

Exposición didáctica de temas que presenten dificultades en el aprendizaje, con el fin de aportar nuevos elementos a la didáctica de la química

Las formas geométricas de iones y moléculas: Una introducción a la estereoquímica inorgánica

*John C. Bailar, Jr. *, José A. Guevara García y
Enrique Gonzalez Vergara ***

Bicoordinación

Cuando leemos la expresión H_2O , sabemos que significa "agua", y que esta fórmula representa una molécula de agua en la que dos átomos de hidrógeno están unidos a un átomo de oxígeno. Sin embargo, nada dice acerca de su forma: ¿es lineal o es angular? Varios tipos de medidas fisicoquímicas indican que es angular, y que el ángulo entre los átomos de hidrógeno es de 104° . Aún así, aunque expresemos esto como un número exacto, en la realidad se trata de un promedio, por que los átomos en cualquier molécula están en constante movimiento, de tal manera que los ángulos y las distancias entre ellos se encuentran cambiando constantemente. Por ejemplo, si suponemos que el átomo de oxígeno en la molécula de agua está fijo en el espacio, entonces los dos átomos de hidrógeno pueden acercarse y alejarse como las hojas de una tijera. También, podemos pensar que sin cambiar el ángulo entre los hidrógenos, éstos se acercan al oxígeno de una manera sincronizada o alternada.

Consideraciones similares se aplican a todos los iones y moléculas, de tal manera que cuando se dice que una molécula es plana, lo que debe interpretarse es que, **en promedio**, los átomos que la componen, o los que constituyen su porción central, yacen en un plano.

Regresando al ejemplo del agua, no se debe generalizar que los grupos de tres átomos sean todos angulares. La mayoría de los compuestos de coordinación que contienen dos ligantes son lineales. Por ejemplo, los iones $[Ag(CN)_2]^-$ y $[CuBr_2]^-$ son lineales, al igual que la porción N-Ag-N en el ion $[Ag(NH_3)_2]^+$

* University of Illinois Urbana, IL 61801, EUA.

** Departamento de Química-ICUAP. Apdo. Postal 1613, Puebla, 7200, México.

Recibido: 9 de agosto de 1990; Aceptado: 10 de marzo de 1991.

Tricoordinación

En las agrupaciones en las cuales el átomo central está unido a otros tres átomos (decimos que el átomo central tiene un número de coordinación¹ de tres), existen nuevamente dos posibilidades: la molécula puede ser plana o piramidal.

- La molécula de amoníaco, NH_3 , es representativa de este último arreglo. Si el lector se imagina el símil de una cámara en un tripie, los tres átomos de hidrógeno estarán en cada una de las patas y el átomo de nitrógeno se encontrará colocado arriba de ellos. Cada ángulo H-N-H es aproximadamente de 104° .
- Por otro lado, son planos los compuestos de coordinación $[Pt(PH_3)_3]$ y $[Cu(PH_3)_3]Br$ (PH_3 =fosfina), donde cada ángulo P-M-P es de 120° .

No obstante que los iones lantánidos son muy grandes y usualmente muestran números de coordinación de seis o mayores, con ligantes voluminosos pueden tener números de coordinación tan bajos como tres. Así, los compuestos $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ($N(SiMe_3)_2$ = di-trimetilsililamina) son piramidales (figura 1), en tanto que con el ligante 2,6-terbutil-4-metilfenolato (figura 2), que es aún más voluminoso por los grupos terbutilo en las posiciones 2 y 6, los compuestos de coordinación formados son prácticamente planos. Esto se debe probablemente al congestionamiento de los ligantes, los cuales tienden a estar tan separados como sea posible.

Tetracoordinación

Desde los primeros años de la química moderna, se ha sabido que en los hidrocarburos saturados cada átomo

(1) De acuerdo con Werner, quien introdujo este concepto, el número de coordinación es el número de grupos que se coordinan con un átomo para formar un radical.

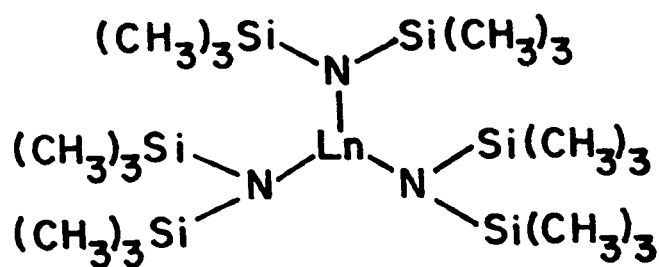


Figura 1.

de carbono se une a otros cuatro átomos en forma tetraédrica (figura 3), donde cada cara del tetraedro es un triángulo equilátero. A partir de este hecho se suponía, hasta el siglo pasado, que todos los átomos con un número de coordinación de cuatro deberían formar tetraedros. Para muchos compuestos de coordinación

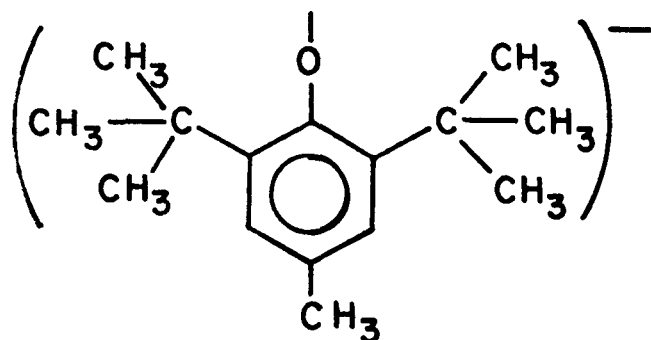


Figura 2.

ello es cierto, por ejemplo, $[\text{NiCl}_4]^-$ y $[\text{BeF}_4]^-$. Sin embargo, Alfred Werner demostró, a finales del siglo pasado, que los compuestos de coordinación que contienen al ion Pt son planos. Llegó a esta conclusión al observar que del complejo neutro $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ existen dos isómeros, con diferentes propiedades. En uno de ellos, los dos átomos de cloro están en los vértices adyacentes de un cuadrado (isómero *cis*), y en el otro, se encuentran en vértices opuestos (isómero *trans*) (figura 4). Esto no sería posible en un tetraedro regular, que tiene todas sus esquinas equivalentes y todas son equidistantes

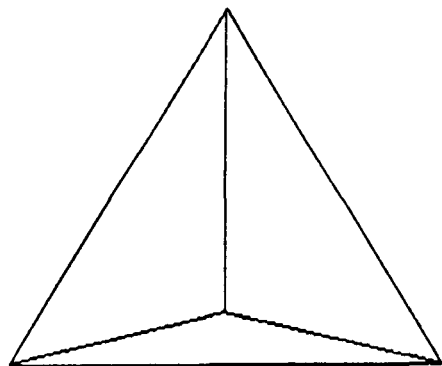


Figura 3.

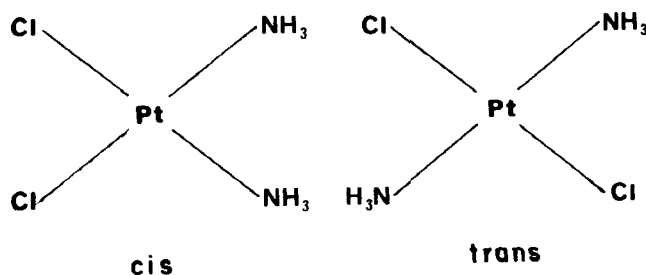


Figura 4.

unas de otras. Actualmente se conocen muchos otros compuestos de coordinación tetracoordinados que son planos.

El que un compuesto de coordinación sea tetraédrico o plano depende principalmente del metal. Sin embargo, frecuentemente también otros factores juegan un papel importante. La molécula $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ (PEt_3 =trietilfosfina) es plana, pero la molécula $[\text{Ni}(\text{P}\Phi_3)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{P}\Phi_3$ =trifenilfosfina; $\Phi=\text{C}_6\text{H}_5$) es tetraédrica. Esta diferencia se debe, sin lugar a dudas, al hecho de que el grupo $\text{P}\Phi_3$ es mucho más voluminoso que el grupo PEt_3 y requiere de más espacio. (Note que los ángulos en un compuesto tetracoordinado plano son de 90° , pero en un tetraédrico son de 109.5° .)

Pentacoordinación

Dos formas diferentes son posibles para estructuras pentacoordinadas:

- Los carbonilos metálicos $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y el relacionado $[\text{Co}(\text{CNO})_5]^+$, son todos bipirámides triangulares en los que cada cara es aproximadamente un triángulo equilátero (figura 5).
- La otra forma bien establecida para arreglos pentacoordinados se ejemplifica por el pentacianoniquelato (3-) en donde los isómeros en forma de pirámide cuadrada y bipirámide trigonal coexisten en el mismo cristal (figura 6).

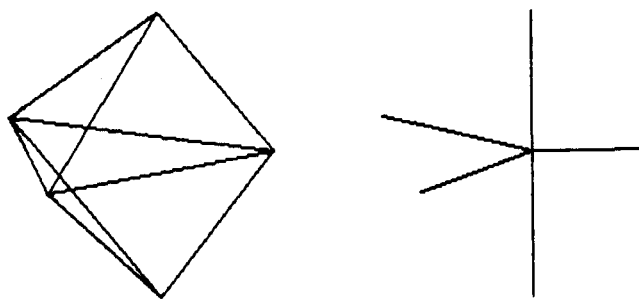


Figura 5.

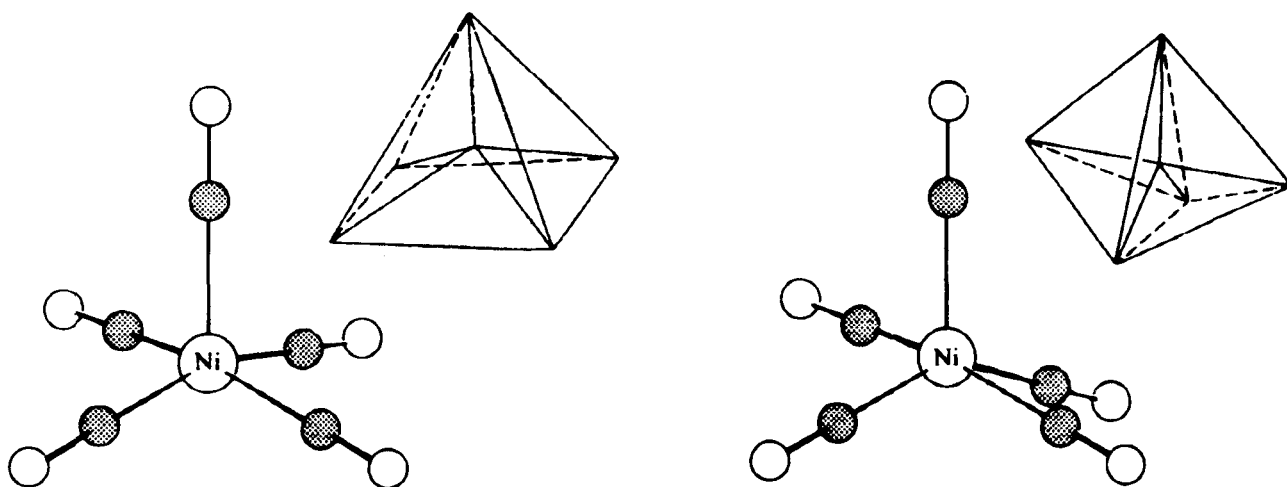


Figura 6.

Hexacoordinación

El número de coordinación seis ha sido mucho más estudiado que cualquiera de los otros. Por muchos años se creyó que todos los compuestos de coordinación hexacoordinados eran octaédricos, pero actualmente se sabe que algunos pocos poseen otras formas. Werner propuso el modelo octaédrico por conteo de isómeros, como en el caso de los compuestos de coordinación cuadrados, y más tarde, por el estudio de la actividad óptica de compuestos de coordinación disimétricos.² Consideró primeramente tres posibilidades: un hexágono plano, un prisma triangular, y un octaedro regular. Cada una de estas posibilidades es plausible, ya que todas las esquinas son equivalentes. Todas ellas pueden usarse para explicar casos tales como el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, pero para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, difieren marcadamente. En un hexágono plano los cloros pueden colocarse en posiciones 1-2, 1-3, y 1-4, por lo que existirían tres isómeros (llamados orto, meta, y para) (figura 7). En un prisma triangular, existen también tres isómeros. Sin embargo, en un octaedro regular, habría sólo dos isómeros.

A finales del s. XIX se conocían varios casos de compuestos de coordinación hexacoordinados en los cuales había cuatro grupos no metálicos iguales y otros dos diferentes. En algunos de estos casos se habían aislado dos isómeros, pero en ningún caso tres. Con esta insuficiente prueba experimental, Werner se inclinó por el octaedro. Esto fue muy riesgoso, ya que una tercera forma que pudiera encontrarse para estos compuestos hubiera hecho que la teoría de Werner se derrumbara. De hecho, hubo varios informes del descubrimiento de un tercer isómero, pero todos ellos fueron erróneos. Afortunadamente para Werner, no se encontró eviden-

cia que contradijera el modelo octaédrico propuesto por él y actualmente este modelo ha sido confirmado por medios químicos y físicos.

Algún tiempo después de que formuló su teoría, Werner observó que si los ligantes podían unirse al metal a través de dos átomos (formando entonces un anillo), el octaedro podía formar estructuras disimétricas y por lo tanto dar soluciones ópticamente activas. Los anillos que él previó se denominan ahora anillos "quelato". Éstos se preparan efectivamente si se usan

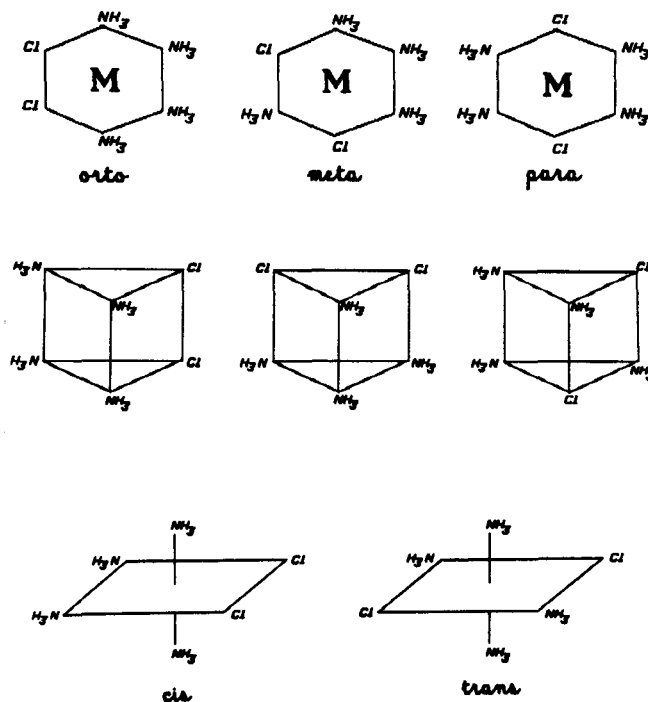


Figura 7.

(2) Compuestos no superponibles relacionados entre sí por un plano especular.

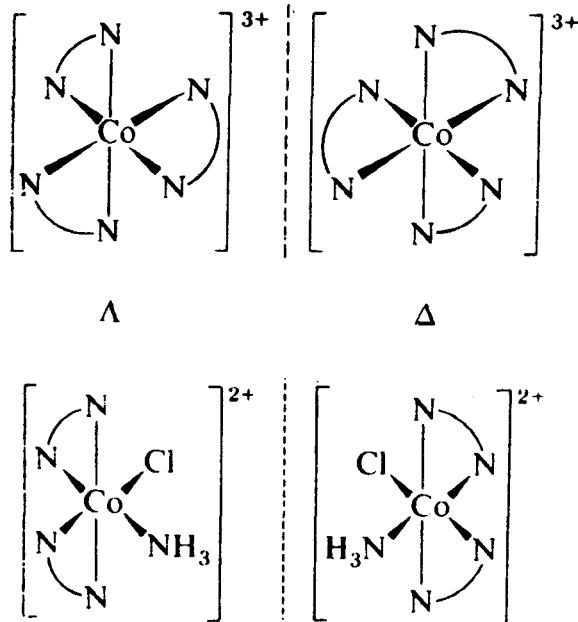


Figura 8.

estructuras tales como la etilendiamina (en), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, donde cada grupo $-\text{NH}_2$ actúa como una molécula de amoníaco. Por lo tanto el ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ corresponde al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en muchas formas, pero no tiene plano de simetría o centro de inversión (figura 8). El ion mostrado a la derecha es la imagen especular del de la izquierda, y no son superponibles. Se observa el mismo efecto si el compuesto tiene dos grupos sencillos en esquinas adyacentes y dos grupos quelantes (figura 9).

El ion $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ fue el primero que Werner pudo separar en las dos formas ópticamente activas. Este experimento demostró claramente la certeza de sus teorías y que los compuestos de coordinación hexacoordinados con los que trabajó son realmente octaédricos.

Sin embargo, se ha encontrado recientemente que

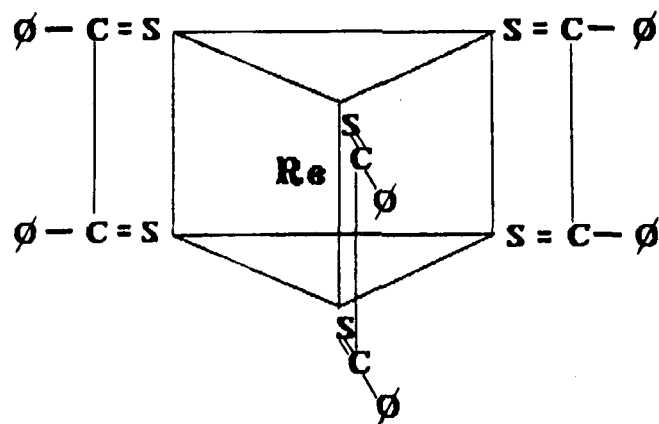


Figura 9.

no todos los compuestos de coordinación hexacoordinados son octaédricos. Se ha demostrado por análisis de rayos X que en cristales de $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{F}_2)_2$, el compuesto de coordinación de renio tiene la forma de un prisma triangular (figura 9). Cada grupo $\text{S}_2\text{C}_2\text{F}_2$, *cis*-1,2-difenileno-1,2-ditiolato, se extiende sobre uno de los lados verticales del prisma. Existe, por supuesto, otra posibilidad: aquella en que los grupos no metálicos ocupan dos lados horizontales y un lado vertical del prisma. Sin embargo, ésta no se ha encontrado hasta la fecha.

Otra forma de arreglo hexacoordinado, la pirámide pentagonal, se logra en el compuesto de coordinación $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ (O_2 =peroxo; NC_5H_5 =piridina). Un átomo de oxígeno se encuentra en el vértice de la pirámide, los dos grupos peroxo se extienden sobre dos parejas de lados de la base y el átomo de nitrógeno de la piridina ocupa la última posición de la misma (figura 10).

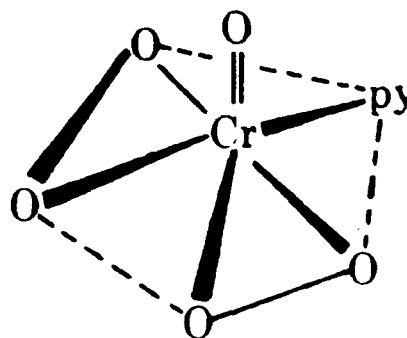


Figura 10.

Número de coordinación siete y mayores

Números de coordinación siete son relativamente raros, y la estructura más frecuente es la bipirámide pentagonal como en el caso del $[\text{UF}_7]^{3-}$ y del $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ (figura 11).

Conforme el número de coordinación se incrementa, también aumentan las posibilidades para un número más grande de formas geométricas. Así, se conocen al

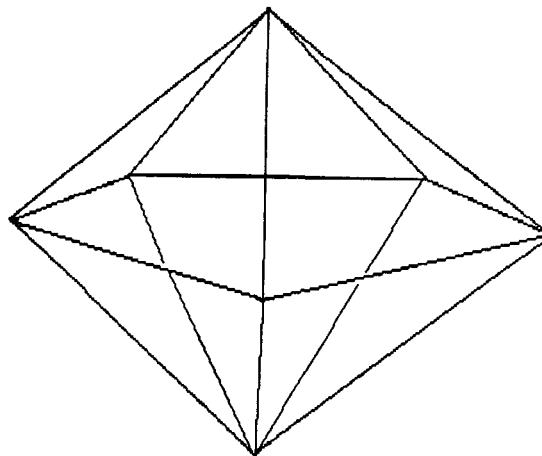


Figura 11.

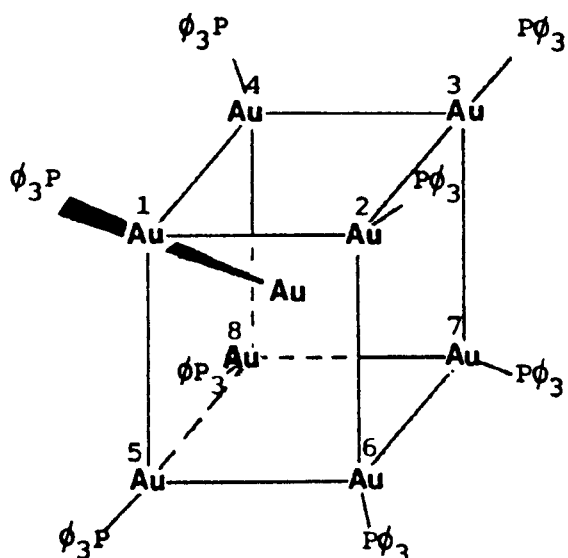


Figura 12.

menos cinco formas para el número de coordinación ocho. Las estructuras de éstos se han determinado por medios físicos tales como difracción de rayos X, momentos dipolares, y resonancia magnética nuclear. Geométricamente, el más simple de ellos es un cubo, como por ejemplo los aniones de $[\text{PaF}_8]^{3-}$ y $[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$. El cúmulo de oro $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]$ es también esencialmente cúbico (figura 12). Un átomo de oro, localizado en el centro del cubo, está rodeado por otros ocho, cada uno en una esquina del cubo. Los átomos de los vértices se enlazan al átomo de oro central y a otros tres átomos de oro (a lo largo de las aristas del cubo). Por lo tanto, el átomo de oro de la posición 1 está unido a los de las posiciones 2, 4 y 5, además de estarlo al átomo central. Cada uno de los átomos de oro de los vértices se une también a una molécula de trifenilfosfina.

Si un cubo se gira de forma que las caras superior e

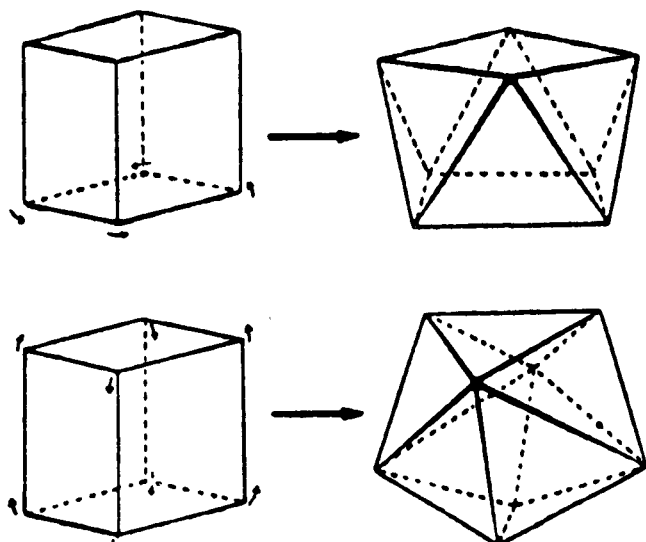


Figura 13.

inferior se encuentran a 45° una de otra (pero paralelas todavía) se forma un antiprisma cuadrado (figura 13). El antiprisma tiene diez caras, ocho triangulares y dos cuadradas. El ion $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ tiene esta forma en el estado sólido. Es interesante que este ion presente formas diferentes en solución y en fase sólida, sin duda a causa de que en este último caso las fuerzas cristalinas mantienen una influencia suficientemente fuerte para lograr la utilización del espacio más eficientemente.

El dodecaedro, por otro lado, posee doce caras, las cuales pueden formarse doblando dos caras cuadradas del cubo de una manera alternada, convirtiendo cada una de estas caras cuadradas en dos triángulos. Es necesario entonces hacer ligeros ajustes para igualar todas las caras triangulares (figura 14). El ion $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$ (ox = oxalato) es un dodecaedro (figura 15).

Muchos iones metálicos muy grandes son octacoordinados con otra forma diferente para su estructura, la bipirámide hexagonal. Esto es ilustrado por el compuesto de coordinación $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (figura 16). El

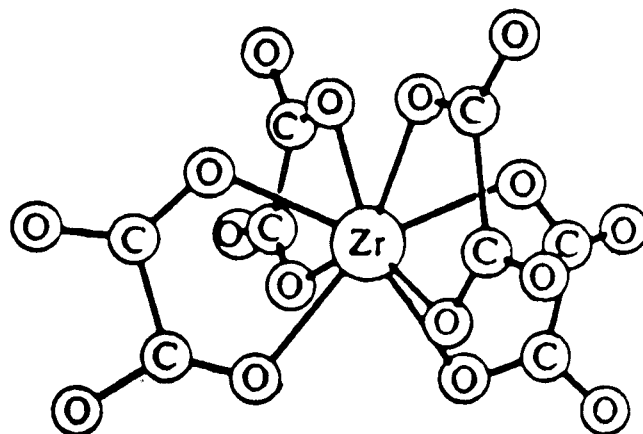


Figura 14.

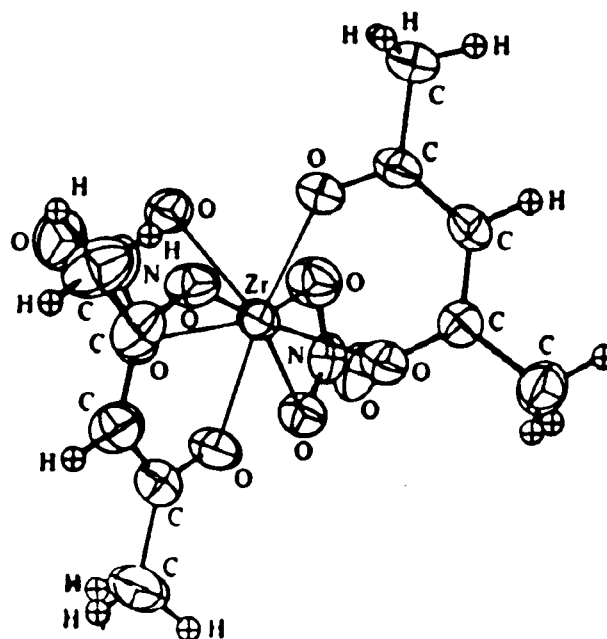


Figura 15.

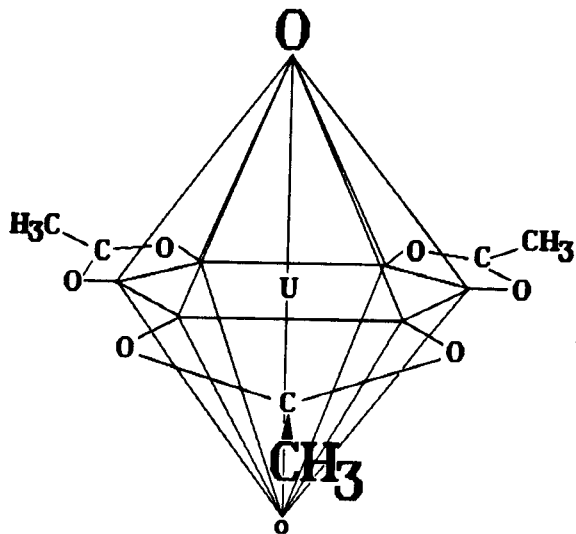


Figura 16.

átomo de uranio está en el centro de esta estructura y dos de oxígeno se encuentran por arriba y por debajo de él. Los tres grupos acetato ocupan lados alternados rodeando el plano ecuatorial.

Existen, por supuesto, números de coordinación mayores de ocho, pero su geometría no ha sido resuelta completamente y el número de ejemplos es reducido. El ion $[ReH_9]^{2-}$ es un prisma trigonal cuyas caras rectangulares han sido utilizadas (figura 17).

También cabe mencionar que números de coordinación altos se encuentran principalmente en los compuestos de coordinación de los iones lantánidos y actínidos. El ion nitrato es capaz de formar complejos de números de coordinación muy altos con estos iones metálicos, gracias a la corta distancia entre sus átomos de oxígeno. Un ejemplo de este tipo lo es el anión pentanitrocercato(III), $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ (figura 18). Cada ion nitrato está ocupando un vértice de una bipirámide trigonal. El número de coordinación es de 10 ya que cada ion nitrato es bidentado.

Arreglos de doce vértices no son muy comunes, pero

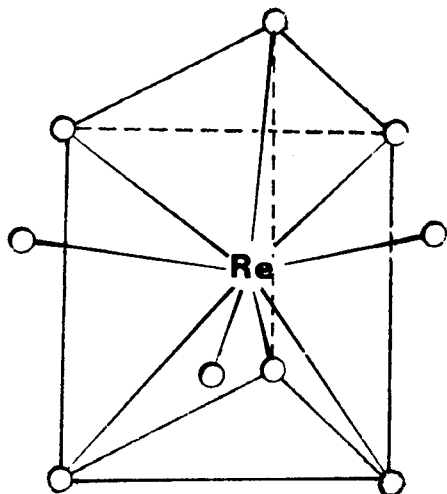


Figura 17.

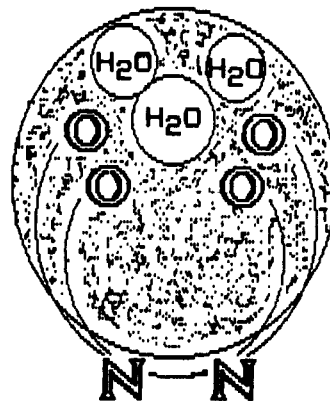


Figura 18.

un ejemplo de este número de coordinación lo constituye la molécula $[Zr(BH_4)_4]$ (figura 19).

La gama de números de coordinación y posibles arreglos geométricos para los compuestos inorgánicos aquí presentada es sólo una prueba de la riqueza química de estos compuestos y constituye una invitación y un reto para las siguientes generaciones de químicos. Σ

Lecturas recomendadas

1. Cotton, F.A. y Wilkinson, G., *Química inorgánica avanzada*. Cualquiera de las ediciones en español. Editorial LIMUSA.
2. Huheey, James E., *Química inorgánica*. Cualquier edición en español. Editorial HARLA.
3. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, First edition, Pergamon Press, 1984.
4. Jolly, William L., *Principios de química inorgánica*. McGraw-Hill, 1979.
5. Butler, I.S. and Harrod, J.F., *Inorganic Chemistry: Principles and Applications*, Benjamin/Cummings Publishing Co., 1989.

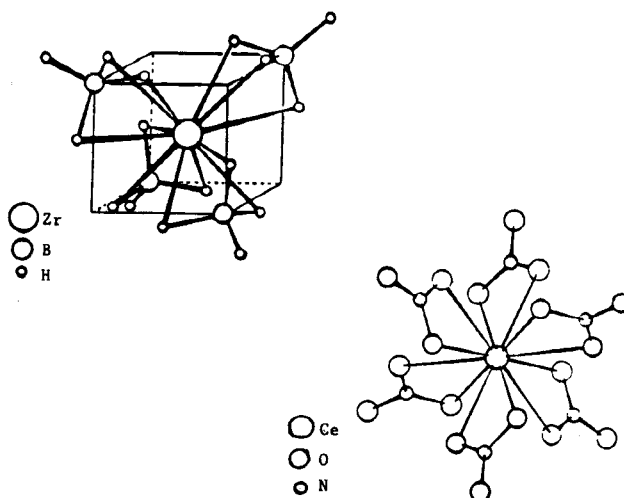


Figura 19.