

Seminario Complejos de metales de transición

Preguntas:

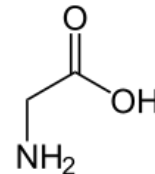
- 1) a) ¿Por qué son los metales de transición los principales formadores de compuestos de coordinación?
b) ¿Qué son los ligandos o agentes complejantes? ¿Qué es un quelato?
c) Describa cualitativamente de acuerdo a la TCC como se ven afectados los orbitales *d* de un metal (M^{+n}) en presencia de un campo ligando de geometría: octaédrica, tetraédrica y distorsión tetragonal a plano cuadrada.
- 2) Explique el significado de los siguientes términos: delta (Δ), número de coordinación, complejo de spin alto y de spin bajo, momento magnético, serie espectroquímica, isómero.
- 3) ¿Qué propiedades de los ligandos determinan la magnitud del desdoblamiento de energía de los orbitales *d*?
- 4) Relacione la energía del desdoblamiento de orbitales *d* de un complejo, con las bandas de absorción en el UV-visible. ¿Cuál es la diferencia con los espectros atómicos?
- 5) ¿Cómo calcula de manera aproximada el momento magnético de un ion complejo de un metal de la primera serie de transición? ¿Existe alguna forma sencilla de medirlo experimentalmente?

Problemas:

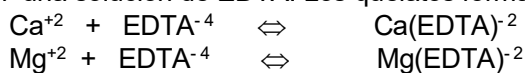
- 1) Indique el número de electrones *d*, número de coordinación y estado de oxidación de cada uno de los siguientes complejos:
i) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$ ii) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{3-}$ iii) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_4]$ iv) $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2]$ v) $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OH}]^{3-}$
vi) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Cl}_2$
- 2) a) Escriba la fórmula de los siguientes compuestos (asegúrese de usar corchetes para señalar la esfera de coordinación):
i) nitrato de hexaaminocromo(III)
ii) sulfato de tetraaminocarbonatocobalto(III)
iii) bromuro de diclorobis(etilendiamino)platino(IV)
iv) diacuatetrabromovanadato(III) de potasio
v) ion tetraamincúprico o tetraaminocobre(II)
b) Nombre las siguientes especies:
i) $[\text{AlCl}_4]^-$ ii) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ iii) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ iv) $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ v) $\text{Cl}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$
vi) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- 3) Esquematice la geometría de:
a) *cis*- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]^{2-}$; b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ (tetraédrico); c) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; d) $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$;
e) *trans*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$.
- 4) a) Dibuje los dos isómeros geométricos del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{+2}$
b) Pueden prepararse dos compuestos diferentes cuya fórmula es: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ClBr}$. Dibuje las fórmulas estructurales para diferenciarlos. ¿De que tipo de isomería se trata?
- 5) ¿Cuántos electrones *d* poseen los compuestos dados a continuación y dibuje el desdoblamiento de los orbitales *d* que se producirá para cada geometría, ubicando los electrones de acuerdo al campo producido por cada ligando:
a) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ b) $[\text{Ru}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ c) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ d) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ e) $\text{Na}_2[\text{CoCl}_4]$ f) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

- 6) Los complejos diamagnéticos de Co(III) como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ y $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$ son de color amarillo naranja. Por el contrario, los complejos paramagnéticos $[\text{CoF}_6]^{-3}$ y $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ son azules. Explique cualitativamente las diferencias en el color y los momentos magnéticos.
- 7) Una solución de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ es verde y posee un $\mu = 2.90\text{MB}$, mientras que una solución de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$ es incolora y diamagnética. Sugiera una explicación cualitativa de estos hechos. Dibuje la geometría molecular y el desdoblamiento de orbitales d para cada uno de los iones complejos.
- 8) El $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ es verde y el $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ es púrpura.
- Prediga en que zona del espectro electromagnético absorben.
 - ¿Cuál de los iones absorbe a menor longitud de onda?
 - ¿Están de acuerdo sus conclusiones con la serie espectroquímica?
- 9) a) ¿Cuál es valor del Δ_o (en kJ/mol), si se necesita una longitud de onda $\lambda = 510\text{nm}$ para excitar el electrón del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$?
- b) El Δ_o para el $[\text{CrF}_6]^{-3}$ es de 182 kJ/mol. Calcule la longitud de onda para la transición electrónica más intensa de este complejo ¿absorbe en el visible?
- 10) La Oxihemoglobina, hemoglobina con oxígeno unido al hierro, es un complejo de Fe(II) de bajo spin. La Deoxihemoglobina, no posee oxígeno y es un complejo de alto spin.
- ¿Cuántos electrones desapareados tiene el metal central en cada caso?
 - Explique cualitativamente porque las dos formas tienen diferentes colores, HbO_2 es roja y Hb tiene una tonalidad azul.
- 11) Trazas de diferentes iones metálicos existen en el torrente sanguíneo como complejos con aminoácidos o péptidos pequeños. El anión del aminoácido glicina (gly) es capaz de actuar como ligando bidentado a través del N y el O. Dibuje los isómeros posibles de:

- $[\text{Zn}(\text{gly})_2]$ tetraédrico
 - $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$ plano cuadrado
 - $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ octaédrico
- (Use el esquema N - O para representar el ligando)



- 12) La concentración total de Ca^{+2} y Mg^{+2} en una muestra de agua dura fue determinada titulando con una solución de EDTA. Los quelatos formados son:



Se necesitaron 31.5 ml de solución $1.04 \times 10^{-4} \text{M}$ de EDTA. A 100 ml de una segunda alícuota de la muestra se la trató con ion sulfato para precipitar el calcio como CaSO_4 . El ion magnesio fue titulado con 18.7 ml de la misma solución de EDTA. Calcule las concentraciones de los dos iones en la muestra, en mg/l.