

- Trabajo Práctico n° 4.
Volumetría complejométrica.

Química Analítica
2º C.S.A.

Prof. Cecilia Penaloza

Tema: Volumetría complejométrica.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

¿QUIENES SON?

- Como los elementos metálicos tienden a perder electrones quedando como iones metálicos con carga positiva, y desde luego no pudiendo existir aisladamente, se acompañan de aniones cuyas cargas negativas equilibran al catión metálico asociándose y produciendo cuerpos neutros.

Metales de Transición

> Según la IUPAC, un elemento de transición es un elemento cuyo átomo posee un subnivel "d" incompleto, o bien aquél que puede dar lugar a uno o varios cationes con un subnivel d incompleto.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$[\text{Ar}]3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$
Mo					Ag
$[\text{Kr}]4d^55s^1$				$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	
				Au	
				$[\text{Xe}]5d^{10}6s^1$	

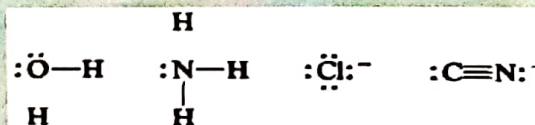
Reactividad Química.....

- Además, los iones metálicos actúan como **ácidos de Lewis** (aceptor de un par de electrones). Los aniones o moléculas con pares no compartidos pueden actuar como **bases de Lewis** (dador de un par de electrones) y asociarse al centro metálico.

- Estas especies se conocen como iones complejos o sencillamente complejos.
- Los compuestos que los contienen se denominan:
- Compuestos de Coordinación.**

Estructura de los Complejos

- Las moléculas o los iones que rodean a un ion metálico en un complejo se conocen como **agentes acomplejantes o ligandos** (Latín ligare=unir).
- Normalmente los ligandos son aniones o moléculas polares. Además tienen un par de electrones de valencia no compartidos:



Tipos de Ligantes

Los ligantes se clasifican en: **Ligantes Aniónicos** y **Ligante Neutros**.

> LIGANTES NEUTROS:

H₂O : Acuo CO : Carbonil C₅H₅N: Piridin

NH₃ : Amin^o N₃ : Azida *NO₂ neutro*

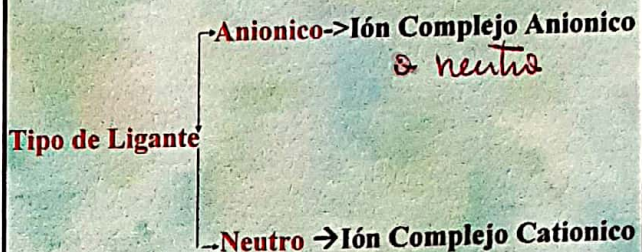
> LIGANTES ANIÓNICOS:

Br⁻ : Bromo Cl⁻ : Cloro CN⁻ : Ciano OH⁻ : Hidroxo

CO₃²⁻ : Carbonato C₂O₄²⁻ : Oxalato O²⁻ : Oxo

O₂²⁻ : Peroxo HS⁻ : Mercapto S₂²⁻ : Tio

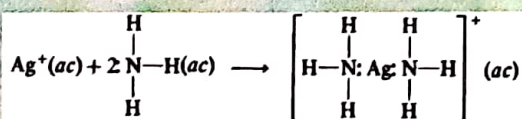
Relación Tipo de ligante - Ion Complejo



- En muchos casos, podemos pensar en el enlace entre un ion metálico y sus ligandos como en una atracción electrostática entre el catión y los iones o dipolos negativos que lo rodean, orientados con sus extremos negativos hacia el ion metálico.
- Además corresponde la formación de estos compuestos a una **reacción ácido-base de Lewis**.

- La capacidad de los iones metálicos de formar complejos **aumenta a medida que aumenta la carga positiva del catión** y que disminuye su tamaño.
- Los complejos más débiles están formados por los iones de los metales alcalinos Na⁺ y K⁺. Por el contrario, los iones 2+ y 3+ de los elementos de transición muestran una gran tendencia a formarlos.

- Como los iones metálicos tienen orbitales de valencia vacíos, pueden actuar como **ácidos de Lewis** (aceptor de pares electrónicos). Ya que los ligandos tienen pares no compartidos de electrones, pueden funcionar como **bases de Lewis** (donadores de pares electrónicos). Podemos considerar que la unión entre un metal y un ligando se forma cuando se comparte un par de electrones que inicialmente estaba en el ligando:



- Al formar un **complejo**, se dice que los **ligandos se coordinan al metal** o se **acomplejan** con el metal.
- El metal central y los ligandos enlazados a él constituyen la **Esfera de Coordinación**.
- Al escribir la fórmula química para un compuesto de coordinación, utilizamos **paréntesis rectangulares** para indicar los grupos que están dentro de la esfera de coordinación y separarlo de otras partes del compuesto.

- P. ej., $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ representa un compuesto de coordinación que consiste en el ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y el ion SO_4^{2-}

- los 4 ligandos de amoníaco están enlazados directamente al ion cobre (II).

Propiedades y características

- Un complejo es una especie química distinta, con propiedades físicas y químicas propias y diferentes al ion metálico y a los ligandos que lo componen.
- La formación de un complejo también puede cambiar drásticamente otras propiedades de los iones metálicos, como la facilidad de oxidación o de reducción.

- P. ej., Ag^+ se reduce fácilmente en agua (a $\text{Ag}_{(s)}$). En cambio $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ no se reduce fácilmente porque el ion plata se acompleja con el CN^- y esto lo estabiliza en el estado de oxidación de +1.

Cargas

- La carga de un complejo es la suma de las cargas sobre el átomo central y los ligandos que lo rodean. En $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ podemos deducir la carga sobre el complejo, si primero reconocemos a SO_4^{2-} como el ion sulfato y por consiguiente con -2.
- Debido a que el compuesto es neutro, el ion complejo debe tener una carga 2+: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

- Podemos usar la carga del ion complejo para deducir el número de oxidación del Cu. Como los ligandos de NH_3 son neutros, el número de oxidación del Cu debe ser +2.

$$+2 + 4(0) = +2$$

Ejercicios...

1. ¿Cuál es el número de oxidación del metal central en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$?
2. ¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion metálico de platino (IV) rodeado por tres moléculas de amoníaco y tres iones bromuro?. Escriba además la fórmula del ion complejo.
3. Dado que un ion complejo contiene un cromo (III) enlazado a cuatro moléculas de agua y a dos iones cloruro, escriba la fórmula.

Desarrollo...

- 1. Los grupos NO_3 son el ion nitrato que tiene una carga de 1^- , NO_3^- . Los ligandos NH_3 son neutros; el Cl es un ion cloruro coordinado y por consiguiente tiene una carga de 1^- . La suma de todas las cargas debe ser 0:

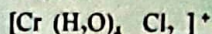
$$X + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$



por consiguiente el número de oxidación del Co X debe ser +3.

- 2. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^+$
- 3. El metal tiene un número de oxidación +3, el agua es neutra, y el cloruro tiene una carga de 1^- :

$$+3 + 4(0) + 2(-1) = +1$$



Número de Coordinación

- El átomo del ligando unido directamente al metal se llama *átomo donador*. P. ej., el N es el átomo donador en el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
- El número de átomos donadores unidos a un metal se conoce como su *número de coordinación*. En $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ la plata tiene un número de coordinación de 2; en $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ el Cr tiene un número de coordinación de 6.

- Algunos iones metálicos tienen números de coordinación constantes. P. ej., cromo (III) y cobalto (III) invariablemente es 6, y platino (II) siempre es 4.

- No obstante, los números de coordinación de la mayoría de los iones metálicos varían con el ligando.
- Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.

Geometría

- Los complejos con 4 ligandos tienen dos geometrías comunes: tetraédrica y cuadrada plana.
- La tetraédrica es común entre metales que no son de transición. La cuadrada plana es común entre los iones de metales de transición con 8 electrones d en la capa de valencia.
- La mayoría de los complejos con 6 ligandos tienen geometría octaédrica.

Reglas de Formulación y Nomenclatura...

- Para escribir la fórmula de los complejos se coloca en primer lugar el símbolo del átomo o ion central y a su derecha se van anotando primero los ligandos iónicos y luego los neutros, siguiendo dentro de cada clase un orden alfabético (orden basado en el símbolo de los átomos enlazados al ion central):

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ los iones CN^- ($\text{C} \equiv \text{N}$) antes que la molécula neutra de H_2O

$[\text{NiCl}_2(\text{CO})_2]^-$ los iones Cl^- antes que el ion CO

$[\text{CrF}_6]^-$ los iones F^- antes que el ion O^{2-}



- Al nombrar dichos compuestos, primero se mencionan los ligandos en orden alfabético: los ligando aniónicos se citan como tales (H^- , hidruro; HSO_3^- , hidrógenosulfito; ClO_4^- , perclorato, etc...). Sin embargo, algunos tienen nombres algo modificado:

ANION	NOMBRE
F^-	Fluoro
Cl^-	Cloro
Br^-	Bromo
I^-	Yodo
O^{2-}	Oxo
OH^-	Hidroxio
O_2^{2-}	Peroxo
HS^-	Mercapto
S^{2-}	Tio
CN^-	ciano

- Para citar los ligandos neutros o catiónicos se utiliza su nombre corriente, a excepción de los ligandos H_2O y NH_3 que se denominan *aqua* y *amina*. Los grupos NO (nitrosilo) y CO (carbonilo) se consideran ligandos neutros.

- Debe precisarse que cuando se determina el orden alfabético no se tienen en cuenta los prefijos multiplicativos utilizados para indicar la presencia de varias moléculas de un mismo ligando. P. ej., *aqua*, *diaqua* y *triaqua* van antes que *ciano*.

- Finalmente, cuando se han nombrado todos los ligandos se cita al **átomo central**: si se trata de un complejo aniónico, añadiendo a la raíz característica del átomo central la terminación *ato* e indicando el estado de oxidación de dicho átomo entre paréntesis.

- Por ejemplo:

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ ion hexafluoroferrato (III)

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ion aquapentacianoferrato (III)

- Si se trata de un complejo neutro o catiónico, no se añade ningún sufijo al nombre del átomo central.

- Por ejemplo:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion hexaaquahierro (II)

- Como alternativa a la nomenclatura de Stock puede utilizarse el sistema de Ewens-Bassett: después del nombre del ion se indica la carga global de éste entre paréntesis:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion diamminaplata

ion diamminaplata (1+)

$[\text{CrF}_4\text{O}]^-$ ion tetrafluorooxocromato (V)

ion tetrafluorooxocromato (1-)

$[\text{V}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ ion pentacianonitrosilvanadato (III)

Ahora tu...

- $[\text{OsCl}_5\text{N}]^{2-}$
- $[\text{Mn}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$
- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$
- $[\text{NiCl}_3(\text{ClO}_4)]^{2-}$

Revisa tus respuestas...

- ion pentacloronitruroosmiato (IV)
 - ion pentacloronitruroosmiato (2-)
 - ion diaquatetrakis(tiocianato)manganato (II)
 - ion diaquatetrakis(tiocianato)manganato (2-)
 - triamminatriclorocobalto (III)
 - triamminatriclorocobalto
 - ion tricloropercloratoniccolato (II)*
 - ion tricloropercloratoniccolato (2-)
- *para evitar la palabra niquelato que puede confundirse con quelato (ligando unido al átomo central a través de 2 o más puntos).*

Un último detalle...

- Hay algunos ligandos que son capaces de unirse al átomo central en dos formas distintas. P. ej., NO_2 puede unirse a través del oxígeno ($-\text{ONO}$, ion *nitrito*) o a través del nitrógeno ($-\text{NO}_2$, ion *nitro*). El SCN puede unirse por el azufre ($-\text{SCN}$, ion *tiocianato*) o por el nitrógeno ($-\text{NCS}$, ion *isotiocianato*).

Sales derivadas de Complejos...

- Como es lógico, los complejos se aíslan en forma de sales. Éstas se nombran como tales, con la peculiaridad de que aquí el anión o el catión (o ambos) son iones complejos:

COMPLEJO	CATIÓN	ANIÓN	NOMBRE DE LA SAL
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	K^+	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	hexacianoferrato (II) de potasio
$\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{NCS})_6]$	Mg^{2+}	$[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$	hexakis(isotiocianato)niccolato (II) de magnesio
$\text{Ca}[\text{ICl}_4]_2$	Ca^{2+}	$[\text{ICl}_4]^-$	tetracloroyodato (III) de calcio

Sales derivadas de Complejos:

COMPLEJO	CATIÓN	ANIÓN	NOMBRE DE LA SAL
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Cl^-	cloruro de hexaapacolato (II)
$[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	NO_2^-	nitrito de tetraamminocuperozidohierro (III)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	SO_4^{2-}	sulfato de tetraamminocobre (II)

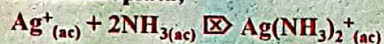
Tarea..

1. Hexacianovanadato (II) de calcio
2. tetracloroplatinato (II) de potasio
3. carbonitrilo(tiocianato)cobaltato (I) de sodio
4. hexacianoferrato (II) de amonio
5. hexacianoferrato (III) de amonio
6. Pentacianonitrosilferrato (III) de amonio
7. cloruro de pentaamminoclorocromo (III)
8. cloruro de tetraamminadichlorocromo (III)
9. sulfato de hexaaquazinc
10. nitrato de tetraamminacadmio

Constante de Formación K_f

- La estabilidad de un complejo en solución acuosa se juzga por la magnitud de la constante de equilibrio para la formación del ion complejo a partir del ion metálico hidratado.

- P. ej., ion diaminoplatá;



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7$$

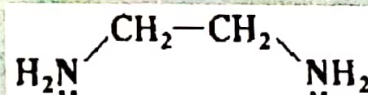
Constantes de formación de algunos iones metálicos complejos en agua a 25°C

Ion Complejo	K_f	Ecuación de equilibrio
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,7 \cdot 10^7$	$\text{Ag}^+_{(ac)} + 2\text{NH}_3_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(ac)}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \cdot 10^{21}$	$\text{Ag}^+_{(ac)} + 2\text{CN}^-_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(ac)}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$\text{Ag}^+_{(ac)} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}_{(ac)}$
CdBr_4^{2-}	$5 \cdot 10^3$	$\text{Cd}^{2+}_{(ac)} + 4\text{Br}^-_{(ac)} \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}_{(ac)}$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$8 \cdot 10^{-5}$	$\text{Cr}^{3+}_{(ac)} + 4\text{OH}^-_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-_{(ac)}$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^-$	$1 \cdot 10^3$	$\text{Co}^{2+}_{(ac)} + 4\text{SCN}^-_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^-_{(ac)}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5 \cdot 10^{12}$	$\text{Cu}^{2+}_{(ac)} + 4\text{NH}_3_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(ac)}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{25}$	$\text{Cu}^{2+}_{(ac)} + 4\text{CN}^-_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}_{(ac)}$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$5,5 \cdot 10^8$	$\text{Ni}^{2+}_{(ac)} + 6\text{NH}_3_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}_{(ac)}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{23}$	$\text{Fe}^{2+}_{(ac)} + 6\text{CN}^-_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}_{(ac)}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{22}$	$\text{Fe}^{3+}_{(ac)} + 6\text{CN}^-_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}_{(ac)}$

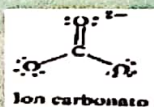
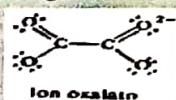
Quelatos.

- Los ligandos explicados hasta ahora como NH_3 y Cl^- se denominan **ligandos monodentados** (latín, "un diente").
- Estos ligandos tienen un átomo donador simple y son capaces de ocupar solamente un sitio en una esfera de coordinación.
- Algunos ligandos tienen **dos o más átomos donadores** que pueden coordinarse simultáneamente a un ion metálico, ocupando por lo tanto, **dos o más sitios de coordinación**.

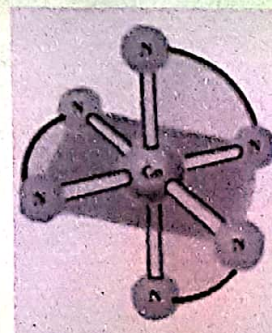
- Se denominan ligandos polidentados.
- Como parecen fijar el metal entre dos o más átomos donadores, los ligandos polidentados se llaman también agentes quelantes (griego Kele, "pinza").
- P. ej., etilendiamina:



- Este ligando, que se abrevia como *en*, tiene 2 átomos de N que tienen pares de electrones no compartidos.
- Estos átomos donadores están apartados y permiten que el ligando se envuelva alrededor del ion metálico, con los 2 átomos de N acomplejándose simultáneamente con el metal en posiciones adyacentes.
- Es un ligando **bidentado** así como:



- El ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ que contiene 3 ligandos de etilendiamina en la esfera octaédrica de coordinación del cobalto(III).



- En general los agentes quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados. Esto se ilustra por las K_f para:

$$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{ac})} + 6\text{NH}_3_{(\text{ac})} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}_{(\text{ac})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$

$$K_f = 4 \cdot 10^8$$

$$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{ac})} + 3\text{en}_{(\text{ac})} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}_{(\text{ac})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$

$$K_f = 2 \cdot 10^{18}$$
- Aunque en ambos casos el átomo donador es N, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}_{(\text{ac})}$ tiene una K_f casi 10^{10} veces la del $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}_{(\text{ac})}$

- Los agentes quelantes se emplean para evitar las reacciones acostumbradas de un ion metálico, sin tener que eliminarlo de la solución.
- P. ej., si un ion metálico interfiere con un análisis químico, se puede acomplejar eliminando su interferencia. El agente quelante encubre al ion.
- También se llaman *agentes secuestrantes*

Algunos usos...

- Se usan en alimentos (EDTA) para acomplejar los iones metálicos que se encuentran en muy pequeñas cantidades.
- Se usan en medicina para remover iones como Hg^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} perjudiciales para la salud.
- Se usan en tratamientos de envenenamiento por plomo (administración de $\text{Na}_2[\text{CaEDTA}]$ que forma un quelato con el plomo y se puede eliminar).

- Los mohos y líquenes secretan en forma natural agentes quelantes para capturar iones metálicos de las rocas de su hábitat.
- Los fosfatos (como tripolifosfato de sodio) se utiliza para secuestrar iones metálicos del agua dura para que no interfieran con la acción del jabón o detergentes.

Metales y Quelatos en Sistemas Vivos.

- De 26 elementos que son indispensables para la vida (H, Na, K, C, N, O, S, Ca, etc.), 9 son metales de transición (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo).
- Su importancia ↓ capacidad para formar complejos.
- Muchas enzimas requieren iones metálicos para actuar.

- Aunque necesitamos pequeñas cantidades, la deficiencia puede provocar enfermedades graves (P. ej., anemia ferropénica).
- P. ej., deficiencia de Mn en la dieta puede provocar trastornos convulsivos.
- Entre los agentes quelantes más importantes en la naturaleza están los que derivan de la molécula de porfina:

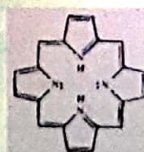
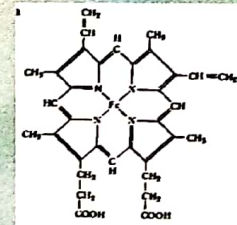


Figura 25.8 Estructura de la molécula de porfina. Esta molécula forma un ligando tetradentado con la piróla de dos protones unidos a los átomos de nitrógeno. La porfina es el componente básico de las porfirinas, compuestos cuyos complejos juegan diversos papeles importantes en la naturaleza.

- Esta molécula puede coordinar a un metal utilizando los 4 átomos de N como donadores.
- Al coordinarse a un metal, los dos H⁺ enlazados con el N son desplazados.
- Los complejos que derivan de la porfina se llaman porfirinas.
- Porfirinas diferentes contienen metales diferentes.

- Dos de las porfirinas más importantes son el grupo heme que contiene hierro(II) y la clorofila que contiene magnesio(II).
- La hemoglobina contiene 4 subunidades heme:

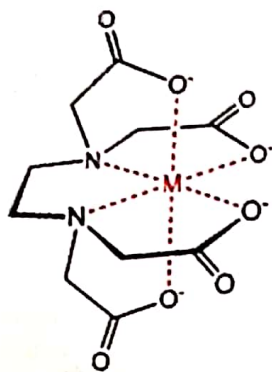


- El hierro está coordinado a los 4 átomos de N de la porfina y también a un átomo de N de la proteína que compone la mayor parte de la hemoglobina.
- La sexta posición alrededor del Fe está ocupada ya sea por O₂ (oxihemoglobina, rojo brillante) o H₂O (desoxihemoglobina, rojo púrpura)

Color..

- De los aspectos más notables de los metales de transición es que suelen tener color.
- El color cambia a medida que cambian los ligandos que rodean al ion metálico.
- También depende del metal y de su e.o.

Agente quelante



Combinación Metal-EDTA= Quelato

Un **agente quelante** o antagonista de metales pesados, es una sustancia que en el cuerpo promueve la formación de complejos con iones de metales pesados, para de este modo evitar la toxicidad de éstos. A estos complejos se les conoce como quelatos, palabra que proviene de la palabra griega *chele* que significa "garra".

Antecedentes históricos

- Ciertos ácidos poliamínicos sintéticos que se conocían anteriormente como *agentes secuestradores orgánicos*, han sido utilizados como reactivos analíticos e industriales desde 1935. Estos compuestos, mayormente el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y sus derivados, poseen la propiedad química de combinarse con iones metálicos polivalentes en solución para formar complejos coordinados de anillo, no iónicos, solubles. La hemoglobina representa un ejemplo de quelatos que ocurren en la naturaleza en los que el hierro se combina y es retenido fuertemente en un complejo orgánico soluble que resulta en la formación de iones no metálicos.

Otra forma de fijar metales es mediante la formación de complejos sin anillo, en donde un metal específico se fija solamente a un radical del compuesto.

- La propiedad de fijar metales fue aprovechada por vez primera en procesos industriales tales como la fabricación de colorantes. Los quelantes eran utilizados para remover los iones metálicos contaminantes.

Importancia biomédica

Los metales pesados no pueden ser metabolizados por el cuerpo humano y persisten en el organismo donde ejercen sus efectos tóxicos cuando se combinan con uno o más grupos reactivos (ligandos) esenciales para las funciones fisiológicas normales. Los agentes quelantes se diseñan para competir con los metales por los grupos reactivos fisiológicos para así evitar o revertir sus efectos tóxicos e incrementar su excreción.

Los metales pesados, particularmente los que pertenecen a la serie de los metales de transición, pueden reaccionar con ligandos que contienen O-, S- y N- que en el organismo toman la forma de -OH, -COO⁻, OPO₃H⁻, >C=O, -SH, -S-S-, -NH₂ y >NH. EL complejo metálico resultante, conocido también como

2
compuesto de coordinación, está formado por un enlace coordinado en el cual ambos electrones son contribuidos por el ligando.

El interés biológico de los quelantes se originó a partir de los esfuerzos hechos para controlar los restos de metales que contribuyen al deterioro de los alimentos.

La investigación toxicológica de algunos agentes quelantes que fueron propuestos como aditivos de los alimentos llevó a la observación de que la fuerte afinidad por los iones de calcio que caracteriza al EDTA da por resultado una disminución de los niveles de calcio en suero.

El concepto de quelación ha sido tomado por los farmacólogos en el desarrollo de nuevos agentes terapéuticos para pruebas clínicas en una amplia gama de alteraciones patológicas en las que se requiere remover de los tejidos o introducir al organismo iones metálicos con propósitos metabólicos.

- Se han utilizado quelatos de hierro en la terapéutica de anemias ferroprivas, quelatos de magnesio para el tratamiento de crisis hipertensivas y algunos complejos orgánicos de oro, como el tiomolato de oro y sodio en la terapéutica con oro para combatir la artritis reumatoide.

Tipos de quelantes naturales

Muchas son las sustancias que actúan como agentes quelantes, entre las que se encuentran la clorofila, el ~~clorato~~ ^{clorato}, varias enzimas y vitaminas.

Quelatos

- Los quelatos son complejos formados por la unión de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales. El proceso de formación del quelato se conoce como quelatación. El producto de tal reacción es un anillo heterocíclico. Un ligando quelatante es un ligando polidentado que se coordina a un ion central por dos o más átomos dativos. Los anillos de 5 a 6 miembros poseen más estabilidad por lo que se diseñan quelantes polidentados, es decir, multiligantes para lograr complejos de alta estabilidad. La formación de quelatos polidentados dan por resultado un compuesto mucho más estable que cuando el metal se une solamente con un átomo ligante (monodentado). Esto se debe sobre todo a efectos entrópicos ya que después de la primera coordinación las demás etapas suelen producirse liberando los ligandos coordinados anteriormente y aumentando así la entropía del sistema.

La estabilidad de los quelatos varían con el metal y los átomos ligantes. Por ejemplo, el mercurio y el plomo tienen mayor afinidad por el azufre y el nitrógeno que por los ligandos del oxígeno. Estas diferencias sirven como base de la acción de los quelantes en el cuerpo humano.

Los quelatos resultantes que se forman en el cuerpo son solubles en agua y se excretan intactos en gran parte por la orina, a una velocidad más rápida y que la esperada para el metal en sí.

Factores de uso de quelantes

La efectividad de los agentes quelantes en el tratamiento del envenenamiento por metales pesados depende de varios factores, entre los que se incluyen:

- La afinidad relativa del quelante por el metal pesado.
- La distribución del quelante en el cuerpo comparado con la distribución del metal.
- La capacidad del quelante para movilizar al exterior al metal tras la quelación.

9 Propiedades de los quelantes

Los agentes quelantes poseen varias propiedades, sin embargo, el agente quelante ideal debería tener todas las siguientes:

- Alta solubilidad en agua.
- Resistir la biotransformación.
- La capacidad de llegar a sitios donde se pudiera almacenar el metal.
- La habilidad de formar complejos no tóxicos a partir de metales tóxicos.
- Poder retener su actividad quelante al pH de los fluidos corporales y pronta excreción del quelato.
- Que tenga una elevada afinidad por los metales en comparación a los ligandos endógenos.
- Es deseable que posea poca o nula afinidad por el ión calcio Ca^{2+} en virtud de que este ión tiene una gran disponibilidad para la quelación en el plasma y un agente quelante puede provocar hipocalcemia a pesar de poseer una elevada afinidad por los metales pesados.

Siempre es difícil extrapolar las interacciones del quelante con un metal pesado en experimentos de laboratorio, que cuando se trata de analizar en el organismo vivo, por lo que es importante llevar a cabo observaciones *in vivo* para determinar la utilidad clínica de estos agentes.

Usos de los agentes quelantes

- En el envenenamiento de plomo se utiliza el edetato de calcio disódico (CaNa_2EDTA) o la D-penicilamina.
- En tratamiento de la sobreexposición ocupacional a sustancias radioactivas como el plutonio, torio, uranio y radioitrio se utiliza el Ácido dietilentriaminopentaacético o DTPA.
- En envenenamiento por mercurio se emplea dimercaprol (BAL) en casos de exposición grave o en pacientes sintomáticos o D-penicilamina en casos de exposición de bajo nivel o en pacientes que no presentan síntomas. Así mismo puede utilizarse un derivado de la penicilamina, el N-acetil-D-penicilamina (NAP) se ha usado con éxito en pacientes que requieren tratamiento contra al intoxicación por mercurio.¹
- En envenenamiento debido a arsénico es de utilidad el dimercaprol y la continuación de la terapia se sigue con penicilamina. Así mismo, en caso de sintomatología recurrente puede emplearse un derivado del dimercaprol, el succímero del ácido 2,3 dimercaptosuccínico.
- En la intoxicación por cadmio se administra EDTA en su forma de edetato de calcio disódico. No se utiliza el dimercaprol debido a que se ha observado que incrementa la nefrotoxicidad. La terapia se instaura lo más rápidamente posible porque debido a la distribución del metal puede llegar a sitios donde el quelante no puede alcanzarlo.²
- En la intoxicación por hierro se puede emplear la deferoxamina.
- En la Enfermedad de Wilson, donde hay un exceso de cobre en el cuerpo se puede usar la trientina (Trietilentetramina) se usa para tratar la enfermedad de Wilson, una enfermedad en la cual hay demasiado cobre en el cuerpo.

En química orgánica e inorgánica

- Etilendiamina. Coordina a través de los pares libres de los dos átomos de nitrógeno; los compuestos octaédricos de fórmula general $\text{M}(\text{en})3\text{n}^+$ son quirales y se pueden separar los enantiómeros.