

Para profundizar

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN... ¿TAN COMPLEJOS?

Silvana Irene Torri, Silvia Catán, Erika Pacheco Rudz

Departamento de Recursos Naturales y Ambiente, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires.

E-mail: torri@agro.uba.ar

Resumen Los compuestos de coordinación o complejos son compuestos cuya estructura molecular se encuentra generalmente formada por un elemento central que posee orbitales de valencia no ocupados, rodeado por un cierto número de moléculas o iones que poseen pares de electrones no compartidos, capaces de formar distintos tipos de enlace. En este trabajo se presentan los principios básicos de la química de los compuestos de coordinación, incluyendo su nomenclatura. Se destaca la importancia agronómica que presentan este tipo de compuestos, ya sea en la fisiología vegetal o cuando son utilizados como fertilizantes para proveer nutrientes a las plantas.

Palabras clave: complejos, quelatos, ligandos, ion central

Coordination compounds ... So complex?

Abstract: Coordination complexes are compounds whose molecular structure is generally formed by a central element that has unoccupied valence orbitals, surrounded by a number of molecules or ions that have pairs of unshared electrons, capable of forming different types of bond. In this paper we present the basic principles of the chemistry of coordination compounds, including their nomenclature. The agronomic importance of this type of compounds, either in plant physiology or when used as fertilizers to provide essential nutrients to plants is emphasized.

Key words. Complex, chelates, ligand, central ion

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los compuestos de coordinación tienen una amplia aplicación y fácil relación con los componentes del entorno, ya que están presentes en todos los sistemas bióticos y abióticos de la naturaleza. Sin embargo, el aprendizaje de estos compuestos presenta ciertas dificultades debido a la complejidad de los conceptos, que en ocasiones resultan ser muy abstractos, o con poca relación con la cotidianidad.

El presente trabajo tiene como objetivo proponer material teórico sobre los compuestos de coordinación. Se brindan imágenes, tablas, fotos

ilustrativas y numerosos ejemplos de aplicación, entre otros, tratando de minimizar la dificultad en la sistematización y empleo de estos contenidos. Este material sienta las bases teóricas para abordar con posterioridad, conceptos de mayor complejidad en las ciencias biológicas o aplicadas.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos son compuestos iónicos o neutros constituidos por un átomo o ion central, generalmente un metal de transición, al que se une un conjunto ordenado de otros iones, átomos o moléculas, que reciben el nombre de ligandos (Figura 1).

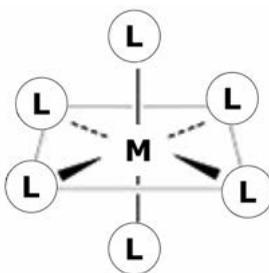


Figura 1. Esquema de un compuesto de coordinación, con la ubicación del ion central (M) y los ligandos (L)

COMPONENTES DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Ion central

El ion central usualmente presenta orbitales atómicos de la capa de valencia vacíos, que pueden actuar como ácidos de Lewis (aceptores de pares de electrones). La factibilidad que se forme un enlace entre el ion central y los ligandos se encuentra condicionada por el impedimento estérico originado cuando los ligandos se aproximan al ion central para formar los enlaces.

Los metales de transición suelen presentar una elevada relación carga/radio, y un radio iónico lo suficientemente elevado como para permitir el acercamiento de un gran número de ligandos.

Ligandos o agentes complejantes

Los ligandos, o agentes complejantes, son aniones o moléculas polares que presentan al menos un par de electrones de valencia no compartidos, que pueden actuar como bases de Lewis (donadores de pares de

electrones, Figura 2).

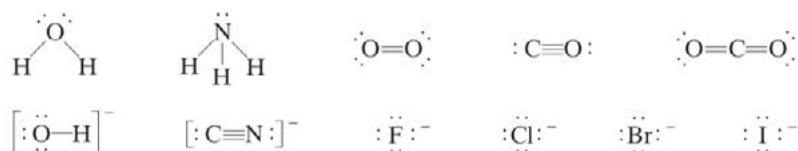


Figura 2. Ligandos con pares de electrones de valencia no compartidos

Los ligandos se coordinan al ion central en una región denominada **esfera de coordinación**. El número de ligandos unidos al ion central se denomina **número de coordinación** del elemento. Por ejemplo, en el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, el número de coordinación de la plata es 2; en el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2^+$, el número de coordinación del cobre (II) es 4.

Algunos iones metálicos exhiben números de coordinación constantes. Por ejemplo, el número de coordinación del cromo (III) y del cobalto (III) es invariablemente 6, mientras que el del platino (II) es siempre 4. Otros elementos pueden presentar distinto número de coordinación según el compuesto que formen, como por ejemplo $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]_2^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]_3^-$, $[\text{CuCl}_5]_3^-$.

Clasificación de los ligandos

Los ligandos pueden clasificarse como mono o polidentados en función del número de uniones que presenten con el ion central.

Si los ligandos ocupan una única posición en la esfera de coordinación (sólo forman un enlace con el átomo o ión central), se denominan ligandos monodentados. Pueden ser aniónicos, como F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , entre otros; o neutros, como por ejemplo NH_3 y CO . Los ligandos monodentados catiónicos son poco frecuentes.

Si los ligandos ocupan más de una posición en la esfera de coordinación se denominan ligandos polidentados. Se describen como bi-, tri-, tetra-, penta- o hexadentados según la cantidad de enlaces que formen con el ión central.

Nombre y abreviatura	Fórmula
etilendiamina (<i>en</i>)	
dietilentriamina (<i>dien</i>)	
ión oxalato (ox^{2-})	
ión etilendiamina tetra acetato ($EDTA^{4-}$)	

Tabla 1. Nombre, abreviatura y fórmula de algunos ligandos polidentados

Por ejemplo, la etilendiamina (*en*) y la dietilentriamina (*dien*) son ejemplos de ligandos bi y tri dentados respectivamente, ya que ocupan dos y tres posiciones en la esfera de coordinación del ion central (Tabla 1). El oxalato también es un ligando bidentado.

Ciertos ligandos polidentados pueden ocupar cinco o seis posiciones en la esfera de coordinación. Tal es el caso del EDTA (ácido etilen diamino tetraacético), el cuál es un ligando hexadentado (Figura 2).

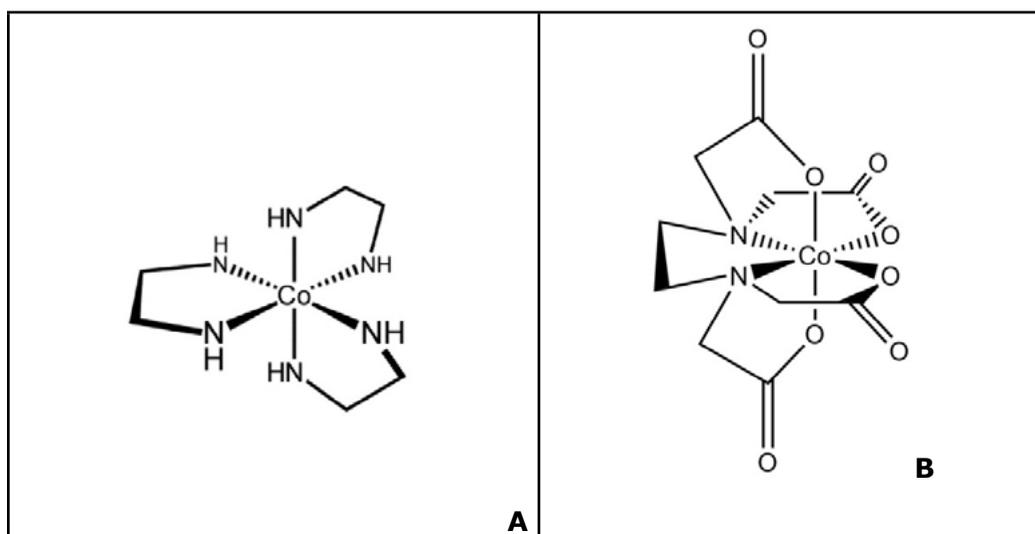


Figura 3. Ligandos polidentados. A. ligando bidentado etilendiamina. B. ligando hexadentado EDTA

Los ligandos polidentados suelen denominarse también quelatos. El nombre quelato deriva de la palabra griega *kela* que significa "pinza", ya que el tipo de estructura espacial que forman ciertos ligandos polidentados con el ion central se asemeja a un cangrejo, con el núcleo de coordinación atrapado entre sus pinzas (Figura 3). Otros ligandos que pueden formar complejos tipo quelato son: el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido glucónico, el ácido láctico, el ácido acético, y el ácido tri-poli-fosfórico (TPPA). La materia orgánica del suelo (MOS) también puede ejercer un efecto quelante en el sistema edáfico.

Configuración espacial

Si el número de coordinación es mayor a 1, los ligandos pueden ubicarse con diferentes orientaciones espaciales. En la Tabla 2 se presentan las geometrías para los índices de coordinación más comunes.

El término hibridación al que se hace referencia en la Tabla 2 es el proceso de formación de nuevos orbitales electrónicos, que surgen de mezclar orbitales de distinta energía, como aquellos de los subniveles atómicos s y p. Los orbitales resultantes presentan la misma energía, y pueden ser los orbitales híbridos sp, sp² o sp³.

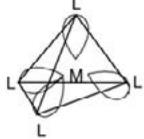
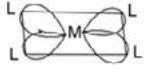
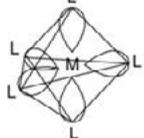
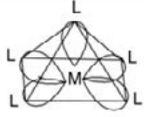
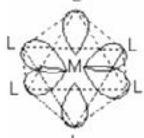
Índice Coordinación	Geometría	Hibridación	Ejemplos
2		LINEAL sp	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ [Cu(CN) ₂] ⁻
4		TETRAEDRICA sp ³	[Zn(CN) ₄] ²⁻ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺
4		PLANO CUADRADA dsp ² o sp ² d	[Ni(CN) ₄] ²⁻ [Cu(OH) ₂] ₄ ²⁺ [PtCl ₂ (NH ₃) ₂]
5		BIPIRAMIDE TRIGONAL dsp ³	[Fe(CO) ₅] ³⁺ [CuCl ₅] ³⁻
5		PIRAMIDAL CUADRADA d ² sp ²	[Ni(CN) ₅] ³⁻ [MnCl ₅] ³⁻
6		OCTAEDRICA d ² sp ³ o sp ³ d ²	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ [Fe(OH) ₆] ²⁺

Tabla 2. Geometría de las moléculas para los índices de coordinación más comunes.

REGLAS DE FORMULACIÓN (IUPAC)

Para identificar el complejo dentro de una molécula y separarlo de los demás componentes, los compuestos de coordinación se escriben entre corchetes.

Dentro del corchete, se escribe primero el átomo central, seguido por los aniones y las especies neutras. De haber dos o más ligandos con la misma carga, se ordenan alfabéticamente según el átomo que se encuentra unido al átomo central. Los ligandos poliatómicos o sus abreviaturas se escriben entre paréntesis. La carga total del complejo se escribe como superíndice fuera del corchete.

A modo de ejemplo, si existiese el complejo formado por los siguientes iones: 1 Co^{3+} , 4 NH_3 , 1 Cl^- , 1 NO_2^- , éste se escribiría $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$.

Cabe destacar que los compuestos de coordinación pueden ser catiónicos, aniónicos o neutros.

Por ejemplo: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ es un complejo catiónico.
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ es un complejo aniónico.
 $[\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2]$ es un complejo neutro.

REGLAS DE NOMENCLATURA (IUPAC)

Para nombrar una molécula que presente un compuesto de coordinación se indica primero el anión y luego el catión. En el caso del complejo, se nombran primero los ligandos, seguidos por el nombre del ion o átomo central. El estado de oxidación del ion central se indica con números romanos.

Los ligandos aniónicos se nombran utilizando la terminación *o*. Normalmente, las terminaciones *uro* cambian a *o*, las terminaciones *ito* y *ato* no cambian. Las moléculas neutras que actúan como ligandos generalmente no modifican su nombre, como es el caso de la etilendiamina. Las principales excepciones a esta última regla son *acuo*, *amin*, *carbonil*, y *nitrosil*. En la Tabla 3 se indican los nombres de los ligandos más comunes.

El número de ligandos se indica con un prefijo de cantidad. Los prefijos habituales son *di*=2, *tri*=3, *tetra*=4, *penta*=5 y *hexa*=6. Así, *dicloro* significa dos iones Cl^- , *pentaacuo* significa cinco moléculas de H_2O . El prefijo *mono* suele omitirse.

Si el nombre del ligando es un nombre compuesto como etilendiamina (abreviado como *en*), que a su vez contiene un prefijo numérico se en-

cierra el nombre con un paréntesis precedido por el prefijo de cantidad. Por lo tanto, para indicar la presencia de dos ligandos etilendiamina (*en*) se escribe *bis*(etilendiamina).

Tabla 3. Nomenclatura de los ligandos más comunes.

LIGANDO	NOMBRE DEL LIGANDO
Agua, H ₂ O	Acuo
Amoníaco, NH ₃	Amino
Bromuro, Br ⁻	Bromo
Carbonato, CO ₃ ²⁻	Carbonato
Cianuro, CN ⁻	Ciano
Cloruro, Cl ⁻	Cloro
Hidróxido, OH ⁻	Hidroxo
Etilendiamina	Etilendiamino
Etilendiaminatetraacetato	Etilendiaminotetraacetato
Monóxido de carbono, CO	Carbonil
Nitrito, NO ₂ ⁻	Nitro
Oxalato, C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato
Oxido, O ²⁻	Oxo
Óxido nítrico NO	Nitrosil

En el caso de haber dos o más ligandos, éstos se nombran en orden alfabético. Los prefijos que indican el número de ligandos no se consideran como parte del nombre del ligando para determinar el orden alfabético. Por ejemplo, el ion [Co(NH₃)₅Cl]₂⁺ se designa pentaaminoclorocobalto(III).

En los complejos aniónicos, el metal lleva la terminación "ato". Por ejemplo, el anión [Fe(CN)₆]⁴⁻ se denomina ion hexacianoferrato (II).

En la Tabla 4 se indica el nombre que adquiere el ion central cuando el complejo es un anión.

Tabla 4. Nombre que adquiere el ion central en complejos aniónicos

METAL	NOMBRE EN EL COMPUESTO ANIONICO	METAL	NOMBRE EN EL COMPUESTO ANIONICO
Aluminio	Aluminato	Molibdeno	Molibdato
Cromo	Cromato	Níquel	Niquelato
Cobalto	Cobaltato	Oro	Aurato
Cobre	Cuprato	Plata	Argentato
Estaño	Estannato	Plomo	Plumbato
Hierro	Ferrato	Tungsteno	Tungstato
Manganeso	Manganato	Cinc	Zincato

A continuación se brindan algunos ejemplos de nomenclatura de iones complejos y de moléculas que los contienen

$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	ión tetraclorocuprato (II).
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	ión tetrahidroxocromato (III).
$[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$	ión diclorobis(etilendiamina)cobalto (III)
$[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$	ión tetraammincloronitrocobalto (III),
$[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$	tetra(trifluorofosfina)níquel (0)
$[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	nitrato de tetraammincloronitrocobalto (III)
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	cloruro de tetraaquodiclrocromo (III).
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{SO}_4$	sulfato de pentaamminhidroxorutenio (III)
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	tetracianocuprato (II) de potasio
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$	diamintetratiocianocromato(III) de amonio

CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los compuestos de coordinación son especies químicas definidas, con propiedades físicas y químicas diferentes a las correspondientes al ion central o los ligandos que lo constituyen.

Entre las propiedades físicas pueden mencionarse el color, ya que los compuestos de coordinación pueden ser de un color muy distinto al de los iones metálicos y los ligandos que lo componen, como es el caso del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Dicho complejo presenta un color azul intenso, diferente al color celeste característico de las soluciones que contienen sales de Cu^{2+} (Figura 4).



Figura 4. Solución de CuSO_4 (izquierda) y solución $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ (derecha)

La solubilidad de un ion también puede modificarse por la formación de complejos. En el caso de los complejos solubles, se produce un aumento en el tamaño del ion, que se traduce en una disminución en la fuerza de

atracción entre el catión y sus contraiones debido a la esfera de coordinación que rodea al ion metálico. Esto por lo general provoca un aumento en la solubilidad del ion central, o mejor expresado, una disminución de su tendencia a precipitar.

En solución acuosa, los cationes metálicos se encuentran coordinados a moléculas de agua. Su fórmula general es $[M(H_2O)_n]^{z+}$. A este tipo particular de complejos se denomina **acuocomplejos**. Los compuestos más comunes tienen estructura octaédrica, y muy pocos presentan un número de coordinación inferior a 6. Por ejemplo, los cationes Co^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} y Zn^{2+} forman complejos octaédricos. Los acuocomplejos de Cu pueden presentar número de coordinación 4 (planar) o 6 (octaédrico). El ion $[Ag(H_2O)_4]^+$ es un raro ejemplo de acuocomplejo tetraédrico (Figura 5).

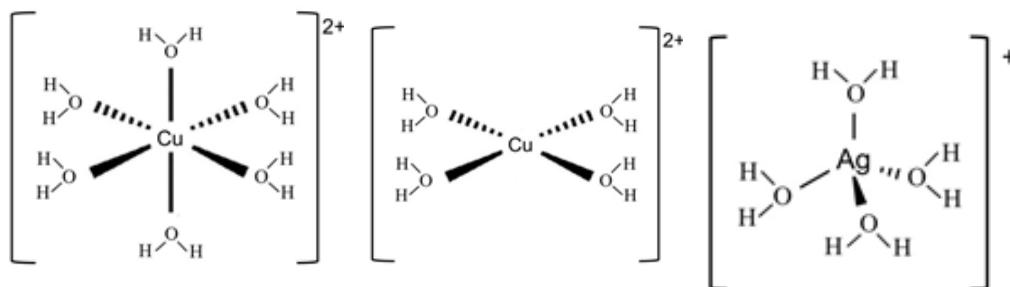
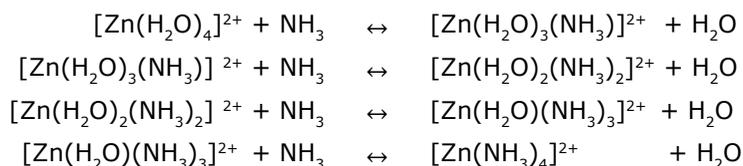


Figura 5: Acuocomplejos de cobre (octaédrico y planar) y plata (tetraédrico)

La reacción de formación de complejos en medio acuoso puede ser considerada como un simple desplazamiento de los ligandos *acu* por otros ligandos por los que el ion central presenta mayor afinidad.

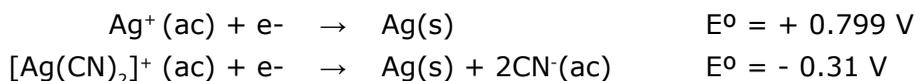
El Cinc (II), en medio acuoso forma el complejo tetraacuocinc (II), $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Si se añaden concentraciones crecientes de amoníaco, se verifican las siguientes reacciones de desplazamiento:



El proceso de sustitución tiene lugar por etapas, de modo que, en cualquier momento se debe considerar que coexisten varias especies, siendo la proporción relativa de éstas función de la concentración del agente complejante.

Entre las propiedades químicas, la formación de compuestos de coordinación puede modificar el potencial de oxidación o reducción del ion central. Por ejemplo, el ion Ag^+ se reduce fácilmente en agua, sin em-

bargo, el ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$ (ac) no se reduce con tanta facilidad. Esto se debe a que la coordinación de Ag^+ con los iones CN^- estabiliza la plata en el estado de oxidación +1.



Como ya se indicó, los compuestos de coordinación son especies químicas definidas, con propiedades físicas y químicas características, diferentes a las del ion metálico o de los ligandos que lo constituyen. La solvatación de un complejo con moléculas de agua no modifica sus propiedades físicas o químicas. Por lo tanto, para ser considerados complejos, los compuestos de coordinación en solución acuosa deben presentar por lo menos un ligando diferente a las moléculas de agua.

FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Para abordar el estudio de los equilibrios de formación de complejos, es importante considerar la estabilidad de un ion complejo y su tendencia a reaccionar, es decir: los aspectos cinéticos y termodinámicos.

Termodinámica

La estabilidad es una propiedad termodinámica, que se mide en función de la constante de formación K_f de la especie. Por ejemplo, el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, ion tetracianoniquelato (II) es estable porque tiene una constante de formación $K_f \approx 1030$.

Cinética

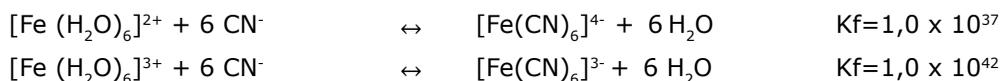
La cinética estudia la velocidad de las reacciones de formación de complejos, y sus mecanismos de reacción. Cinéticamente, los compuestos de coordinación pueden dividirse en:

- Complejos lábiles, en los cuales los ligandos se intercambian rápidamente por otros ligandos. Se caracterizan por ser muy reactivos, con velocidad de descomposición elevada.
- Complejos inertes, con velocidad de descomposición muy baja. En general, se considera un complejo inerte cuando puede ser aislado y caracterizado en atmósfera oxidante, y sus propiedades se mantienen constantes en el tiempo.

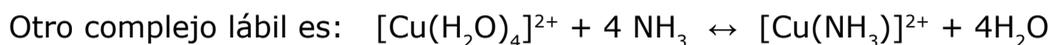
La sustitución de uno o más ligandos de la esfera de coordinación por otros ligandos está determinada por su labilidad.

Los términos *inerte* y *lábil* no deben confundirse con los términos *estable* e *inestable*, pues un complejo puede ser lábil o inerte independientemente de su estabilidad termodinámica.

Por ejemplo, el ion CN^- forma complejos con Fe^{2+} y Fe^{3+} , de acuerdo a las siguientes reacciones:

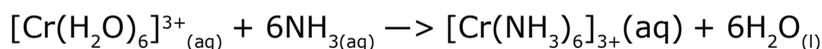


Ambos compuestos de coordinación son termodinámicamente estables. Sin embargo, el ión hexacianoferrato (III) es inerte, mientras que el ion hexacianoferrato (II) es muy lábil y libera rápidamente CN^- , resultando venenoso.



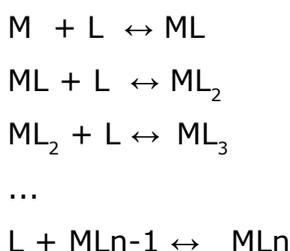
En general, los compuestos de coordinación formados por elementos de la primera serie de transición, excepto los de Cr (III) y Co (III), son cinéticamente lábiles, mientras que los de la segunda y tercer serie de transición son cinéticamente inertes.

En un complejo inerte, la sustitución de ligandos es un proceso que ocurre muy lentamente. A diferencia del complejo de cobre, en el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ la sustitución de agua por amoníaco demora 40 horas a $T = 20 \text{ C}$, según la siguiente reacción:



CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS

Si el átomo central M tiene un índice de coordinación n , las reacciones de formación sucesivas de las distintas especies serán:



A cada una de las reacciones de formación sucesivas de complejos le corresponde una constante de equilibrio K de formación de complejo:

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]} \quad \text{y así sucesivamente hasta} \quad K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$$

El proceso global de formación del complejo de máxima coordinación de M con L será:



donde K_f = constante de *formación global o de estabilidad*

Los equilibrios de formación de complejos (Tabla 5) son semejantes a los equilibrios ácido-base, ya que ambos pueden considerarse como casos particulares de un sistema donante - aceptor.

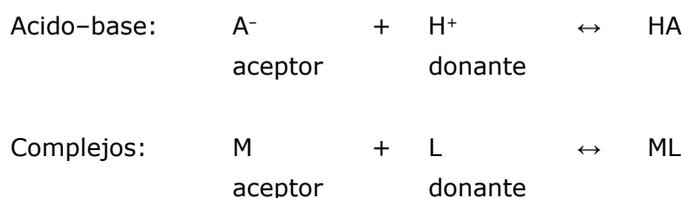


Tabla 5. Constante de formación algunos iones complejos (adaptado de Garrrels y Christ, 1965)

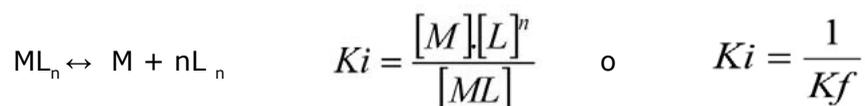
Ión Complejo	K_f	Ión Complejo	K_f
[Ag(CN) ₂] ⁻	5,6 × 10 ¹⁸	[CuI ₂] ⁻	8,0 × 10 ⁸
[Ag(EDTA)] ³⁻	2,1 × 10 ⁷	[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,0 × 10 ⁴²
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1,6 × 10 ⁷	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,0 × 10 ³⁷
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	1,7 × 10 ¹³	[Fe(EDTA)] ⁻	1,7 × 10 ²⁴
[Ag(SCN) ₄] ³⁻	1,2 × 10 ¹⁰	[Fe(EDTA)] ²⁻	2,1 × 10 ¹⁴
[AgBr ₂] ⁻	1,0 × 10 ¹¹	[Fe(SCN)] ²⁺	8,9 × 10 ²
[AgCl ₂] ⁻	1,8 × 10 ⁵	[Hg(CN) ₄] ²⁻	3,0 × 10 ⁴¹
[AgI ₂] ⁻	1,0 × 10 ¹¹	[Hg(EDTA)] ²⁻	6,3 × 10 ²¹
[Al(EDTA)] ⁻	1,3 × 10 ¹⁶	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	1,8 × 10 ¹⁹
[Al(OH) ₄] ⁻	1,1 × 10 ³³	[HgBr ₄] ²⁻	3,0 × 10 ⁴
[AlF ₄] ⁻	2,0 × 10 ⁸	[HgCl ₄] ²⁻	1,2 × 10 ¹⁵
[AlF ₆] ³⁻	2,5 × 10 ⁴	[HgI ₄] ²⁻	1,9 × 10 ³⁰
[BeF ₄] ²⁻	1,3 × 10 ¹³	[HgI ₄] ²⁻	6,8 × 10 ²⁹
[Cd(CN) ₄] ²⁻	6,0 × 10 ¹⁸	[Ni(CN) ₄] ²⁻	2,0 × 10 ³¹
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	1,3 × 10 ⁷	[Ni(EDTA)] ²⁻	3,6 × 10 ¹⁸
[Cd(NH ₃) ₆] ²⁺	2,6 × 10 ⁵	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	5,5 × 10 ⁸
[Co(EDTA)] ⁻	1,0 × 10 ³⁶	[Pb(EDTA)] ²⁻	2,0 × 10 ¹⁸
[Co(EDTA)] ²⁻	2,0 × 10 ¹⁶	[Pb(OH) ₃] ⁻	3,8 × 10 ¹⁴
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	1,3 × 10 ⁵	[Pb(S ₂ O ₃) ₃] ⁴⁻	2,2 × 10 ⁶
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	4,6 × 10 ³³	[PbCl ₃] ⁻	2,4 × 10 ¹
[Co(SCN) ₄] ²⁻	1,0 × 10 ³	[PbCl ₄] ²⁻	2,5 × 10 ¹⁵

[Cr(EDTA)] ⁻	1,0 × 10 ²³	[PbI ₄] ²⁻	3,0 × 10 ⁴
[Cr(OH) ₄] ⁻	8,0 × 10 ²⁹	[Pt(NH ₃) ₆] ²⁻	2,0 × 10 ³⁵
[Cu(CN) ₂] ⁻	1,0 × 10 ¹⁶	[PtCl ₄] ²⁻	1,0 × 10 ¹⁶
[Cu(CN) ₄] ²⁻	1,0 × 10 ²⁵	[SnF ₆] ²⁻	1,0 × 10 ²⁵
[Cu(CN) ₄] ³⁻	2,0 × 10 ³⁰	[Zn(CN) ₄] ²⁻	1,0 × 10 ¹⁸
[Cu(EDTA)] ²⁻	5,0 × 10 ¹⁸	[Zn(EDTA)] ²⁻	3,0 × 10 ¹⁶
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁻	1,0 × 10 ¹³	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	7,8 × 10 ⁸
[CuBr ₂] ⁻	8,0 × 10 ⁵	[Zn(OH) ₄] ²⁻	4,6 × 10 ¹⁷
[CuCl ₂] ⁻	3,0 × 10 ⁵	[ZnCl ₄] ²⁻	1,6
[CuCl ₃] ²⁻	5,0 × 10 ⁵		

El comportamiento del ion metálico en el proceso de formación del compuesto de coordinación está relacionado con su carga, tamaño y configuración de la capa de valencia. Generalmente cuanto mayor es la relación entre la carga y el tamaño (Z/r^2) del ion central, mayor estabilidad presenta el compuesto de coordinación. Con relación al ligando, su tamaño y la basicidad de sus átomos donadores favorecen la formación de complejos estables (Ribas Gispert 2000).

CONSTANTE DE INESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS

La inversa de la constante de formación (K_f) o de la constante de estabilidad de un complejo es la *constante de inestabilidad (Ki)* o *constante de destrucción*. Por lo tanto, un complejo es más estable cuanto mayor sea su constante de estabilidad o menor sea su constante de inestabilidad. Para el complejo ML_n , la constante de inestabilidad es:

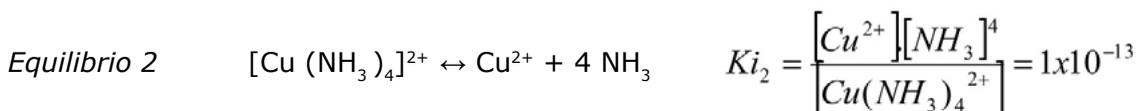
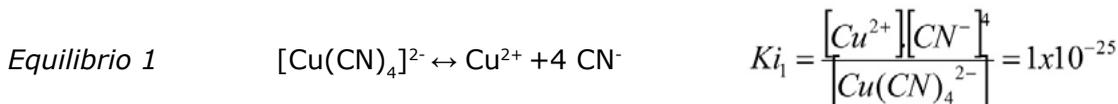


La constante de inestabilidad del complejo tetraamin cobre (II) es 10⁻¹³. En solución acuosa, dicho complejo sufre disociación como electrolito débil. Es un complejo muy estable, de color azul intenso que suele utilizarse para detectar el ion cobre en solución acuosa, por ejemplo, en efluentes industriales.



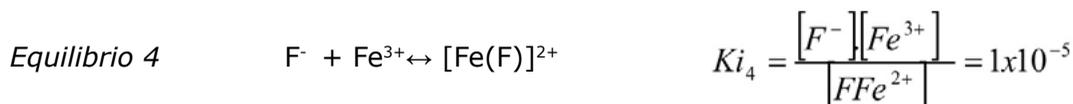
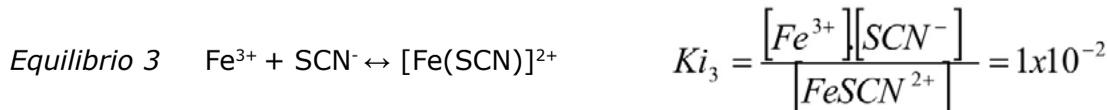
Mediante la constante de inestabilidad es posible predecir el comportamiento de un complejo en presencia de otro si ambos presentan un ion común.

Ejemplo 1: Dados los complejos $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, se verifica los siguientes equilibrios:



Debido a que K_{i_2} es mayor que K_{i_1} , el complejo más inestable es el complejo tetramín cobre (II), expresado en el equilibrio 2. Es por este motivo que al agregar iones CN^- a una solución de tetramín cobre (II), el color azul intenso característico del complejo desaparece, debido a la formación del complejo incoloro tetraciano cobre (II).

Ejemplo 2: El complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ origina una solución de color rojo oscuro. Al incorporar iones F^- a dicha solución, se observa la desaparición del color debido a la formación de un nuevo complejo incoloro más estable, el $[\text{Fe}(\text{F})]^{2+}$



Como K_{i_4} es menor que K_{i_3} , el complejo $[\text{Fe}(\text{F})]^{2+}$ será más estable que el ión $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. A su vez, al incrementar la concentración de iones F^- en la solución, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $[\text{Fe}(\text{F})]^{2+}$, especie incolora. Por lo tanto, el desplazamiento de los equilibrios dependerá de la concentración de cada uno de los iones involucrados, y de las respectivas constantes de inestabilidad de cada complejo.

Es importante, además, considerar que el pH del medio es otra variable que afecta el equilibrio químico. En los ejemplos vistos, se consideró únicamente la formación de los iones complejos, sin que el ión central o los ligandos participen en reacciones laterales ácido-base.

Ejemplo de cálculo de especies en equilibrio

Se desea calcular las concentraciones de todas las especies presentes

en el equilibrio en una disolución constituida por Ca^{2+} 0,1 M y EDTA 1M a $\text{pH} > 11$ (pH suficientemente alcalino como para que no ocurra la protonación del EDTA).

Reacción:	EDTA^{4-}	+	Ca^{2+}	\leftrightarrow	$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$	$K = 1 \times 10^{11}$
Concentración inicial	1		0,1		—	
Conc. en el equilibrio	$1-0,1$		y		0,1	

Como K es muy elevada, la reacción estará desplazada hacia los productos. Por lo tanto, se puede aproximar que todos los iones Ca^{2+} están complejados con el EDTA.

Si la concentración de EDTA es inicialmente 0.1M, la concentración en el equilibrio de EDTA^{4-} será $(1-0.1)$ M. Quedará un remanente de iones Ca^{2+} sin complejar en el equilibrio. Si llamamos y a la concentración de iones Ca^{2+} presentes en el equilibrio, se pueden reemplazar dichos valores en la constante de equilibrio K :

$$K = \frac{[\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}]}{[\text{EDTA}^{4-}][\text{Ca}^{2+}]} = \frac{0,1}{(1-0,1)y} \quad \text{donde } x=1,1 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Por lo tanto, $[\text{EDTA}^{4-}] = 0,8 \text{ M}$; $[\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 1,1 \times 10^{-12} \text{ M}$

En la Tabla 6 se presentan las constantes de estabilidad para algunos quelatos en donde el ácido cítrico es el ligando.

Tabla 6. Constantes de estabilidad de los quelatos de ácido cítrico (adaptado de Bobtelsky y Jordan, 1945)

Ión Metálico	Carga efectiva	Constante de Estabilidad
		(Log K_1)
Fe	+3	12,50
Al	+3	7,00
Pb	+2	6,50
Ni	+2	5,11
Co	+2	4,80
Zn	+2	4,71
Ca	+2	4,68
Cu	+2	4,35
Cd	+2	3,98
Mn	+2	3,67
Mg	+2	3,29
Fe	+2	3,08
Ba	+2	2,98

A su vez, la constante de estabilidad de los complejos de coordinación

varía según la naturaleza del ligando (Tabla 7).

Tabla 7. Constantes de estabilidad para ciertos quelatos de Cobre (II) y Calcio (II), adaptado de Kirk-Othmer (1954) y de Garrel y Christ (1965)

Ligando	Log K para el Quelato de Cu (II)	% de Cu Quelatado	% de Cu(II) Libre
EDTA	18,7	> 99,9999	< 10 ⁻⁵
NTA	13,1	> 99,9999	< 10 ⁻⁵
TPPA	6,7	99,99998	0,00002
Cítrico	4,35	99,996	0,004
Málico	3,4	99,96	0,04
Láctico	3,02	99,90	0,10
Acético	2,16	99,31	0,69
Ligando	Log K para el Quelato de Ca (II)	% de Ca Quelatado	% de Ca(II) Libre
EDTA	11,0	99,9999	< 10 ⁻⁵
NTA	7,6	99,9999	< 10 ⁻⁵
TPPA	5,0	99,999	0,001
Cítrico	4,68	99,998	0,002
Málico	1,8	98,413	1,587
Láctico	1,07	91,67	8,333
Acético	0,53	70,6	29,4

CONSIDERACIONES SOBRE LOS QUELATOS

Como ya se mencionó, los quelatos son complejos formados por ligandos polidentados, que se coordinan al ion central por dos o más enlaces de coordinación, originando estructuras cíclicas. Los anillos de 5 o 6 miembros originan quelatos de mayor estabilidad.

En general, los complejos formados por ligandos polidentados que forman anillos son termodinámicamente más estables que un complejo similar pero con ligandos monodentados. Este hecho se denomina "efecto quelato". Por ejemplo, el complejo de Cd²⁺ con etilendiamina es más estable que el formado por el mismo ión y cuatro moléculas de metilamina (Figura 5, A y B).

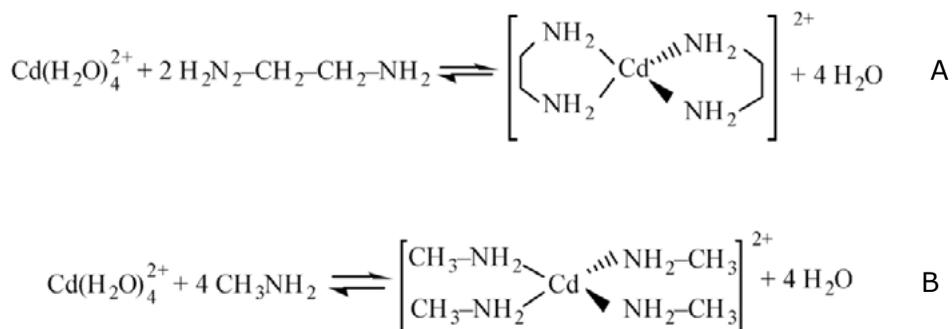


Figura 5. Reacción de formación y estructura química de los complejos di(en) cadmio (II) (A) y tetrametilamin cadmio (II) (B).

Desde el punto de vista termodinámico, la espontaneidad de una reacción química está relacionada con la energía libre de Gibbs (G). La siguiente expresión matemática, la define como una función de estado, en donde H es la entalpía; T es la temperatura y S es la entropía del sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

En la Tabla 8 se analizan termodinámicamente las reacciones A y B mostradas en la Figura 5.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos de ciertos complejos de Cd

Equilibrio	$\log^0\beta$	ΔG^0	$\Delta H^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$-T\Delta S^0/\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2^{4+}$	6,55	-37,4	-57,3	19,9
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{en} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{en})_2^{2+}$	10,62	-60,67	-56,48	-4,19

Se observa que la variación de entalpía es aproximadamente la misma para ambas reacciones, ya que se forman cuatro enlaces Cd-N. Sin embargo, en la reacción A se incrementa el grado de desorden (ΔS) en mayor medida que en la reacción B. De esta manera, gran parte del incremento en la estabilidad de los complejos de tipo quelato proviene fundamentalmente de un "efecto entrópico" (Huheey, Keiter, y Keiter, 1997).

Cabe destacar que el efecto quelato aumenta a medida que aumenta el número de anillos. En la Figura 6 se presentan dos quelatos de Ni, con sus constantes de formación

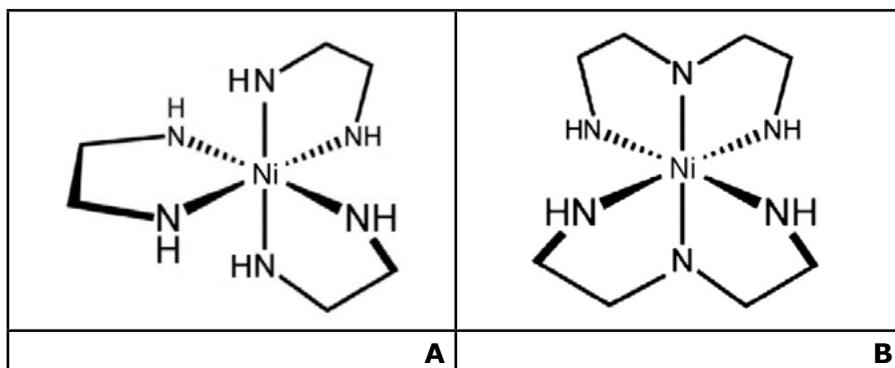
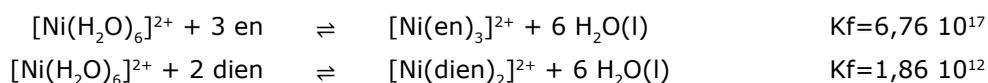


Figura 6. Complejos de Ni. $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (A) y $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ (B)



Ambos complejos son octaédricos con seis átomos de nitrógeno alrededor del ion níquel, pero *en* es un ligando bidentado que forma 3 anillos, mientras que *dien* es tridentado y forma 4 anillos. Esto origina que el complejo $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ sea más estable que el complejo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

IMPORTANCIA AGRONÓMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Ciertos cationes que se encuentran en la solución del suelo interactúan con la materia orgánica soluble (como ácidos fúlvicos, exudados radicales, productos de degradación microbiana de bajo peso molecular, entre otros) y la materia orgánica insoluble (huminas y ácidos húmicos). Esta interacción se origina por el alto contenido de grupos funcionales presentes en la materia orgánica del suelo (MOS), tales como ácidos carboxílicos (-COOH), hidroxilos fenólicos (Ar-OH), grupos amino (>N-), y grupos ceto (>C=O). Dichos grupos funcionales presentan al menos un par de electrones no enlazantes de la capa de valencia. Dependiendo del pH del suelo, ciertos grupos funcionales pueden presentar cargas negativas que interactúan con los cationes presentes en la solución del suelo, formando complejos de tipo quelato. Los complejos quelatados solubles incrementan la solubilidad (y por lo tanto la biodisponibilidad) de los iones centrales, ya que ciertas reacciones fisicoquímicas como adsorción o precipitación se ven impedidas por estar rodeados por moléculas orgánicas. Cabe destacar que una importante proporción de iones centrales son micronutrientes (nutrientes esenciales requeridos en muy baja concentración) para las especies vegetales, que pueden absorberlos de la solución del suelo a través del sistema radical. Si el complejo es suficientemente estable, permanece en la solución del suelo, pudiendo

potencialmente migrar con el frente de agua, movilizándose en forma vertical en el perfil del suelo. Por otro lado, la materia orgánica insoluble contribuye a la retención, y muchas veces a la inmovilización de los iones centrales.

Por ejemplo, el Cu^{2+} forma complejos muy estables con la materia orgánica edáfica (Marschner, 1995). En la solución del suelo, alrededor del 98 % del Cu se encuentra quelatado por compuestos orgánicos de bajo peso molecular exudados por las raíces o producidos por la microbiota del suelo (Salisbury y Ross, 1992).

Los quelatos cobran también relevancia en el metabolismo vegetal. Existe evidencia indirecta del transporte a larga distancia de micronutrientes complejados con ácidos orgánicos como carboxilatos (citrato, malato), aminoácidos, péptidos y proteínas (Álvarez-Fernández, Díaz-Benito, Abadía, López-Millán y Abadía, 2014). Rogers y Shive (1932) demostraron que el ácido cítrico era responsable de mantener el Fe en formas solubles en el interior de las especies vegetales.

Se sabe también que ciertos iones como el Fe^{2+} , Zn^{2+} o Cu^{2+} no atraviesan libremente la membrana celular, sino que la atraviesan en forma quelatada. Los quelatos sintetizados biológicamente y cuya función es el transporte de cationes, se denominan ionóforos. En particular, los ionóforos específicos para Fe son conocidos como sideróforos (Kloepper, Leong, Teintze y Schroth, 1980). Un mecanismo que presentan ciertas especies vegetales frente a una baja biodisponibilidad de Fe en el suelo es la excreción de fitosideróforos a través de las raíces. Por ejemplo, las gramíneas excretan compuestos como el ácido mugénico (Figura 7) para disolver y complejar el Fe^{3+} en la zona del suelo donde se encuentran las raíces (rizósfera). Cuando este quelato se encuentra próximo a la raíz, es incorporado al metabolismo vegetal a través de la absorción radical.

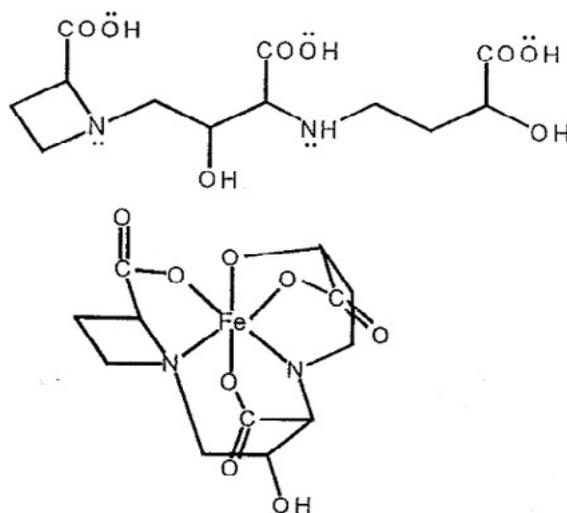


Figura 7. estructura del ácido mugénico

La clorofila, el pigmento verde en las plantas, es un complejo de coordinación cuyo ion central es el Mg (Figura 8). Las plantas parecen verdes porque la clorofila absorbe la luz roja y púrpura, reflejando verde. La energía resultante de la absorción de luz se utiliza en la fotosíntesis.

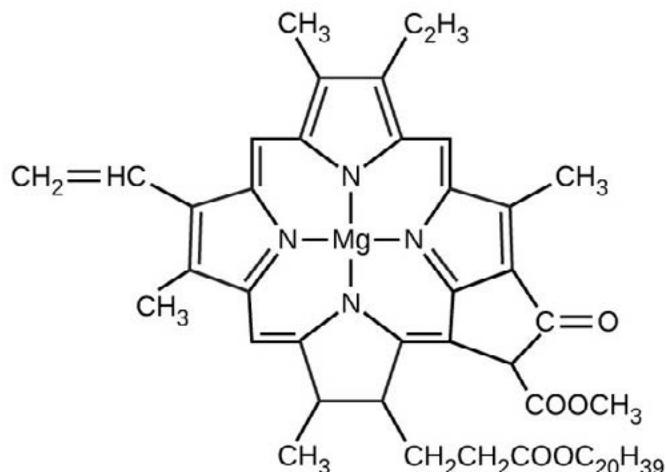


Figura 8: molécula de clorofila

Fertilizantes quelatados

La mayor proporción de micronutrientes se fija a la fase sólida del suelo cuando son incorporados a través de sales inorgánicas. Los fertilizantes quelatados de micronutrientes minimizan este problema. En el mercado existen formulaciones quelatadas que se aplican al suelo, mientras que otras se aplican en forma foliar (Lucena, 2009). La diferente formulación está relacionada con la constante de estabilidad del quelato. Por ejemplo, para aplicaciones foliares se emplean quelatos de baja estabilidad. El quelato es absorbido desde la superficie de la hoja hacia el mesófilo, ingresando al metabolismo vegetal. A medida que se va metabolizando el micronutriente (ion central), el equilibrio se desplaza hacia la liberación del ion libre. De esta manera, la constante de inestabilidad del quelato controla la liberación del micronutriente, resultando en una asimilación gradual y sostenida. Por el contrario, si se aplicara en forma foliar un fertilizante quelatado de elevada estabilidad, la concentración del ion libre (micronutriente) en el mesófilo sería extremadamente baja, pudiendo resultar en una baja tasa de asimilación, originando problemas de deficiencia en la especie vegetal.

Por el contrario, cuando se aplican fertilizantes quelatados de micronutrientes al suelo, se busca que la estabilidad del quelato sea elevada para que éste permanezca en la solución del suelo (Torri, Urricariet y Lavado, 2015).

CONSIDERACIONES FINALES

Los compuestos de coordinación son especies químicas definidas, con propiedades físicas y químicas características, diferentes a las del ion metálico o de los ligandos que lo constituyen. La configuración electrónica del ion o átomo central condiciona el número de coordinación mientras que el tamaño y la basicidad del ligando favorecen la formación de complejos estables, presentando los quelatos una mayor estabilidad debido a la variación de entropía asociada a su formación.

Los compuestos de coordinación desempeñan un papel muy importante en distintos procesos biológicos y a nivel nanométrico. En los últimos años, esta rama de la Química Inorgánica sufrió un gran desarrollo, al poder aplicarse en distintas áreas como la Agronomía, la Farmacología, la Física, la Medicina y la Toxicología. Surge entonces la importancia de abordar su estudio para conocer las bases de la Química de la Coordinación, para eventualmente poder comprender sistemas de mayor complejidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Álvarez-Fernández, A., Díaz-Benito, P., Abadía, A., López-Millán, A. y Abadía, J. (2014). Metal species involved in long distance metal transport in plants. *Frontiers in Plant Science*, 5, 105.
- Bobtelsky, M. y Jordan, J. (1945). The metallic complexes of tartrates and citrates, their structure and behavior in dilute solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 67, 1824.
- Garrels, R. M. y Christ, C. L. (1965). *Solutions, Minerals and Equilibria*. (1ª ed.) Tokyo: Harper and Row and John Weatherhill, Inc.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A. y Keiter, R. L. (2007). *Química Inorgánica: principios de estructura y reactividad*. México: Oxford University Press-Alfaomega.
- Kirk-Othmer, M. (1954). *Encyclopedia of Chemical Technology*. (1ª ed.) Estados Unidos de America: Eaton.
- Kloepper, J.W., Leong, J., Teintze, M. y Schroth, M.N. (1980). Enhanced plant growth by siderophores produced by plant growth-promoting rhizobacteria. *Nature*, 286, 885-886.
- Lucena, J J. (2009). El empleo de complejantes y quelatos en la fertilización de micronutrientes. *Ceres* 56, 527-535.
- Marschner, H. (1995). *Mineral Nutrition of Higher Plants*. (1ª ed.) Londres: Academic Press, Inc.
- Ribas Gispert, J. (2000). *Química de Coordinación*, Barcelona: Omega.

- Rodríguez Argüelles, M., Vázquez, C. y Cao, R. (2013). *Química de los compuestos de coordinación*. (1ª ed.) Madrid; Síntesis
- Rogers, C. H. y Shiive, J. W X. (1932). Factors affecting the distribution of iron in plants. *Plant Physiology*, 7, 227-252.
- Salisbury, F.B. y Ross, C.W. (1992) *Plant Physiology, Hormones and Plant Regulators: Auxins and Gibberellins*. (4ª ed.) Belmont: Wadsworth. 78
- Torri, S., Urricariet, A.S. y Lavado R. (2015). *Micronutrientes*. En: Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Balcarce: Ediciones INTA.

MATERIAL DE CONSULTA

- Atkins P.W. y De Paula, J. (2008). *Química Física* (8ª Ed.), Buenos Aires: Panamericana.
- Basolo, F. y Johnson, R. (1962). *Química de los Compuestos de Coordinación*. (1ª Ed.), Barcelona: Reverté.
- Christen, H.R. (1977). *Fundamentos de la química general e inorgánica*. (1ª Ed.) Barcelona: Reverté.
- Cotton, A. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. (6ª Ed.) Nueva York: John Wiley & Sons, Inc.
- Housecroft ,C .E. y Sharpe A. G. (2005). *Inorganic Chemistry* (4ª Ed.) Estados Unidos de America: Pearson Prentice Hall.
- Lawrence, A.G. (2010). *Introduction to coordination chemistry*, (1ª Ed.), Sussex: Wiley.