

# Seminario Complejos de metales de transición

## Preguntas:

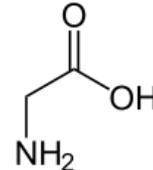
- 1) a) ¿Por qué son los metales de transición los principales formadores de compuestos de coordinación?  
b) ¿Qué son los ligandos o agentes complejantes? ¿Qué es un quelato?  
c) Describa cualitativamente de acuerdo a la TCC como se ven afectados los orbitales  $d$  de un metal ( $M^{+n}$ ) en presencia de un campo ligando de geometría: octaédrica, tetraédrica y distorsión tetragonal a plano cuadrada.
- 2) Explique el significado de los siguientes términos: delta ( $\Delta$ ), 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:

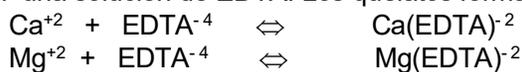
- 1) Indique el número de electrones  $d$ , número de coordinación y estado de oxidación de cada uno de los siguientes complejos:  
i)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$  ii)  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{3-}$  iii)  $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_4]$  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)  $\text{cis}-[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]^{2-}$ ; 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)  $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ .
- 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  $\Delta_o$  (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  $\Delta_o$  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,  $\text{HbO}_2$  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  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  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  $\text{CaSO}_4$ . 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.