

FORMULACIÓN ESTRUCTURAL INORGÁNICA I (Simbología química 9)

1. INTRODUCCIÓN.

Del mismo modo que estamos acostumbrados a escribir las fórmulas en Química Orgánica de una manera estructural puesto que dichas fórmulas nos aclaran mucho mejor la verdadera forma de la molécula orgánica, nos indican los enlaces que existen entre los átomos y son un paso importante y necesario para llegar a una fórmula espacial orbital, verdadera radiografía electrónica de la molécula, deberíamos habituarnos a hacer lo mismo con las fórmulas inorgánicas, que nos permitirán comprender mejor el mecanismo de sus reacciones; no olvidemos que desde Butlerow ya en 1874 existen las fórmulas estructurales, y que cada raya, según representó por primera vez Couper, en 1858, significa una unión química.

La mejor manera de llegar a las fórmulas estructurales, es a través de las nomenclaturas recomendadas por la I.U.P.A.C. en 1970, fundamentalmente el llamado sistema STOCK desarrollado en esta web con anterioridad, puesto que se basa en el principio de construcción, en el cual el elemento central da nombre al compuesto, y los que le rodean, ligandos, lo hacen de forma que se estorben lo menos posible. Sin embargo hemos de tener en cuenta que la teoría que se propone está adaptada al nivel de Bachillerato y que por lo tanto prescinde de enlaces como el coordinado que se establece en muchas moléculas de oxoácidos, no contempla la posibilidad de modificación de estructuras por formas resonantes y da una visión muchas veces simplificadora de compuestos con configuraciones y geometría bastante complicada.

La relación entre las fórmulas STOCK, y la teoría del octeto de Lewis y Langmuir, parece evidente ya que una raya de enlace indica un par de electrones compartido. Por otra parte desde 1940, con los trabajos de Sidwick y Powell, que complementan las teorías de enlace anteriores, sabemos que los pares de electrones deben rodear completamente al elemento central. Así moléculas tales como el CCl_4 , los 4 pares de electrones deberán disponerse tetraédricamente, y los 5 pares compartidos del PF_5 , tendría que disponerse en forma de bipirámide trigonal, ampliándose el octeto en este caso a un deceto. La explicación simplificatoria, que escapa de las complicaciones de la hibridación de los orbitales atómicos y de la teoría de orbitales moleculares (TOM), surge en 1957, con el trabajo de Gillespie y Nyholm, sobre estereoquímica inorgánica, donde se pone el punto de salida a la teoría de repulsión del par de electrones del nivel de valencia (VESPR)¹, que justificará geoméricamente la disposición de los ligandos alrededor del elemento central. Esta teoría servirá de base para el desarrollo de otra teoría mas refinada en el uso de la geometría espacial; la del empaquetamiento cerrado de ligandos (LCP)², a finales del siglo XX. De la que se hará uso a lo largo de este tema en la disposición espacial de los ligandos alrededor de un átomo central, así como de los ángulos de enlace experimentales.

¹ La teoría VSEPR, que se inició en el trabajo de estereoquímica inorgánica, publicado en el Quarterly Review, la única revista en tamaño de cuartilla, de la sociedad química británica, se desarrollará en 1963, cuando se publica en el Journal of Chemical Education

² La teoría "Ligand Close-Packing" (LCP), aunque se desarrolla a partir de 1997 y 98, realmente parte del modelo close-packing, establecido por Bartell, ya en 1960, en algunos compuestos orgánicos

2. FORMULACIÓN ESTRUCTURAL DE OXOÁCIDOS.

2.1. OXOÁCIDOS GENERALES CON UN ÁTOMO CENTRAL.

EJEMPLO 1. FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL ÁCIDO SULFÚRICO.

El ácido sulfúrico en las diferentes nomenclaturas de la IUPAC, sería: TETRAOXOSULFATO DE DIHIDRÓGENO (prefijos o estequiométrica), TETRAOXOSULFATO(VI) DE HIDRÓGENO o incluso ÁCIDO TETRAOXOSULFÚRICO(VI) (Stock). Es evidente que la Stock, al informarnos de la valencia con que actúa el elemento central, nos ayudará a construir mucho mejor la molécula.

Pasos a dar para construir su molécula:

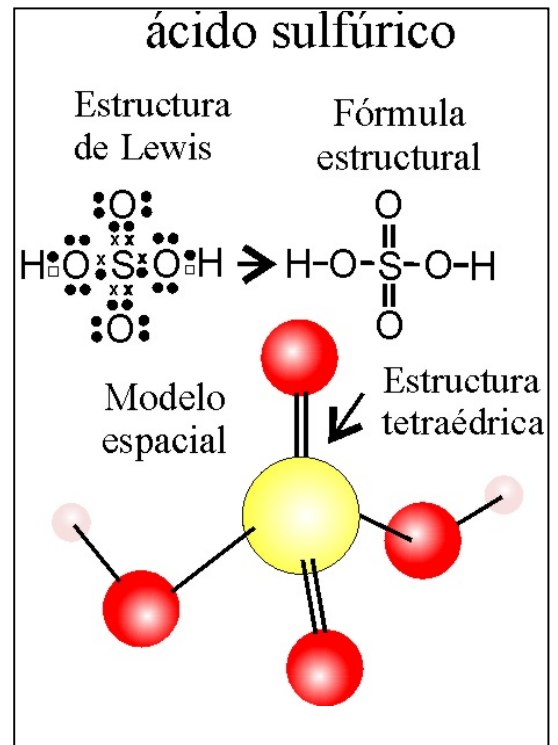
PASO 1: Se dispone el elemento central que da nombre al compuesto, de tal forma que se rodee lo más simétricamente posible de tantos grupos oxo [-O-], como indique el nombre; en este caso 4 [TETRAOXO]. Dichos grupos debido a su densidad electrónica, deberán estar lo más separados posible, para reducir la repulsión coulombiana y aumentar su estabilidad. En el plano del encerado la disposición normal sería en los vértices de un cuadrado en cuyo centro se dispusiera el S, sin embargo como dicha molécula es tridimensional, la disposición más real sería según los vértices de un tetraedro más o menos distorsionado.

PASO 2: Se mantendrán tantas uniones entre el elemento central [S], y los oxígenos como ligandos, como indique la valencia de aquél, con lo cual las 6 del S, se repartirán entre los 4 O, correspondiéndole a 2 oxígenos una unión doble, S=O.

PASO 3: Los oxígenos que no saturan sus valencias, se unirán a los hidrógenos, no pudiendo quedar ni valencias libres, ni elementos combinados con valencia diferente a la que tienen al formar el compuesto.

La geometría es tetraédrica ligeramente distorsionada, tal como se observa en la figura

Esta disposición se pueden generalizar a todos los oxoácidos de nomenclatura Stock tetraoxo.....(VI) de hidrógeno y fórmula empírica H_nXO_4 . (H_3PO_4 , $HClO_4$ etc.), siempre que el elemento se pueda rodear de doce electrones, para lo cual es necesario que disponga de orbitales d próximos vacíos.

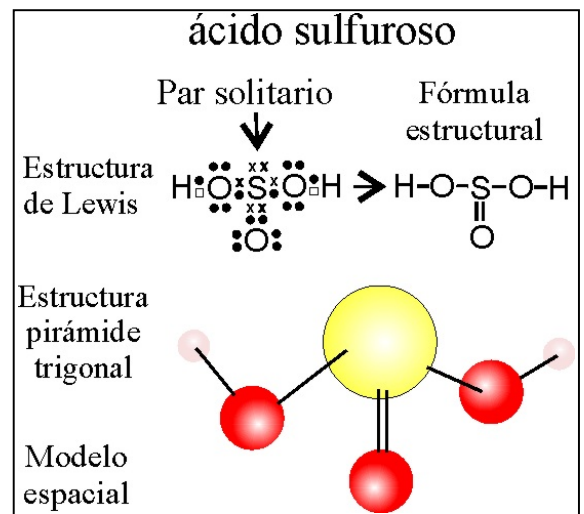


EJEMPLO 2: FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL ÁCIDO SULFUROSO

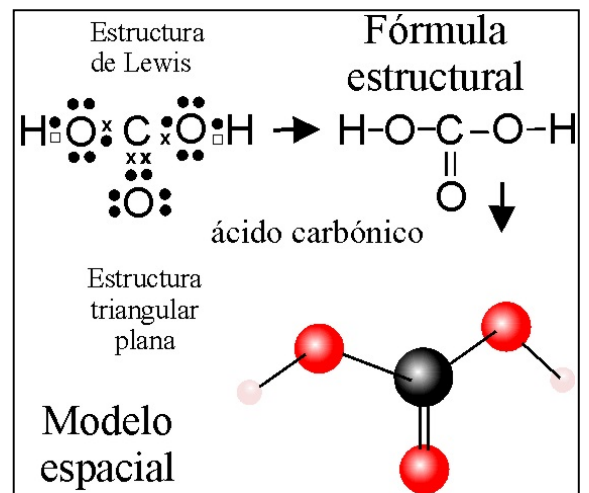
Repetiendo los pasos anteriores y partiendo de la denominación de TRIOXOSULFATO(IV) DE HIDRÓGENO, tendremos :

PASO 1: Al disponer el S, rodeado de 3 O, la disposición en la que pueden estar más separados es la plana, de forma que cada O, se sitúe en los vértices de un triángulo equilátero con centro en el S, sin embargo al existir un par solitario, que también debe alojarse, la disposición espacial será tetraédrica, con un lugar ocupado por dicho par. De esta forma la estructura será de pirámide trigonal y el ángulo O-S-O, será de 109° grados.

PASO 2 y 3: Al repartir las 4 valencias del S entre 3 O, surgirá un enlace S=O, quedando los otros dos O, también unidos a los H.



Esta disposición se puede generalizar a todos los oxoácidos de nomenclatura Stock: trioxo..... (IV) de hidrógeno y fórmula empírica H_2XO_3 . Sin embargo el ácido carbónico (TRIOXOCARBONATO(IV) DE HIDRÓGENO, tiene una estructura espacial triangular, al no tener ningún par no ligante.

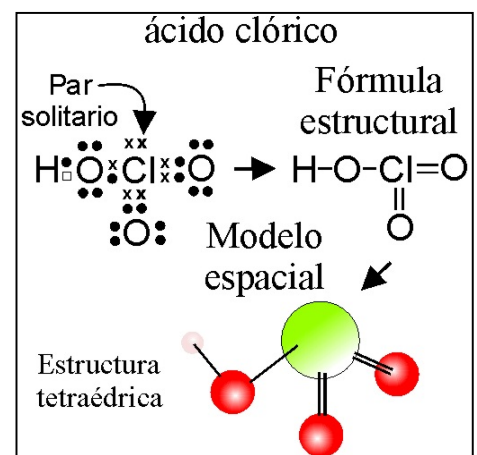


EJEMPLO 3: TRIOXOCLORATO(V) DE HIDRÓGENO o ácido CLÓRICO (nomenclatura tradicional)

1. Al igual que en el caso anterior, la disposición de los 3 oxígenos, será tetraédrica y no triangular, al tener que considera un par no compartido del elemento central, aunque en el encerado y por lo tanto de forma plana, aparezca así.
2. Por lo general los H, positivos siempre se unen al oxígeno, mientras que éste, negativo, lo hace al elemento central, positivo en los oxoácidos. Sin embargo existen algunas excepciones.

Esta estructura se puede aplicar a ácidos del tipo

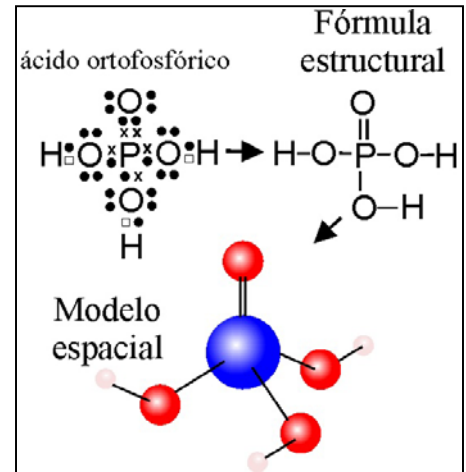
Ácidos HXO_3 o TRIOXO....(V) DE HIDRÓGENO, como metafosfórico etc. con excepciones como en el caso del ácido nítrico



EJEMPLO 4:

Ácidos H_3XO_4 o TETRAOXO... (V) DE HIDRÓGENO, como el ortofosfórico etc.

La estructura es tetraédrica o tetraédrica distorsionada, con un doble enlace $X=O$, mientras que los otros 3 O, se unen a los H.

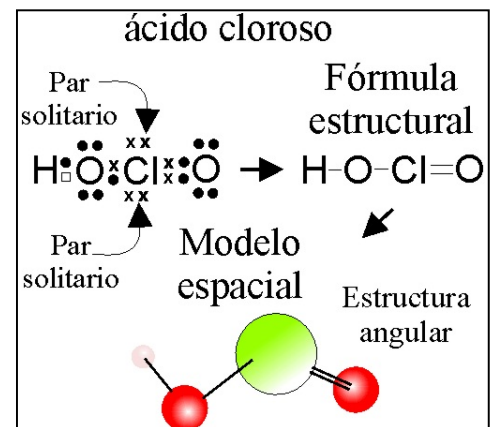


OBSERVACIONES:

Muchas fórmulas estructurales que en el encerado aparecen planas o incluso lineales, en la práctica no lo son, puesto que puede ocurrir que el elemento central disponga de pares electrónicos sin compartir. Estos pares no ligantes o solitarios distorsionan con su carga eléctrica el espacio molecular ocupando un sitio, de tal forma que el elemento central a la hora de rodearse de O, debe tener en cuenta cada par electrónico no compartido como si fuera un elemento más que incluso deformará los ángulos de enlace con repulsiones sobre los oxígenos y otros átomos ligados.

EJEMPLO 5: DIOXOCLORATO(III) DE HIDRÓGENO o ácido CLOROSO (nomenclatura tradicional)

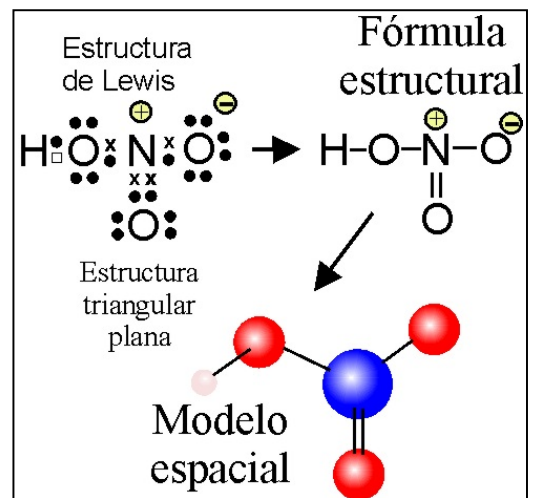
Este ácido surgiría en el encerado con una disposición lineal, $H-O-Cl=O$ y sin embargo el Cl tiene dos pares de electrones que no entran en el juego del enlace (no ligantes o solitarios), lo cual hace que deba disponer de 4 espacios a su alrededor: 2 para los pares lo más separados posible, otro para la unión $=O$, y el cuarto para el $O-H$. Esto hace que la molécula sea tetraédrica y no lineal, estando en vértices opuestos los grupos $=O$ y $O-H$ y ocupando el Cl, el centro del tetraedro. La estructura de la molécula será por lo tanto angular.



EXCEPCIONES:

EJEMPLO 6

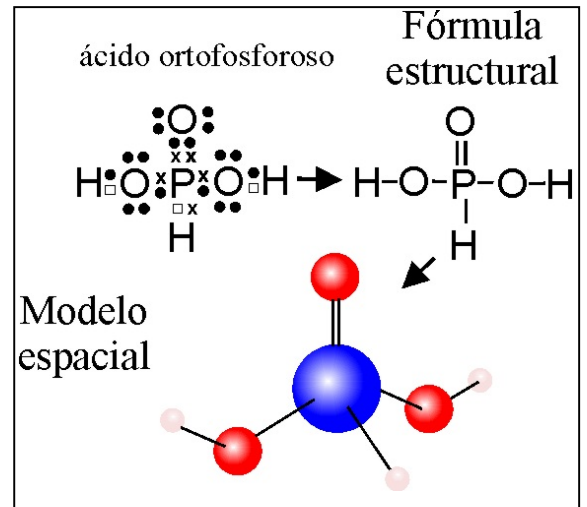
En el caso del HNO_3 , se debe tener en cuenta que la estructura es plana triangular con ángulos de aproximadamente 120 grados, repartiéndose aparentemente las 5 valencias entre 3 oxígenos, con lo que se producirán dos enlaces $X=O$. El H se unirá al O al que le queda una valencia sin saturar. Sin embargo esta estructura de Lewis, aparentemente lógica es inviable dada la incapacidad del N para rodearse de un deceto de electrones, al no existir un orbital 2d, teniendo que explicarse a través de estructuras resonantes, con un solo doble enlace $N=O$, que puede establecerse ya con uno o con otro O, tal como se adjunta, con carga formal +1 sobre el N, y -1 sobre un O (en amarillo), sin que se modifique la disposición espacial.



EJEMPLO 7: TRIOXOFOSFATO(III) DE HIDRÓGENO o ácido ortofosforoso (nomenclatura tradicional)

Este compuesto debería tener una estructura plana triangular, al rodearse el P de 3 grupos O-H, sin embargo este compuesto dispone de un H no dissociable, y por lo tanto no unido al O, pues no existen ortofosfitos sin hidrógeno [el anión ortofosfito es $(\text{HPO}_3)^{2-}$]

El hecho se justifica por la tendencia del P, mucho más voluminoso que el N, a tetracoordinarse, tomando una disposición tetraédrica, con un enlace anormal P-H. Por este motivo se recomienda que no se denomine ortofosforoso, sino **FOSFÓNICO**.



2.2. OXOÁCIDOS CON 2 O MAS NÚCLEOS CENTRALES

EJEMPLO 8: HEPTAOXODIFOSFATO(V) DE HIDRÓGENO , pirofosfórico o mejor **DIFOSFÓRICO**.

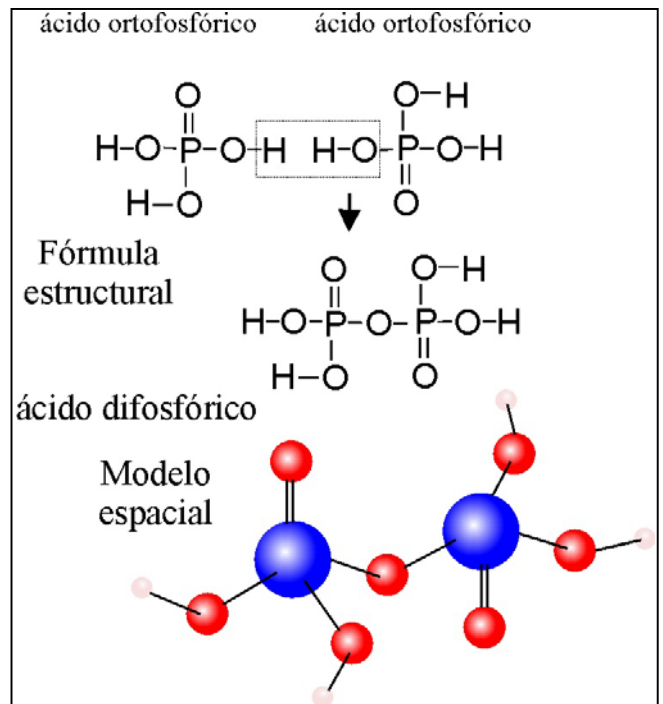
La formación de este diácido como la de todos, implica una condensación a partir de 2 moléculas del ortoácido (o del ácido más normal, en otros casos) con eliminación de una molécula de agua.

PASO 1: Se escriben estructuralmente 2 moléculas de ácido ortofosfórico, tal como se explica en el ejemplo 4.A partir de ellas por ruptura de un enlace P-O, y otro H-O, se forma una molécula de agua

PASO 2: Se une el O con su valencia libre, con el P, produciéndose así un puente de oxígeno entre los dos núcleos de fósforo; P-O-P.

PASO 3: La molécula giraría de forma que los grupos O=, estén lo más alejados posible para evitar repulsiones.

OBSERVACIÓN: el puente de oxígeno X-O-X, es característico de todos los diácidos, y en moléculas tetraédricas implicaría que dicho oxígeno uniría por sus vértices a dos tetraedros

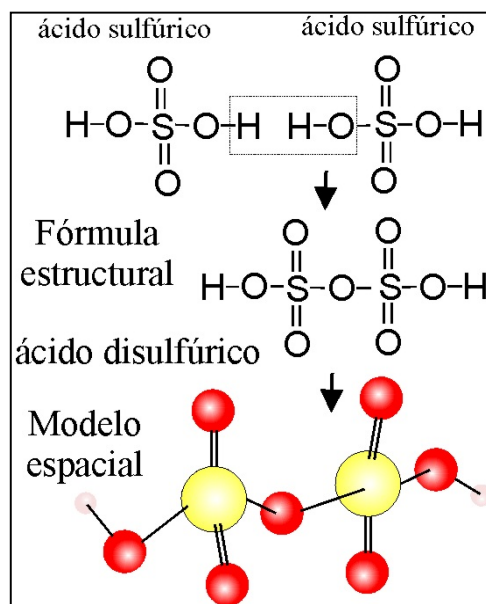


EJEMPLO 9: HEPTAOXODISULFATO(VI) DE HIDRÓGENO o ácido DISULFÚRICO.

PASO 1: Se escriben estructuralmente 2 moléculas de ácido sulfúrico, como en el ejemplo 1, eliminándose entre las 2 una molécula de agua H-OH, a partir del H de una y de un OH de la otra.

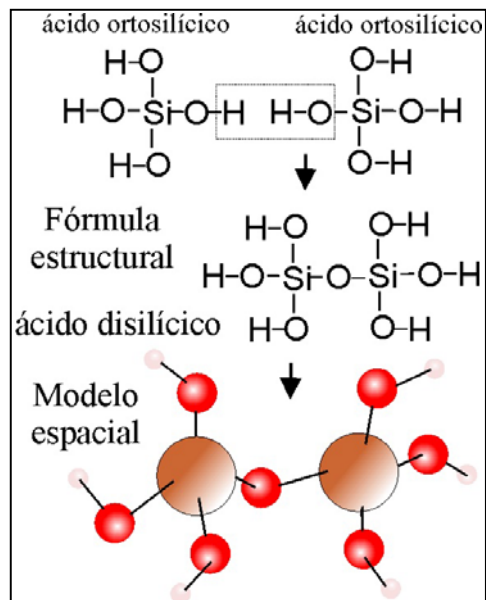
PASO 2: Se unen los elementos con valencias libres S y O, de las dos moléculas, formándose el puente S-O-S, característico.

PASO 3: Se ordena la molécula en el plano o espacio de forma que la repulsión de los grupos oxo sea mínima.



EJEMPLO 10: ÁCIDOS DISILÍCICO Y TRISILÍCICO

En el primer caso tomaríamos 2 moléculas de ortosilícico u TETRAOXOSILICATO(IV) DE HIDRÓGENO, eliminado una molécula de agua, tal como hicimos anteriormente, mientras que en el segundo, repetiríamos el proceso, pero con 3 moléculas de ácido, eliminando 2 moléculas de agua; una entre cada 2 de ácido, produciéndose por lo tanto 2 puentes de oxígeno: Si-O-Si-O-Si.

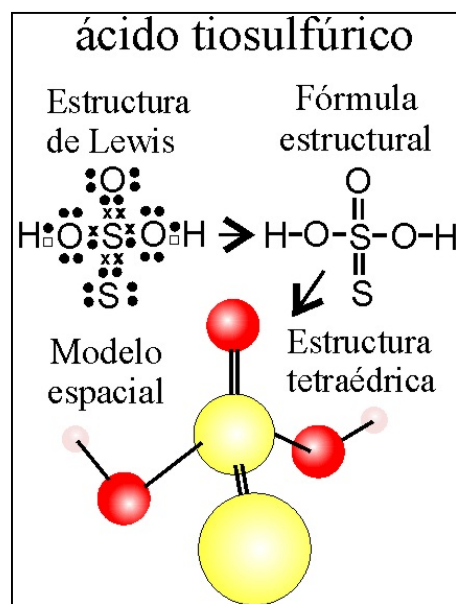


3. FORMULACIÓN ESTRUCTURAL DE TIOÁCIDOS.

Dado que los tioácidos se forman por sustitución de uno o mas grupos oxo -O- o =O de los oxoácidos (según indique el nombre), por el grupo o grupos tio -S- o S=, de igual capacidad combinativa, sólo tendremos que realizar dicha operación una vez puesta la fórmula estructural del oxoácido "progenitor"

EJEMPLO 11: TRIOXOTIOSULFATO(VI) DE HIDRÓGENO o ácido TIOSULFÚRICO.

PASO 1: Se escribe la fórmula estructural del ácido progenitor o ácido sulfúrico en este caso, tal como en el ejemplo 1
PASO 2: Se sustituye un grupo -O- por otro -S-



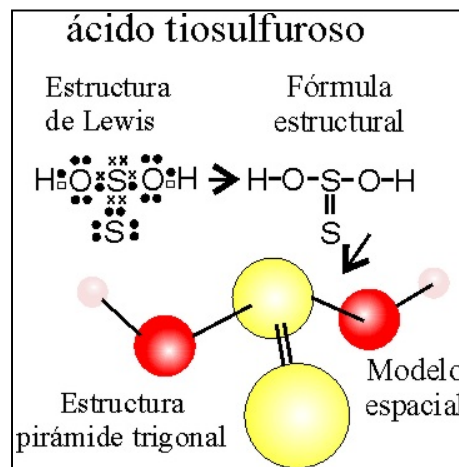
EJEMPLO 12:

DIOXOTIOSULFATO(IV) DE HIDRÓGENO o ácido TIOSULFUROSO.

PASO 1: Se escribe la fórmula del ácido sulfuroso tal como en el ejemplo 2.

PASO 2: Se sustituye el grupo -O- por el -S-

OBSERVACIÓN : A través de la fórmula estructural podremos comprender mejor los motivos por los cuales no se puede simplificar la fórmula empírica del ácido tiosulfuroso $H_2S_2O_2$, dado que los dos S son diferentes como se puede apreciar en la estructura: el S(2-) tiene mucho más volumen que el S(4+).



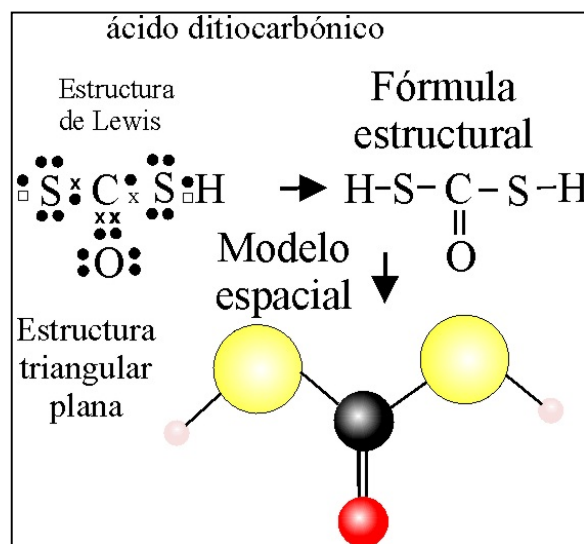
EJEMPLO 13:

OXODITIOCARBONATO(IV) DE HIDRÓGENO o ácido DITIOCARBÓNICO

PASO 1: Se escribe la fórmula del ácido carbónico, como en el ejemplo 2.

PASO 2: Se sustituyen dos -O- por dos -S-.

OBSERVACIÓN: La disposición geométrica de los tioácidos es semejante a la de los ácidos progenitores, pues aun cuando el tio tiene más volumen que el oxo, su densidad de carga eléctrica es menor, perturbando menos el espacio que lo rodea.



4. FORMULACIÓN ESTRUCTURAL DE PEROXOÁCIDOS.

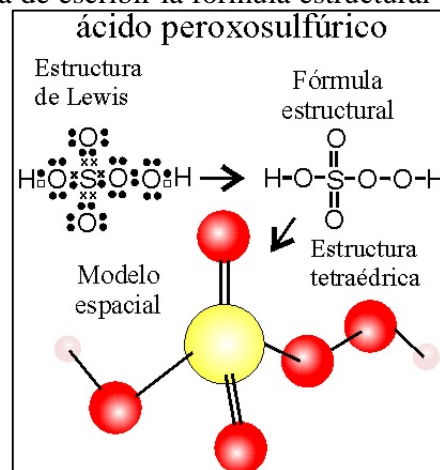
La estructura de los peroxoácidos mal llamados a veces perácidos, implica la sustitución de un grupo oxo -O-, por un peroxo -O-O-, de forma semejante al caso de los tioácidos. Sin embargo el grupo peroxo, al estar constituido por 2 átomos, y tener una geometría muy definida, va a provocar que no se pueda reemplazar cualquier grupo oxo =O o -O-, del oxoácido, sino sólo aquél que de lugar a una mayor estabilidad molecular; mayor alejamiento de zonas más densas electrónicamente, o un superior distanciamiento de grupos voluminosos (efecto estérico). La mejor forma de escribir la fórmula estructural sería, desarrollar primero la del ácido progenitor.

EJEMPLO 14:

TRIOXOPEROXOSULFATO(VI) DE HIDRÓGENO o ácido PEROXOSULFÚRICO.

PASO 1: Se escribe el ácido sulfúrico como en el ejemplo 2.

PASO 2: Se sustituye un grupo -O- por un -O-O-



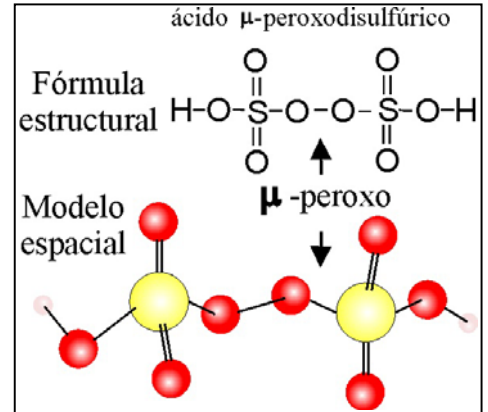
EJEMPLO 15:

HEXAOXOPEROXODISULFATO(VI) DE HIDRÓGENO o ácido **PEROXODISULFÚRICO**.

PASO 1: Se escribe el ácido disulfúrico como en el ejemplo 9.

PASO 2: Se sustituye el grupo -O- que actúa como puente, por un grupo -O-O-, con lo cual se produce un alejamiento de los dos núcleos.

OBSERVACIÓN: Estos peroxo diácidos, se deberían llamar empleando la nomenclatura sistemática, teniendo en cuenta la repetición de los dos núcleos sobre el peroxo puente, y dado que éste por esas características se nombra como : -peroxo (mu peroxo): **ÁCIDO : -PEROXO-BIS[HIDROXODIOXOSULFÚRICO(VI)]**. La designación de un grupo : (mu), se aplica sólo a aquellos que actúen como puentes.



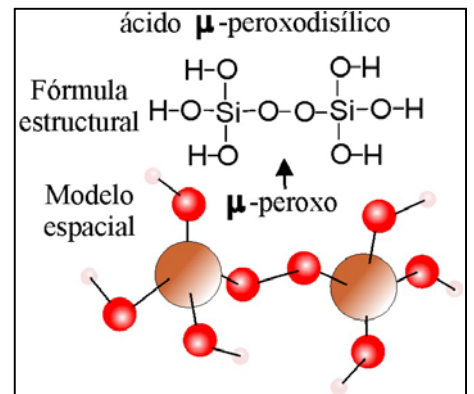
EJEMPLO 16:

PEROXOHEXAOXODISILICATO(IV) DE HIDRÓGENO o **ÁCIDO : -PEROXO-BIS[TRIHIDROXO SILICICO(IV)]** o ácido **PEROXODISILÍCICO**.

PASO 1: Se escribe el ácido disilícico como en el ejemplo 10.

PASO 2: Se sustituye el grupo oxo puente-O-, por un peroxo -O-O-

OBSERVACIÓN: A través de la fórmula estructural se puede justificar el por qué no se puede simplificar la fórmula del peroxodisilicato aunque empíricamente surja como $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_8$, dado que romperíamos la molécula por el grupo peroxo, hecho que aparecería en todos los peroxoácidos con estas características.



5. OXOÁCIDOS CON FUNCIONES COMBINADAS.

Se sustituyen los grupos oxo, de los oxoácidos, tantas veces como lo indique el nombre del compuesto o el número de ligandos a formar.

EJEMPLO 17:

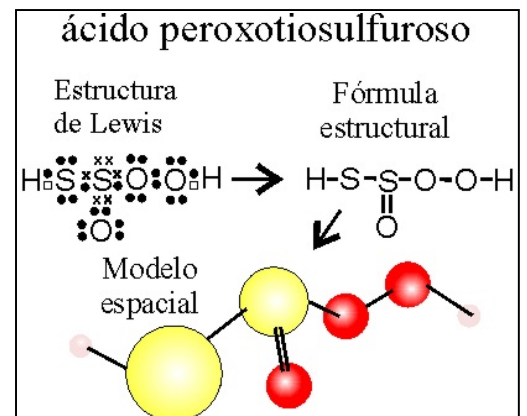
ÁCIDO OXOPEROXOTIOSULFÚRICO(IV) o OXOPEROXOTIOSULFATO(IV) DE HIDRÓGENO o ácido **PEROXOTIO SULFUROSO**

PASO 1: Se escribe el ácido sulfuroso como progenitor (ejemplo 2)

PASO 2: Se sustituye un grupo oxo, -O- por un peroxo, -O-O-

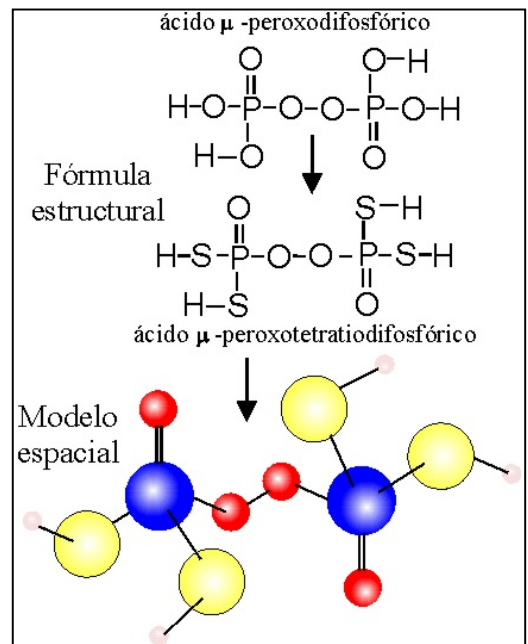
PASO 3: Se sustituye un grupo oxo, -O- por un tio, -S-

OBSERVACIÓN: Cuando existen varios grupos ligandos o sustituyentes sobre en elemento central, se nombran alfabéticamente, sin tener en cuenta el prefijo numérico.



EJEMPLO 18:
 : -PEROXODIOXOTETRATIODIFOSFATO(V) DE
 HIDRÓGENO o ácido : -peroxotetratiodifosfórico.

PASO 1: Se escribe el ácido difosfórico(ejemplo 8)
 PASO 2: Se sustituye el grupo oxo -O- puente, por un
 peroxo -O-O-
 PASO 3: Se reemplazan lo más simétricamente posible
 cuatro oxos , por 4 tios -S- [2 por cada núcleo de fósforo
 (V)]



EJEMPLO 19
 ÁCIDO PEROXODITIOCARBÓNICO o
 peroxoditiocarbonato(IV) de hidrógeno

PASO 1: Se escribe el ácido carbónico como progenitor
 (ejemplo 2)
 PASO 2: Se sustituye un grupo oxo, -O- por un peroxo, -
 O-O-
 PASO 3: Se sustituye dos grupos oxo, -O- y =O, por dos
 tios, -S- o =S

