

LOS COMPUESTOS COMPLEJOS

En química se denomina **complejo** a una entidad que se encuentra formada por una asociación que involucra a dos o más componentes unidos por un tipo de enlace químico, el *enlace de coordinación*, que normalmente es un poco más débil que un enlace covalente típico.¹

Por una costumbre histórica el término **complejo** se utiliza principalmente para describir a aquel tipo de estructura molecular que usualmente se encuentra formada por un átomo central (el cual es con frecuencia un catión metálico) que se encuentra enlazado a otras entidades moleculares que lo rodean llamadas ligandos. Esta última acepción también se conoce como **entidad de coordinación**.

El término también es utilizado para referirse a una enorme cantidad de estructuras inestables o metaestables que participan como intermediarias en diferentes reacciones; por lo cual es preferible utilizar siempre que se pueda un término más explicativo para referirse a estos compuestos. En este sentido el término complejo es mucho más amplio, pero menos preciso. En química inorgánica, por ejemplo, se prefiere utilizar el término *entidad de coordinación* en lugar de complejo.

La química de los complejos tiene numerosas aplicaciones tanto teóricas como prácticas sirviendo por ejemplo para explicar detalles tan comunes como el color de las piedras preciosas, la elaboración industrial de polímeros, pigmentos, vidrios incoloros y de colores, electrodeposición de metales, formulación de ablandadores de agua para productos de limpieza hogareños, y hasta el tratamiento de algunas intoxicaciones y la base teórica que permite comprender la mayoría de las reacciones enzimáticas que permiten la existencia de la vida.

Los complejos más sencillos responden a un tipo de estructura molecular que se encuentra generalmente formada por un grupo central (generalmente un catión) llamado **núcleo de coordinación** que posee orbitales de valencia no ocupados, rodeado por un cierto número de moléculas o iones que poseen pares de electrones no compartidos. Estos electrones no compartidos pueden ser inyectados en los orbitales vacíos del grupo central para formar enlaces coordinados.

Aunque en general el grupo central es un catión también puede ser un átomo neutro, por ejemplo un átomo de gas noble, o una molécula y puede poseer carga positiva, negativa o carecer por completo de carga.

A los iones o moléculas que participan de la estructura molecular inyectando su par de electrones no compartidos se les denomina genéricamente **ligandos**.

Al aducto formado por el grupo central y los ligandos se le denomina **entidad de coordinación** y a los compuestos que contienen entidades de coordinación en su constitución se les denomina **compuestos de coordinación**.

Un ligando enlazado a un átomo central se dice que está coordinado a ese átomo. El número de pares de electrones que es capaz de aceptar el grupo central se denomina **número de coordinación**.

Los átomos de los elementos metálicos tienen una clara tendencia a perder electrones para convertirse en iones con carga positiva (cationes), esto es así porque en general poseen un radio atómico elevado en relación a la carga de sus núcleos, lo que posibilita que sus electrones de

valencia se desprendan con mucha facilidad. (Al ser los electrones de valencia los que se encuentran a mayor distancia del núcleo, son los que menos atracción electrostática experimentan y por lo tanto son los que se desprenden con mayor facilidad.)

Esto puede conducir a la idea de que los iones metálicos con carga positiva (cationes) deberían ser muy abundantes en la naturaleza. Sin embargo los cationes metálicos rara vez se encuentran en estado libre en la naturaleza, esto es así porque al perder uno o más electrones su radio disminuye y su carga eléctrica aumenta. Un aumento en la relación carga/radio significa una disminución de la estabilidad termodinámica de una especie química.

En general los cationes metálicos poseen una relación carga/radio tan elevada que rápidamente interactúan con otros iones, átomos o moléculas, para adquirir una estructura que resulte termodinámicamente más estable. A esta estabilización la consiguen ya sea interactuando con moléculas neutras, lo que provoca un aumento del radio molecular y una consiguiente disminución de la relación carga/radio; o con iones de con carga negativa (aniones) los que además de provocar un aumento en el radio molecular brindan una estabilidad adicional al "aliviar" al catión aportando cargas negativas.

Es común que en estas asociaciones, las moléculas o iones que otorgan estabilidad al catión central actúen como bases de Lewis, es decir, que al poseer uno o más pares de electrones no compartidos sean capaces de "inyectar" esos electrones en orbitales vacíos del catión para aumentar su estabilidad.

Los cationes metálicos casi siempre se encuentran en la naturaleza formando algún tipo de complejo que los estabiliza; con mucha frecuencia el agente acomplejante suele ser el solvente donde se encuentran disueltos.

Una buena parte de las sales metálicas de los metales de los grupos principales y de transición se encuentran hidratadas. Las aguas de hidratación actúan como ligandos que rodean al metal, enlazándose a través de un par electrónico no compartido del agua. Un ejemplo notable de esto son las sales de cobalto que se utilizan para "predecir el tiempo" en algunos juegos infantiles, en estas el cobalto se encuentra coordinado por un número de moléculas de agua que cambia con la humedad ambiental, el cambio en la coordinación del cobalto provoca un cambio en el color de la sal, de azul a rosado al aumentar la humedad y a la inversa.

La mayor parte de la química de complejos conocida trata de complejos formados por entidades de coordinación con núcleos de coordinación que son cationes metálicos, sin embargo debe quedar claro que también existen complejos en los cuales estos núcleos de coordinación son átomos no metálicos, o participan con carga cero, o se trata de moléculas en lugar de átomos. Incluso hasta hay algunos en los cuales el núcleo tiene carga negativa.

Normalmente los ligandos son nucleófilos, aniones, moléculas polares o fácilmente polarizables que poseen al menos un par de electrones de valencia no compartidos, tales como H₂O, NH₃, X⁻, RCN⁻,

, etc. Esto induce en un principio a tratar de explicar de manera sencilla las atracciones que se establecen entre ligandos y cationes como de naturaleza electrostática: el par de electrones del ligando es intensamente atraído por la alta carga del catión, forzando a la molécula o anión que lo posee a acercarse.

Sin embargo este enfoque no permite explicar cómo se forman los complejos con grupos centrales neutros o con carga negativa.

Una mejor aproximación es considerar a la unión grupo central-ligando como un tipo particular de aducto de Lewis en el cual participan los electrones del par electrónico no compartido del ligando y los orbitales vacíos (ya sean atómicos o moleculares) del grupo central. En este enlace el ligando aporta un par de electrones de valencia no compartidos (base de Lewis), y el grupo central los acepta (ácido de Lewis) para formar uno de los enlaces covalentes del complejo.

La unión que se establece entre grupo central y ligando es por tanto de tipo covalente.

Este tipo de unión covalente en el cual uno de los átomos aporta los dos electrones del enlace, recibe el nombre de enlace covalente coordinado.

Con base en este modelo, algunos autores hacen una diferencia entre el enlace covalente propiamente dicho, en donde se supone que cada átomo comprometido aporta un electrón para formar el enlace por par electrónico, y el enlace de coordinación, en donde se propone que sólo uno de los átomos comprometidos en el enlace aporta el par de electrones. Si bien esta diferenciación ayuda a entender el origen del enlace, una vez formado el compuesto de coordinación ya no tiene sentido, puesto que los enlaces son equivalentes. El ejemplo más sencillo para ilustrar lo anterior es el del H_3N y el $\text{H}_3\text{N-H}^+$ o mejor NH_4^+ , en el que se podría pensar que este último enlace es diferente por ser coordinado y en algunos textos hasta se llega a representar como $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{H}^+$; sin embargo, el ion NH_4^+ es un tetraedro regular, en el que cada uno de los cuatro enlaces es equivalente a los otros y por lo tanto, imposible de diferenciar.

La facilidad con la cual se forma este enlace covalente es explicada de manera sencilla por la capacidad del grupo central para deformar la nube de electrones del ligando, esta capacidad es tanto mayor cuanto mayor es la relación carga/radio del mismo.

Esto permite deducir por qué los cationes, y en especial aquellos con mayor carga y menor tamaño son los que forman complejos con mayor facilidad.

Esta última regla tiene, sin embargo, algunas desviaciones: por ejemplo el cromo Cr^{3+} que tiene un radio iónico de 0.62 Å forma complejos con mayor facilidad que el aluminio Al^{3+} , que posee un radio iónico de 0.45 Å. En estos casos cabe considerar el impedimento que poseen determinados aniones o moléculas de gran tamaño para acercarse lo suficiente como para formar el enlace con los orbitales vacíos del grupo central.

La posibilidad de que se forme un enlace entre ligando y grupo central se encuentra condicionada en primer lugar por la existencia o no de orbitales vacíos en el grupo central, y en segundo lugar por la interferencia espacial que se ocasionan entre sí las mismas moléculas de ligando al al tratar de acceder a las posiciones donde sería posible que se forme el enlace; esto se conoce como

impedimento estérico. Uno se puede hacer una idea bastante buena del impedimento estérico al imaginar un montón de cerditos tratando de acceder a un comedero demasiado pequeño.

Es en gran parte por esto que la química de coordinación está dominada por los metales de transición y de transición interna, ya que se trata de átomos capaces de adquirir elevadas relaciones carga/radio, que poseen en general un gran número de orbitales de valencia desocupados (orbitales d en metales de transición y orbitales f en los de transición interna), y que aun así poseen un radio lo suficientemente elevado como para permitir el acercamiento de un gran número de ligandos.

Los aniones o moléculas capaces de actuar como ligandos deben poseer átomos que cuenten al menos con un par de electrones de valencia no compartidos. Estos átomos se encuentran en la esquina superior derecha de la tabla periódica, y entre ellos los más importantes son el oxígeno y el nitrógeno, dando paso luego al carbono, fósforo, azufre, cloro, flúor, etc.

Las moléculas que poseen un único átomo donador de electrones se denominan **ligandos monodentados**, mientras que las que poseen más de un átomo donador reciben el nombre de **ligandos polidentados** o **agentes quelantes**. Existe también un tercer tipo de ligandos conocidos genéricamente como *ligandos ambidentados* que son en realidad ligandos que actúan como monodentados, pero de dos maneras diferentes.

Los ligandos de este tipo poseen un único punto de anclaje al núcleo de coordinación, de allí el nombre monodentado que quiere decir **un único diente**. Comúnmente se trata de moléculas pequeñas, que poseen un único átomo donador de electrones tales como el amoníaco (NH₃), el agua (H₂O), o los aniones halogenuro (X⁻), alcóxido (RO⁻), o alquilo (R⁻) entre otros.

Cuando se forma un complejo de un catión metálico a partir de unión con ligandos monodentados se alteran notoriamente las propiedades de solubilidad del catión, en general esto debido a que el complejamiento provoca un aumento en el tamaño del ion, lo que a su vez se traduce en una disminución en la fuerza de atracción entre el catión y sus contraiones. Esto por lo general provoca un aumento en la solubilidad del ion, o, mejor expresado, una disminución de su tendencia a precipitar.

Los ligandos de este tipo son capaces de establecer dos o más uniones simultáneas con el núcleo de coordinación, pueden ser *bidentados*, *tridentados*, *tetradentados* etc. A este tipo de ligandos se les suele llamar también "agentes quelantes" un nombre derivado de la palabra griega **kela** que significa "pinza" porque el tipo de estructura espacial que se forma se asemeja a un cangrejo con el núcleo de coordinación atrapado entre sus pinzas. Muchas veces se utiliza a los agentes quelantes como agentes precipitantes, ya que al ser capaces de establecer dos o más uniones simultáneas también pueden funcionar como "puentes" entre dos o más núcleos de coordinación, facilitando la formación de enormes agregados macromoleculares que precipitan con facilidad.

Entre este tipo de compuestos encontramos por ejemplo a los aniones fosfato 4),
carbonato
3), oxalato, etilendiamina
2) y bipyridina. Un ligando polidentado de enorme importancia por la cantidad de aplicaciones que tiene es el EDTA, el EDTA posee seis sitios de unión.

Este tipo de ligandos podría considerarse un caso especial de los ligandos polidentados, porque poseen más de un átomo capaz de donar pares de electrones no compartidos, sin embargo poseen un tamaño demasiado pequeño como para ser capaces de donar electrones con ambos átomos a la vez, y en lugar de ello se enlazan de una manera u otra dependiendo de las circunstancias.

Dentro de este grupo encontramos por ejemplo a los aniones tiocianato ($S=C=N^-$), nitrito ($O=N-O^-$) e isotiocianato ($NC-S^-$)

La carga total de un ion complejo se determina por la sumatoria de las cargas del núcleo de coordinación, más la de los ligantes que participan; por ejemplo en el ion hexacianoferrato (III) $[Fe(CN)_6]$,

la carga del catión es +3, y cada uno de los iones cianuro posee carga -1, luego:

que es la carga total del ion.

Los ligandos se unen al núcleo de coordinación en una región bastante próxima al mismo llamada esfera de coordinación que es el lugar en el espacio donde es posible que los electrones del ligando interactúen con los orbitales vacíos del grupo central.

Cada uno de los átomos del ligando que accede a la esfera de coordinación para aportar un par de electrones no compartidos se denomina átomo donador.

El número de coordinación de un núcleo de coordinación es directamente el número de pares de electrones que recibe de los átomos del o de los ligandos. Este valor depende del tamaño del núcleo de coordinación y del tamaño de los ligantes que participan en el complejo. Por ejemplo el hierro Fe^{3+} se coordina con hasta 6 aniones fluoruro para formar el complejo $[Fe(F)_6]^{3-}$ (número de coordinación = 6), pero sólo puede coordinarse con hasta 4 iones cloruro $[Fe(Cl)_4]^-$ (número de coordinación = 4) debido al tamaño mayor de este último.

Prácticamente todos los compuestos metálicos están formados por algún tipo de compuesto de coordinación (con excepción de los metales en estado de vapor, plasmas y aleaciones). Por lo que el estudio de la química de coordinación es en gran medida equivalente al estudio de la química inorgánica, desde el momento que la química de coordinación es la química de la mayor parte de la tabla periódica. Los átomos e iones metálicos solo existen en la fase condensada rodeados por ligandos.

Las áreas de la química de coordinación de metales pueden ser clasificadas de acuerdo a la naturaleza de sus ligandos. A grandes rasgos estas divisiones son:

- Química de coordinación clásica (o de los "complejos de Werner").
- Química organometálica.
- Química bioinorgánica.
- Química de clústeres (grupos).