría electrostática del campo cristalino (T.E.C.C.)





1.- INTRODUCCIÓN

Los elementos de transición son aquellos que poseen orbitales **d** o **f** de valencia incompletos.

Son metales, en su mayor parte con puntos de fusión y ebullición altos y entalpías de vaporización elevadas, siendo alguno de ellos como el W metales refractarios. Los elementos excepcionales en este respecto son los del grupo 12: Zn, Cd y Hg, cuyos puntos de fusión son relativamente bajos y son moderadamente volátiles. Virtualmente, todos los metales de transición son buenos conductores del calor y la electricidad, destacando en este aspecto los elementos de grupo 11

Se caracterizan también porque forman aleaciones entre si y con otros elementos, presentan valencia variable, sus iones y compuestos están coloreados en alguno o en todos sus estados de oxidación, y debido a que tienen las capas de valencia parcialmente llenas forman algunos compuestos paramagnéticos.

Entre ellos encontramos el metal más utilizado en la construcción, el Fe, muchos elementos necesarios para los seres vivos como Zn, Cu, Fe, Co o Ni.

Los elementos del Cerio (Z=58) al Lutecio (Z=71) y del Torio (Z=90) al Laurencio (Z=103) constituyen los denominados elementos de transición interna o tierras raras, también serie de lantánidos o actínidos, en ellos los átomos están llenando capas **f**. Centraremos nuestra atención en los elementos de transición que llenan capas **d**, aunque comentaremos brevemente la química de las tierras raras.

2.- ESTRUCTURA ELECTRONICA

El grupo de transición propiamente dicho incluye únicamente los elementos que presentan capas **d** parcialmente llenas, es decir los diez grupos desde el 3 al 12, según la tabla aceptada por la IUPAC. Consta de tres periodos completos, correspondientes al 4, 5 y 6, mientras los últimos elementos corresponden al periodo 7, en construcción.

Así el elemento Sc (Z=21), con la configuración electrónica externa $4s^23d^1$, es el miembro más ligero. Los ocho elementos que se indican a continuación: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, tienen capas 3d parcialmente llenas en el estado fundamental del átomo libre. Este grupo se conoce como *1ª serie de transición*. En el Cromo hay un salto de un electrón **s** a un orbital **d**, con lo que tiene una estructura electrónica $4s^13d^5$, más estable energéticamente al tener todos los electrones desapareados, lo mismo ocurre con el Cu, con una configuración $4s^13d^{10}$, donde el nuevo se disminuye la energía si el electrón aparece en **d** en vez de en **s**.

Esta situación no se vuelve a presentar hasta que llegamos al Y (Z=39), cuya configuración electrónica es $5s^24d^1$. Los siguientes elementos: Zr, Nb, Mo, Tc, Rh,



Ru, Pd y Ag, tienen todas las capas 4d parcialmente llenas. Este grupo constituye la 2ª serie de transición.

Sigue a continuación una serie de elementos que presenta capas **d** llenas, hasta que llegamos de nuevo al La ($6s^2 5d^1$). Si sucediera como en los casos anteriores, debería venir ahora una serie de 9 elementos, sin embargo no ocurre así, la capa **f** se hace ahora ligeramente más estable que la capa 5d, y en los catorce siguientes elementos entran los electrones a la capa 4f desde el Ce ($6s^2 4f^2$) hasta llegar al Lu ($4f^{14} 5d^1 6s^2$). Curiosamente tanto La como Lu presentan una configuración electrónica en sus capas más externas $5d^1 6s^2$, razón por la que presentan una química muy semejante. Todos los elementos situados entre estos dos presentan una química muy similar e intermedia entre el La y el Lu, y se les denomina lantánidos. Esto se debe a que la capa 4f cuando empieza a llenarse está muy estabilizada y no actúa como capa de valencia. P.ej., todos los elementos lantánidos presentan un único estado de oxidación +3.

Para fines prácticos, la 3ª serie de transición comienza con el Hf, que tiene la configuración electrónica $6s^2 5d^2$, e incluye a los elementos Ta, W, Re, Os, Ir, Pt y Au. Posteriormente viene el Hg, y se llega, después de algunos elementos con capas **d** llenas al Ac ($7s^2 6d^1$).

Al contrario de lo que ocurría con el La, en donde los orbitales 4f se convertían en los más estables, en este caso no existe una clara diferenciación entre 5f y 6d, con lo que la configuración de los siguientes elementos (del Th al Lr) no está claramente definida (podría haber electrones en cualquiera de los dos orbitales). Dado que cuando se hayan añadido 4-5 electrones la capa 5f es la que más estabiliza y dado que a partir del Am los electrones presentan una química similar, se denomina a estos compuestos actínidos.

En los elementos del bloque d, las capas parcialmente llenas son 3d, 4d o 5d. Estos orbitales se proyectan hasta la periferia de los átomos e iones de manera que los electrones que los ocupan están fuertemente influidos por el medio ambiente que rodea al ion a su vez son capaces de influir sobre los alrededores de forma significativa. En consecuencia, muchas de las propiedades de los elementos son debidas al número y distribución de electrones.

En notable contraste con este comportamiento, los electrones 4f de los lantánidos están profundamente sumergidos en los átomos y en el ion, los electrones que los ocupan están muy protegidos del exterior por las capas superiores 5s y 5p y tienen muy poca importancia química. Esta es la razón por la que la química de los lantánidos es tan similar.

El comportamiento de los elementos actínidos es intermedio entre los dos tipos que se acaban de describir, porque los orbitales 5f no están bien protegidos como los 4f, pero tampoco se encuentran expuestos como los orbitales d.



3.- PROPIEDADES FÍSICAS

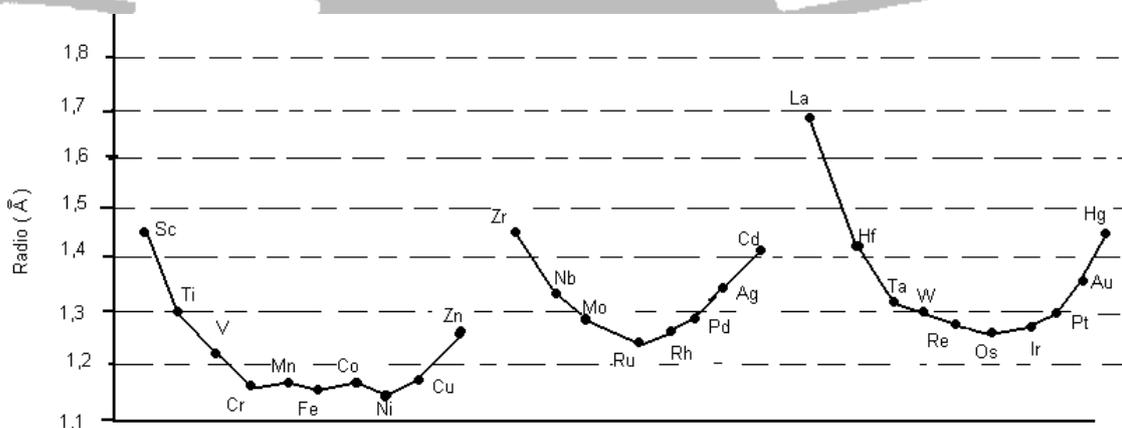
3.1. Estados de oxidación

Los elementos de transición presentan un gran número de estados de oxidación, y resulta bastante difícil predecir los posibles estados de oxidación de un elemento. Aun así existen algunas regularidades y tendencias que se pueden observar.

Los estados de oxidación máximos que se encuentran en las familias del escandio, titanio, vanadio, cromo y manganeso corresponden a la pérdida o a la participación en el enlace de todos los electrones que tienen en exceso, en relación con la configuración de gas inerte. Sin embargo, en los elementos de transición con más de 5 electrones son raros los estados de oxidación superiores de +2 o +3.

Otra generalización útil es que, entre los miembros de cualquier familia, los estados de oxidación superiores llegan a ser relativamente, más importantes a medida que aumenta el número atómico. La química del titanio, por ejemplo, implica los estados +2, +3 y +4, pero la química del zirconio y el hafnio es prácticamente del estado +4. En resumen: los estados de oxidación más típicos son +2, +3, +4, y +7. En los estados de oxidación altos, la especie es fuertemente oxidante y solo puede existir en solución acuosa por razones de carácter cinético.

3.2. Radios atómicos



Como podíamos esperar, la tendencia generalizada es a disminuir el radio a medida que nos desplazamos de izquierda a derecha, a aumentar según bajamos en el grupo. Estas dos tendencias se explican fácilmente si tenemos en cuenta los siguientes aspectos:

- A medida que nos desplazamos hacia la derecha, aumenta la carga del núcleo, y por lo tanto la fuerza con la que atrae los electrones, dado que el efecto de apantallamiento entre los electrones de un mismo grupo es pequeño. Por tanto la tendencia general es a



disminuir el radio. Sin embargo, si observamos el gráfico, a partir de la mitad del periodo el radio atómico aumenta. Este efecto podría estar originado por la repulsión entre los electrones que se produce al pasar de estar desapareados (los 5 primeros elementos) a estar apareados. También vemos que entre el La y el Hf se produce la entrada de 14 elementos (lantánidos), lo cual tiene como consecuencia un número atómico mucho mayor y una contracción (contracción lantanida) en el radio.

- A medida que bajamos en un grupo, se produce un aumento de la carga del núcleo, sin embargo, los electrones entran a ocupar niveles superiores, lo cual significa que cada vez “sienten” menos el núcleo por el efecto apantallante cada vez más efectivo.

Por último es importante señalar que a medida que aumenta el estado de oxidación disminuye el radio, en este caso iónico. P.ej.:

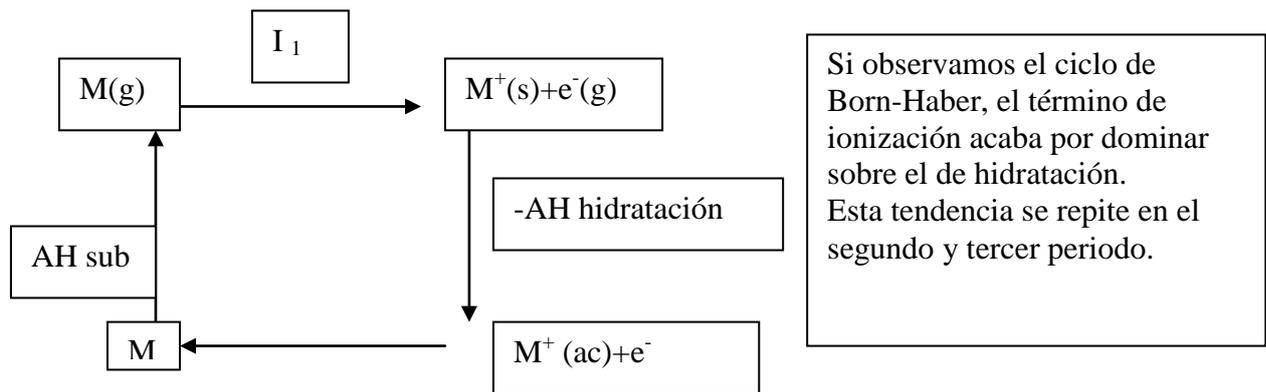
Radio (Å)	Mn	Fe	Co
M	1.17	1.16	1.16
M ²⁺	0.82	0.76	0.72
M ³⁺	0.62	0.63	0.56

3.3. Potenciales de reducción

El examen de los potenciales de electrodo estándar dados en la tabla siguiente, muestra que todos los metales de la 1ª serie de transición (a excepción de cobre) deben ser oxidados por H⁺ 1M. Aunque estos metales de transición son buenos agentes de reducción, no son tan fuertes como los metales alcalinos o alcalino-térreos. Aunque termodinámicamente esta reacción debe tener lugar, algunos metales de transición son capaces de formar una capa fina de óxido (capa de pasivación) que los protege e impide que la oxidación tenga lugar, p.ej.: Cr, Ni, Cu.....

ϵ^0 (volts)	Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M ²⁺ + 2e ⁻ ↔ M	-	-1.6	-1.2	-9.1	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	0.34	-0.76
M ³⁺ + 3e ⁻ ↔ M	-2.1	-1.2	-0.85	-0.74	-0.28	-0.04	0.4	-	-	-

La tendencia que se observa es a que los potenciales de reducción sean cada vez más pequeños (menos negativos). Este hecho se explica debido a que según nos desplazamos hacia la derecha, la energía de hidratación de los iones aumenta (cuanto más pequeño sea el ion, más grande es esta entalpía) pero de forma muy lenta, mientras que las energías de ionización sí que alcanzan valores muy importantes. Así pues, cuando llegamos al Cu, pasamos de tener potenciales negativos a tener potenciales positivos.



La importancia de este hecho estriba en que según nos desplazamos en la tabla hacia la derecha nos encontramos con un grupo de metales que son difícilmente oxidables, hasta el extremo de que alguno de ellos los encontramos en la naturaleza en el estado más elemental, p.ej.: oro, plata, platino, paladio, osmio y para oxidarlos se necesita un agente tremendamente oxidante como el agua regia (mezcla 3:1 de ácido nítrico acuoso y ácido clorhídrico acuoso).

Por su parte el carácter reductor de los lantánidos se manifiesta en una propiedad y es que finamente divididos arden en el aire. Esta propiedad ha hecho que sus mezclas se utilicen como piedra de mechero

Podemos indicar también aquí que el carácter ácido o básico de los óxidos de los metales de transición es variable, aumentando la acidez al desplazarnos de izquierda a derecha en un periodo, y también a medida que aumenta el estado de oxidación del metal. Pej.: CrO básico, Cr₂O₃ anfótero, CrO₃ ácido.

3.4 Color y magnetismo

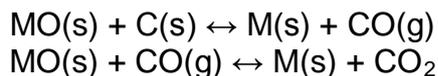
Entre las subcapas **d** se producen una gran cantidad de transiciones electrónicas, las cuales son responsables del color de los compuestos de coordinación de metales de transición sólidos y de sus disoluciones. Esto es debido a que la energía de tales transiciones entra dentro del espectro visible y por tanto es observado por el ojo humano como color. El color del compuesto depende no solo del elemento de transición involucrado sino también del ligando, así en el cobalto podemos observar desde coloraciones de un azul característico que le ha dado nombre (azul cobalto) hasta malvas, rosas, marrones o naranjas.

También dado que estos elementos presentan electrones desapareados en sus capas **d** semillenas presentarán paramagnetismo (alineación de los momentos magnéticos en presencia de un campo magnético). Además el Fe, Co y Ni presentan una propiedad especial, el ferromagnetismo, la propiedad de convertirse en imanes permanentes.



4.- OBTENCION Y PROPIEDADES QUÍMICAS

La gran mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza formando diversos óxidos (a excepción de los metales nobles oro y plata). La metalurgia estaría referida al estudio de los metales, mientras la metalurgia extractiva a la obtención de los mismos a partir de sus menas. Su obtención se realiza básicamente siguiendo el siguiente proceso:



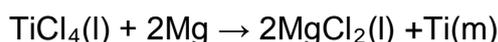
En el caso de que el metal se encuentre formando compuestos con el azufre, lo que se suele hacer es oxidarlo para después realizar una reducción como la indicada anteriormente:



En estos casos, como en el titanio, es más aconsejable seguir otro proceso partiendo de sus compuestos halogenados:



El tetracloruro de titanio es un compuesto líquido en c.n. (la mayoría de metales de radios atómicos pequeños forman compuestos discretos con los haluros en lugar de redes iónicas tridimensionales). Dada su tremenda reactividad se debe tratar en atmósfera inerte. En dichas condiciones es destilado para ser purificado, y posteriormente se reduce con un metal alcalino a altas temperaturas:



4.1 Primera línea de transición

Escandio

Metal más abundante que otros más conocidos, la mayor parte del cual se obtiene de menas de uranio. Tiene pocas aplicaciones

Titanio

Metal bastante abundante, apreciado por su baja densidad y gran resistencia a la corrosión, por lo que es utilizado para la industria aeroespacial y en la industria química.



Vanadio

Elemento relativamente abundante, habitualmente se alea con el Fe para producir aceros, a los que confiere gran fortaleza y resistencia. El V_2O_5 es el óxido más conocido, utilizado como catalizador en la fabricación de ácido sulfúrico

Cromo

Aunque muy poco abundante, es de gran importancia para la industria. Es muy resistente a la corrosión por lo que con él se acostumbra a bañar otros metales.

Presenta gran variedad de estados de oxidación. Con el primer estado de oxidación. Cr^{+2} , aparece en óxido cromoso, negro, que al hidratarse forma el hidróxido cromoso o hidróxido de cromo (II), $Cr(OH)_2$ de carácter básico. Con el estado de oxidación $+3$, Cr^{+3} , aparece en el trióxido de dicromo, Cr_2O_3 , verde, cuyo hidrato, hidróxido crómico o hidróxido de cromo (III), $Cr(OH)_3$, presenta carácter anfótero. Con el estado de oxidación $+6$, aparece en el trióxido de cromo, CrO_3 , rojo oscuro, cuyos hidratos son: el ácido crómico H_2CrO_4 , ácido débil y el ácido dicrómico, $H_2Cr_2O_7$, ácido fuerte. El estado de oxidación más estable que presenta el Cromo es $+3$. El ión dicromato es muy utilizado como oxidante.

Manganeso

Metal bastante abundante, su mineral más común es la pirolusita MnO_2 . Tiene su aplicación más importante en la fabricación del acero, al cual confiere una mayor dureza.

El manganeso es el elemento de transición $3d$ que presenta más estados de oxidación. En condiciones ordinarias el estado más estable es el $+2$, sin embargo el permanganato potásico, en el cual el manganeso está en estado $+7$, es también estable y se trata de un agente oxidante muy fuerte y muy utilizado en el laboratorio y en la industria.

Hierro, Cobalto y Níquel

La producción mundial del hierro supera los 500 millones de Tm al año, y está distribuido por toda la corteza terrestre. La principal aplicación del hierro es la producción de acero. Se obtiene a partir de sus óxidos o carbonatos en procesos metalúrgicos realizados en altos hornos, donde se obtiene el metal con reductores orgánicos.

El cobalto se utiliza comúnmente para aleaciones con otros metales, al igual que el níquel. El cobalto, debido a su ferromagnetismo se utiliza también para la fabricación de imanes ligeros.



Para el hierro el estado de oxidación más estable es el +3 mientras que para níquel y cobalto es +2. Estos metales son capaces de liberar H_2 en disoluciones ácidas, y oxidarse

Cobre, plata y oro

Han sido durante siglos los metales preferidos para acuñar monedas por ser duraderos y resistentes a la corrosión, son metales de difícil oxidación. Son empleados también en joyería, son muy maleables y resistentes a la corrosión del aire. Sólo pueden ser oxidados con agua regia (ácidos nítrico y sulfúrico). El cobre es esencial para la vida.

Zinc, cadmio y mercurio

Tienen subcapas llenas (s y d). Presentan puntos de fusión bajos, posiblemente por un enlace débil donde solo participan los electrones s. Así, el mercurio es el único metal líquido a temperatura ambiente.

El zinc se utiliza para galvanizar al hierro, al aplicarse como capa lo protege. También se alea con el cobre para formar latón y se utiliza en la fabricación de pilas secas. El cadmio también puede actuar de protector en actividades nucleares, y participar en aleaciones con hierro o cobre. El mercurio utilizado en termómetros tiende a desaparecer, pero permanece en equipos industriales, y se utiliza también en lámparas de neón. Ambos cadmio y mercurio son extremadamente tóxicos para los seres vivos.

Lantánidos

Aunque poco conocidos, algunos son más abundantes que el plomo o el yodo. Se utilizan en ordenadores, imanes. Son difíciles de extraer y de purificar, dado lo parecido de su química.

5.-COMPUESTOS DE COORDINACION

5.1. Definición e importancia

Un compuesto de coordinación es aquel que contiene un átomo o ion central rodeado de un grupo de iones (aniones o cationes) o moléculas neutras a los que se les denomina ligandos y que constituyen la esfera de coordinación del ion central. Su carga total será la suma de la carga del ion central más las de los ligandos. El número de ligandos que rodea al ion central recibe el nombre de índice de coordinación.

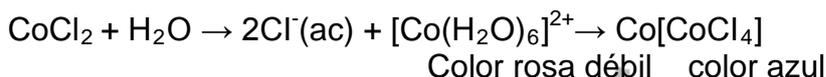
La importancia de estos compuestos es enorme en la vida diaria, por ejemplo el plástico, tan útil en nuestros días, no se pudo obtener hasta 1963 cuando Ziegler y Natta consiguieron polimerizar etileno a bajas presiones y temperaturas usando



como catalizador un compuesto de coordinación de Al y Ti. Otro ejemplo es la hemoglobina de la sangre consistente en un complejo de Fe^{2+} . También la clorofila, gracias a la cual se realiza la fotosíntesis, es un complejo de Mg^{2+} .

Una experiencia sencilla que ilustra la existencia de compuestos de coordinación es la de la tinta invisible:

Si diluimos CoCl_2 en agua



Si escribimos con esta tinta no se ve. Si calentamos la hoja de papel que aparece lo escrito en azul debido a la deshidratación del cobalto.

5.2. Teoría de la coordinación de Werner

Los compuestos de coordinación mas antiguos que se conocen son el azul de prusia, que es un cianuro complejo y el $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Este último fue estudiado por Tassaert en 1798 comprobando que el color del complejo variaba según el número de moléculas de amoniaco presentes en el mismo:

Complejo	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	
color	Amarillo	Púrpura	Verde	Violeta	Rojo

También comprobó Tassaert que si disolvía estos compuestos en agua y añadía plata para precipitar los cloruros en el primer caso precipitaban tres cloruros, dos en el segundo, uno en el tercero y ninguno en los últimos. Sin embargo no supo dar explicación a este hecho.

El conocimiento real de estos compuestos no llegaría hasta la publicación de los estudios de Alfred Werner. La teoría de la coordinación de Werner proporciono unos principios que orientaron a la química inorgánica y ayudaron a aclarar el concepto de valencia. Los puntos en que se basa esta teoría son:

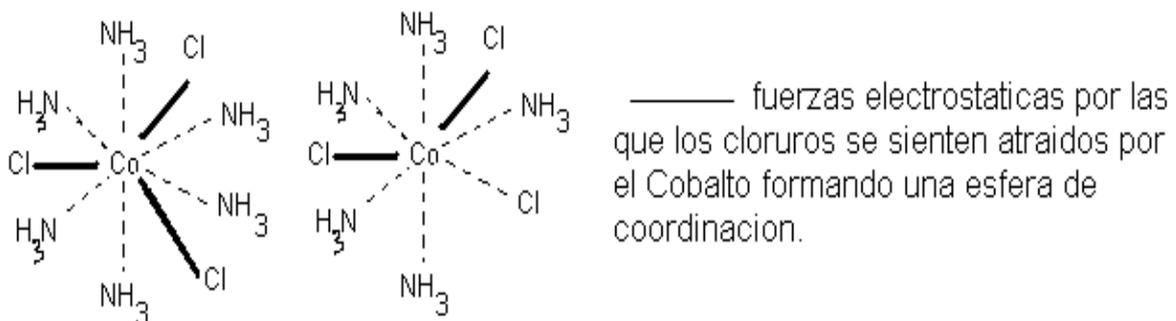
- Existen dos tipos de valencia, la primaria, principal o ionizable, que corresponde al estado de oxidación, y la secundaria o no ionizable, que corresponde al índice de coordinación.
- Cada metal posee un numero fijo de valencias secundarias, p.ej.
 Co [i.c.4, i.c. 6]



c) Las valencias principales se satisfacen mediante iones negativos, mientras que las secundarias se pueden satisfacer mediante aniones, cationes o moléculas neutras.

d) Las valencias secundarias están dirigidas en el espacio alrededor del ion metálico formando la esfera de coordinación, p.ej. $\text{Co i.c.6} \rightarrow$ las seis valencias irán dirigidas hacia los vértices de un octaedro.

Según Werner el compuesto $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$ tendría la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}3\text{Cl}^-$, lo cual explica el hecho de que precipitan tres cloruros según la experiencia de Tassaert.



En los siguientes compuestos, al haber un amoníaco menos, su hueco será ocupado por un cloruro y por eso solo se precipitaban dos: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Mediante esta teoría se demostraron la existencia, propiedades y estereoquímica de los compuestos de coordinación.

Los compuestos de coordinación forman un sistema ácido-base, en ellos el átomo central lo constituyen los elementos de transición con orbitales d libres, vacantes y estables, (ácidos de Lewis), mientras los ligandos son moléculas o iones con posibilidad de unión al átomo central mediante pares de electrones libres, (bases de Lewis).

5.3. Nomenclatura y formación.

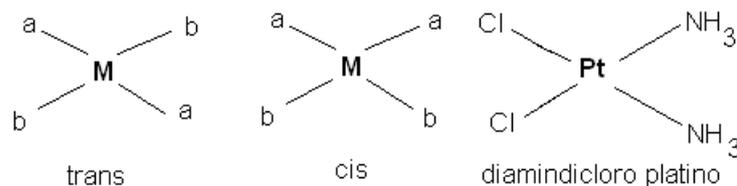
Podemos enumerar unas reglas básicas para nombrar y formular estos compuestos:

1. Para formular se escribe entre corchetes primero el símbolo del ion central, seguido de los ligandos aniónicos, cationicos y neutros, y dentro de cada tipo de orden alfabético.

2. Para nombrar se indican primero los nombres de los ligandos ordenados alfabéticamente, independientemente de que sean aniónicos, cationicos o neutros, y finalmente el nombre del ion central.

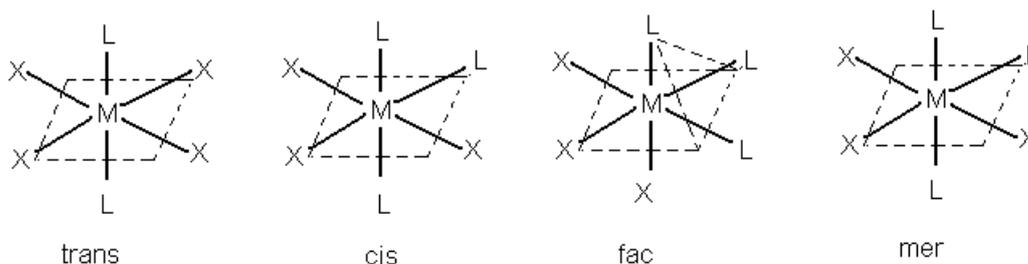


- Un número romano entre paréntesis al lado del nombre del ion central indica el estado de oxidación del mismo. Si el complejo es un anión el nombre del ion metálico acaba en -ato.
- El número de los ligandos presentes iguales se indica mediante un prefijo di(2), tri(3), tetra(4) si se trata de ligandos sencillos, o bis, tris, tetraquis, si son ligandos complicados.
- Los ligandos en ocasiones pueden unirse al ion central por más de un punto. Podemos tener por tanto ligandos monodentados, bidentados o polidentados. Si existen pues varios puntos de unión, habrá que especificar por cual se produce el enlace. P.ej. SCN^- podrá unirse por el nitrógeno y formando un tiocianato $\text{M}(\text{SCN})$. Vemos que en este caso nos han aparecido dos isómeros (isómeros de enlace). Cuando el ligando se una al ion central por más de un punto se denominará ligando quelado y el compuesto de coordinación que se origine se denominará compuesto quelato.
- Además de la isomería de enlace puede darse también isomería geométrica debido a la diferente disposición relativa de los ligandos en torno al ion central. Se conocen complejos con índices de coordinación desde 2 hasta 9, pero la mayoría de ellos presentan coordinación doble, cuádruple y séxtuple. Así para un índice de coordinación 4 nos encontramos dos tipos de geometrías: tetraédrica y cuadrado plana. Dentro de esta última distinguimos los isómeros cis y trans



Ejemplo: Tetramindiclorocobalto

Para un índice de coordinación 6 tenemos complejos con una geometría octaédrica pudiéndose encontrar isómeros trans, cis, mer y fac.



- Para nombrar los ligandos más comunes la denominación es:

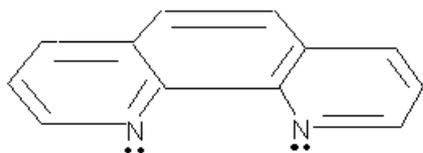
Tema 48: Elementos de transición



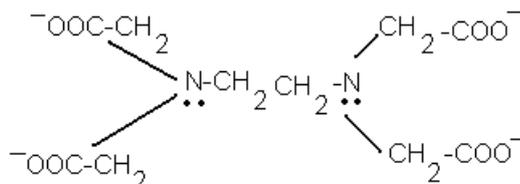
F- fluoro; Cl- cloro; Br- bromo; I- yodo;
 OH- hidroxilo; HS- mercapto; CN- ciano;
 NH₂CH₂-CH₂NH₂ etilendiamina (en)

Ejemplos:

1,10 –fenantrolina (fen)



etilendiamintetraacetato (EDTA)



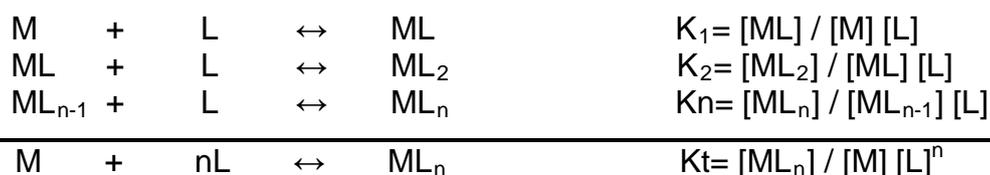
$K_3[Fe(CN)_6]$ → hexacianoferrato (III) de potasio

$[CrCl_3(NH_3)_3]$ → triamintriclorocromo (III)

$[CoCl_2(en)_2]SO_4$ → sulfato de diclorobis-etilendiaminacobalto (III)

5.4. Estabilidad de los compuestos de coordinación

La estabilidad de un complejo se puede expresar por la constante de equilibrio en disolución.



$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

La tendencia del átomo central a incorporar un ligando determinado decrece al aumentar el n° de ligandos existentes en el complejo. Esta disminución hay que atribuirlo a la disminución de entropía, lo que representa aumento de orden, o disminución de libertad de las partículas que lo constituyen el conjunto del sistema. Un fenómeno interesante es el del efecto quelato. P.ej. en la formación de un complejo con “en” cada molécula desplaza dos moléculas de agua en el complejo acuoso, lo que representa un aumento de moléculas libres y por tanto de entropía.

La estabilidad de un compuesto se pone de manifiesto en su reactividad. Esta dependerá además de la temperatura y los catalizadores, de la clase de átomo central, de la naturaleza del ligando sustituido, de la naturaleza del ligando

Tema 48: Elementos de transición



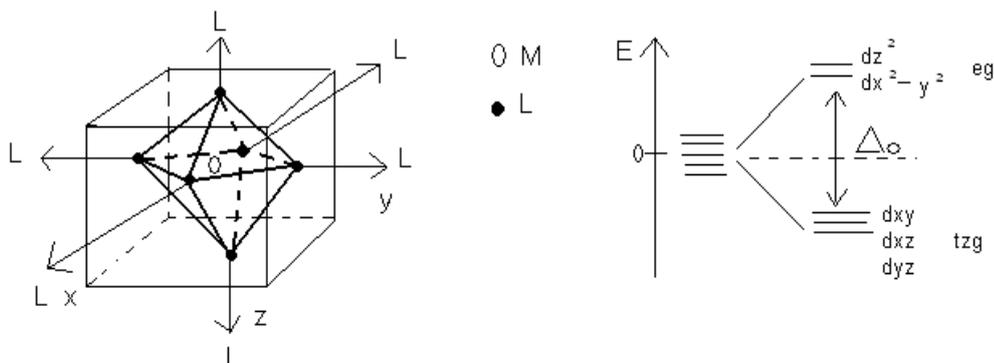
sustituyente, de la naturaleza del disolvente y de la presencia de otros iones en disolución.

Los iones pequeños, fuertemente cargados, son los que forman complejos más estables y reaccionan más lentamente. También la estabilidad es en general superior cuando se pasa del estado de oxidación +2 a +3.

Así pues electrostáticamente, para evitar las repulsiones se puede obligar al apareamiento de electrones que antes hemos visto.

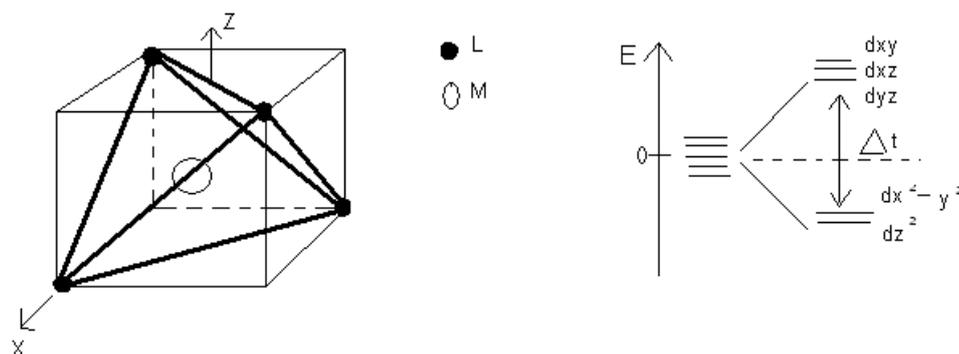
Si tenemos el complejo octaédrico $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 Ti: $[\text{Ar}]4s^23d^2$ Ti^{3+} : $[\text{Ar}]3d^14s^0$

Si el átomo metálico está libre el electrón puede estar en cualquiera de los orbitales 3d pues son equivalentes. Pero si añadimos las seis moléculas de agua:



Hay 5 tipos de orbitales d: d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , que se desdoblarán energéticamente. Los d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} serán más estables al no estar situados en el mismo eje de llegada del ligando, al contrario de lo que sucede con los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. El electrón que tengo se situará en el orbital más alejado de los ligandos que van a entrar. A la diferencia energética que se establece entre los orbitales Δ se la conoce como desdoblamiento del campo energético. Si Δ es muy grande los electrones tenderán a quedarse abajo y por tanto habrá que aparear. Si es pequeña los electrones pueden subir y no es necesario aparear. (Bajo Spin, Alto Spin)

Si el complejo fuera tetraédrico:



Tema 48: Elementos de transición



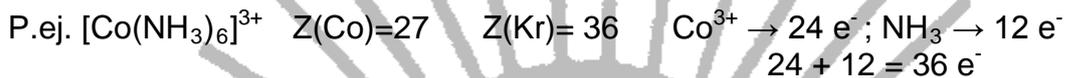
5.5. Enlace en los compuestos de coordinación

Con la teoría de Werner explicábamos la existencia, propiedades y estereoquímica de los compuestos de coordinación. Pero esta teoría es incapaz de explicar el enlace en este tipo de compuestos.

5.5.1. Teoría del Enlace de Valencia (T.E.V.)

Desarrollada por Linus Pauling, contempla las uniones metal-ligando como enlaces covalentes dativos donde el ligando da pares de electrones al ion metálico.

Se considera que todos los elementos tienden a alcanzar la configuración de gas noble, pues es la más estable. Por tanto, un ion metálico tenderá a rodearse de un nº de ligandos suficiente como para que su configuración electrónica sea la del gas noble que le sigue en el Sistema que le sigue en el Sistema Periódico.



Según esta teoría el compuesto se forma por solapación del orbital del ligando con un par de electrones con un orbital híbrido del ion metálico. Vamos a ver que ocurre con un complejo de Fe^{2+} : $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. En la 1ª serie de transición tenemos orbitales 3d parcialmente llenos y orbitales 4d vacíos.

Fe^{2+} : $[\text{Ar}]3d^6$. Le faltan 12 electrones para alcanzar la configuración del gas noble Kr. Estos los tomara al unirse a 6: NH_3 .



Tenemos un complejo de orbital externo, pues hemos tomado los orbitales mas externos 4s, 4p y 4d formando los orbitales híbridos $ns np^3 nd^2$ vacíos que se solapan con los de 6 moléculas de NH_3 que aportan cada una dos electrones. El compuesto resultante es paramagnético.

Podríamos también obtener el complejo orbital interno:





Donde formamos 6 orbitales híbridos $(n-1)d^2 ns np^3$. El compuesto resultante sería diamagnético.

La realidad nos demuestra que el compuesto es paramagnético, pero el mismo complejo con CN^- es diamagnético.

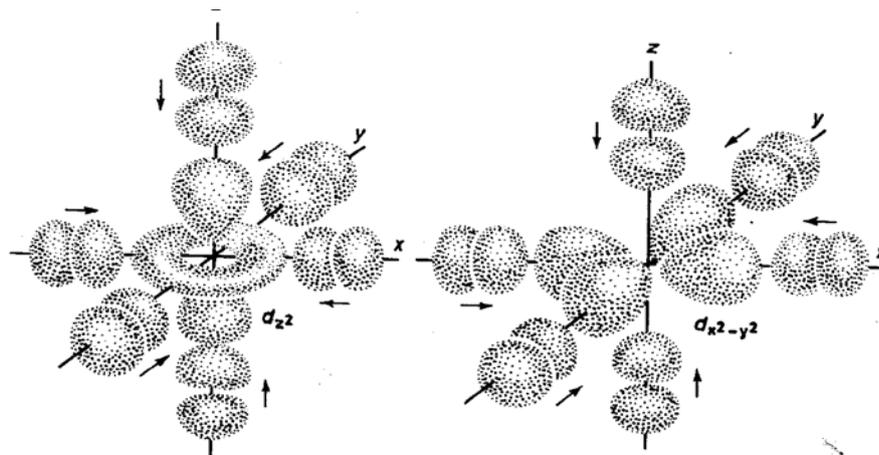
El hecho de que se apareen los electrones en el interior y el hecho de que los compuestos presenten cambios de color no puede ser explicado mediante esta teoría. A ello responderemos mediante la teoría del campo cristalino.

5.5.3. Teoría del campo cristalino

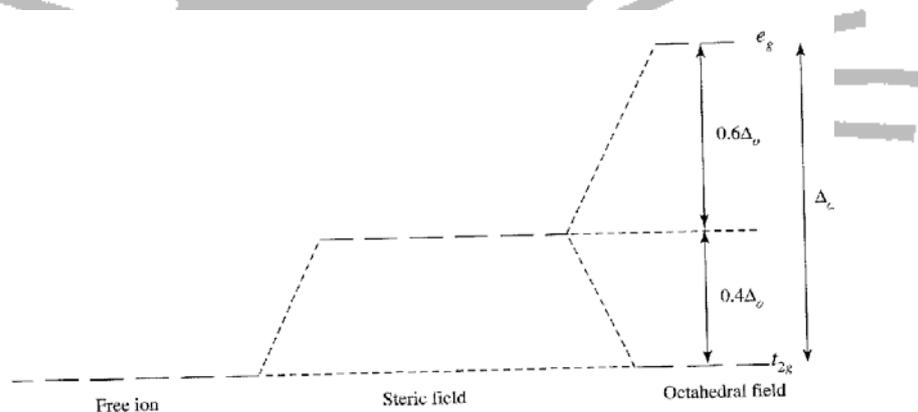
Los complejos de los elementos de transición están formados por un átomo o ion central rodeado por un número indefinido de grupos enlazados con ellos, cuyas nubes de carga ejercen una marcada influencia sobre la configuración electrónica del metal. Estos grupos enlazados al metal se les llaman *ligandos* y su interacción con el átomo central es el objeto de la llamada *Teoría del Campo de los Ligandos*. Surgió esta teoría al investigar cómo los niveles energéticos de los iones de los cristales resultan afectados por el medio iónico que rodea a cada uno de ellos, surgiendo la *teoría del campo cristalino*. Veamos como ejemplo, el ion de Ti^{+3} en el retículo del Ti_2O_3 , a la luz de la teoría del campo cristalino.

El ion Ti^{+3} ocupa los huecos octaédricos en un empaquetamiento compacto de iones O^- . La configuración electrónica del ion Ti^{+3} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$. Salvo el último electrón $3d^1$ las capas electrónicas están llenas y poseen simetría esférica. En cuanto al electrón $3d^1$ puede considerarse que ocupa uno de los cinco orbitales d , que son: d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$.

Pero, ¿cuál de ellos es el más verosímil que sea el ocupado? En el caso de un ion aislado no existe preferencia alguna ya que los cinco poseen la misma energía (degenerados). En un cristal, sin embargo se produce la interacción con los iones vecinos y, por ello, la respuesta depende de la posición de estos últimos. Si suponemos al ion Ti^{+3} en el origen de un sistema de coordenadas, en el caso de una coordinación octaédrica habrá un ligando O^- en cada una de las seis direcciones de los ejes y a la misma distancia del origen. Si suponemos que los seis ligandos se acercan uniformemente al ion metálico central ¿qué efecto ejercerá el conjunto sobre el electrón $3d^1$?, o bien ¿cuál de los cinco orbitales $3d$ tenderá a ser preferentemente ocupado por dicho electrón? Dos de esos orbitales, los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ significan una elevada densidad electrónica en las direcciones de los ejes, mientras que los otros tres orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , indican que la mayor densidad electrónica se dispone en las bisectrices de los ángulos rectos de los ejes.



Se ve claramente que si el electrón $3d$ ocupase uno de los orbitales dirigidos en los ejes, se produciría una fuerte repulsión eléctrica entre él y la nube negativa del ligando. Esta repulsión sería menor si el electrón $3d$ estuviese en uno de los orbitales de las bisectrices, que no tienen la dirección de los ligandos, d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} . El conjunto de los orbitales d se divide en dos subconjuntos, uno de mayor energía **eg** de gran densidad electrónica según los ejes y otro de energía inferior, **t_{2g}**, cuya mayor densidad electrónica está fuera de los ejes. Así pues la configuración de menor energía para el Ti^{+3} corresponde al caso en que el electrón $3d$ ocupe uno de los orbitales **t_{2g}**.



El cálculo de la diferencia de energía entre los dos subgrupos de orbitales d encierra gran dificultad, con lo que suele ser hallado con técnicas de espectroscopía.

Resumiendo: cuando los ligandos se reúnen con un ion central de un elemento de transición, los orbitales d resultan afectados de distinta manera. Aquellos cuyas direcciones se aparten de los ligandos sólo son ligeramente afectados pero los orbitales que estén en las direcciones de los ligandos, se funden con los orbitales atómicos de éstos y forman orbitales moleculares que mantienen unido el complejo.



Compuestos de importancia biológica

El hierro

El hierro es uno de los metales de transición con mayor importancia biológica, siendo vital tanto para animales como plantas. El hierro se encuentra en la proteína formando compuestos de coordinación. Las proteínas que contienen hierro presentan básicamente dos funciones:

- Transporte y almacenaje de oxígeno
- Transferencia de electrones

Algunos ejemplos de proteínas:

Nombre	Geometría	Función	Fuente	Nº de átomos de Fe
Hemoglobina	Pirámide tetragonal	Transporte de O ₂	Animal	4
Mioglobina	Pirámide tetragonal	Almacenaje de O ₂	Animal	1
Citocromos	Octaedro	Transferencia de electrones	Bacterias, plantas y animales	4
Mo-Fe proteínas	Tetraedro distorsionado	Fijación del N	En nitrogenasas	14-36

Cinc

Mientras que el cinc es uno de los metales de mayor importancia biológica, necesaria para la mayoría de las formas de vida, Cd y Hg (los otros dos metales de su misma familia), no solo no presentan ninguna actividad biológica, sino que son metales de gran toxicidad.

El cuerpo de un adulto presenta aproximadamente 2 g de Zn, aunque el Zn se encuentra presente en la mayoría de células formando enzimas como la carboxipeptidasa y la anhidrasa carbónica.

La anhidrasa carbónica se encuentra en los eritrocitos de mamíferos y cataliza la siguiente reacción



Hacia la derecha tiene lugar durante la toma de CO₂ desde el tejido por parte de la sangre, mientras que la reacción inversa tiene lugar cuando el CO₂ es liberado en los pulmones.

Dado que el cadmio y el cinc son elementos relativamente similares, la ingestión de cadmio por parte de mamíferos es tremendamente peligrosa ya que puede desplazar al cinc en las proteínas que forma anulando su actividad. Además, el cadmio se acumula en los riñones provocando su disfunción. De ahí la importancia de reciclar el Cd de las pilas, para evitar que se pierda y pueda pasar al ciclo alimenticio de las personas o animales.