

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.

#### Definición.

Son los compuestos en los cuales el **átomo central** o el grupo de átomos centrales (por ejemplo VO, VO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO, etc) está rodeado por aniones o moléculas neutras denominadas **ligandos**.

#### Importancia de los complejos de coordinación.

- ♣.- *En la naturaleza.*
- ♣.- *En la bioquímica.*
- ♣.- *En la industria.*

#### Tipos de compuestos de coordinación.

Pueden ser catiónicos, aniónicos o neutros.

#### Clasificación de los compuestos de coordinación.

La naturaleza del grupo ligante define una clasificación de los compuestos de coordinación.

**Monodentados.** Sí la coordinación es a través de un solo átomo del ligando.

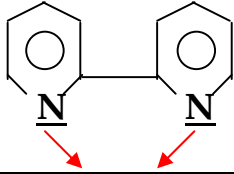
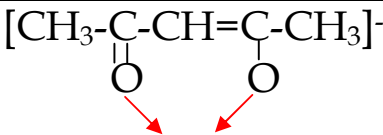
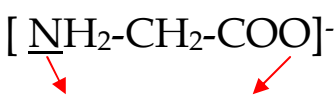
**Bidentados.** Sí la coordinación es a través de dos átomos del ligando.

También existen los **tridentados**, **tetradentados**, o en general **polidentados**.

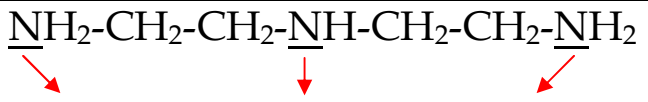
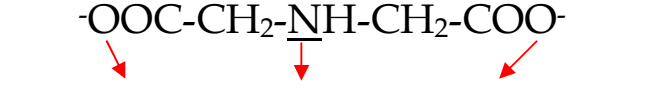
Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

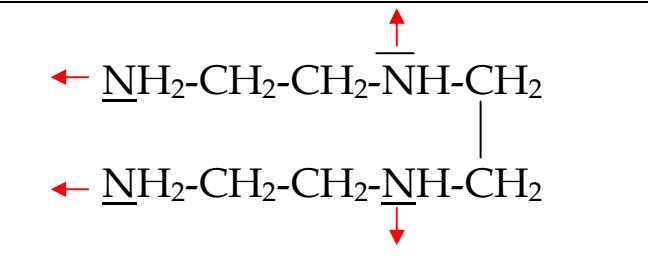
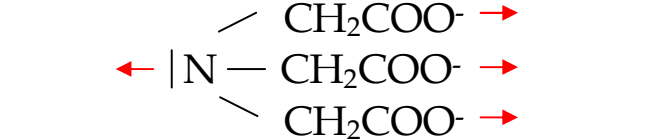
Tipos de ligandos.

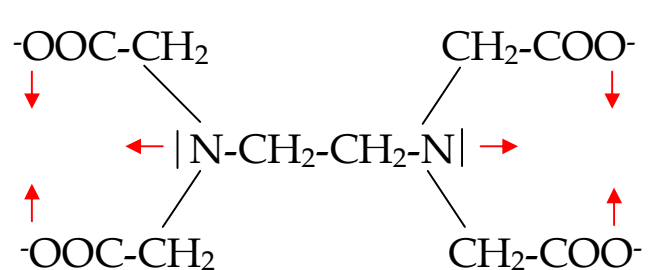
<b>Ligandos monodentados</b>	
Nombre.	Fórmula o estructura.
Ligandos $\pi$	CO C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> RCN PH <sub>3</sub> PCl <sub>3</sub> R <sub>2</sub> S AsR <sub>3</sub> AsCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> NO
Ligandos $\sigma$	NH <sub>3</sub> NR <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> R <sub>2</sub> O ROH R <sub>3</sub> PO R <sub>3</sub> AsO R <sub>2</sub> SO H <sub>2</sub> O aminas
Ligandos aniónicos donadores $\sigma$ aceptores $\pi$	CN <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> NCS <sup>-</sup> I <sup>-</sup> PR <sub>2</sub> <sup>-</sup> AsR <sub>2</sub> <sup>-</sup> NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> OH <sup>-</sup> O <sup>2-</sup> F <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup>

<b>Ligandos bidentados</b>	
Nombre.	Fórmula o estructura.
Etilendiamina (en)	$\leftarrow :NH_2-CH_2-CH_2-NH_2: \rightarrow$
Bipiridilo (bipi)	
Acetilacetonato (acac)	$[CH_3-C(=O)-CH=C(O)-CH_3]^-$ 
Glicinato (gli)	$[NH_2-CH_2-COO]^-$ 

Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

<b>Ligandos tridentados</b>	
Nombre.	Fórmula o estructura.
Dietilentriamina (dien)	$\underline{\text{N}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{N}}\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{N}}\text{H}_2$ 
Iminodiacetato (imda)	$\text{-OOC-CH}_2\text{-}\underline{\text{N}}\text{H-CH}_2\text{-COO-}$ 

<b>Ligandos tetradentados</b>	
Nombre.	Fórmula o estructura.
Trietilentetraamina (trien)	
Nitrilotriacetato (nta)	

<b>Ligandos hexadentados</b>	
Nombre.	Fórmula o estructura.
Tetraacetato de etilendiamina (edta)	

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Desarrollo inicial de la química de los compuestos de coordinación.

Existen dos eventos históricos de importancia:

♣.- Síntesis del azul de Prusia.  $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$

Berlín, a principios del siglo XVIII. Descubridor: Diesbach

♣.- Síntesis del hexamincobalto(III).  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

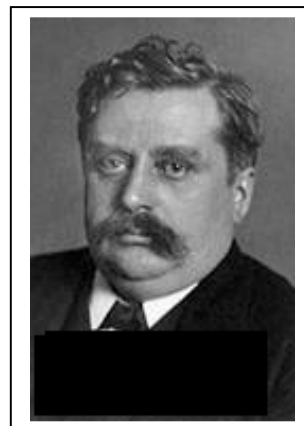
primera amina metálica sintetizada (1798). Descubridor:  
Tassaert.

#### Preparaciones importantes en los cien años siguientes:

Complejo	Nombre	Fórmula actual
$\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Reinecke	$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Sal verde de Magnus	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Erdmann	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	Sal de Zeise	$\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Teoría de la coordinación de Werner.



Alfred Werner (1866-1919), químico suizo que recibió el Premio Nobel de Química en 1913 por sus estudios de los compuestos de coordinación o complejos.

Nació en Mulhouse (Alsacia, actualmente Francia). Profesor agregado en el Instituto Politécnico de Zurich y en el College de France, donde coincidió con el químico francés Pierre Berthelot, en 1895 obtuvo la cátedra de Química en la Universidad de Zurich. En 1892 comenzó a publicar varios trabajos sobre los complejos inorgánicos e introdujo el concepto de lo que denominó valencia secundaria. Preparó una gran variedad de estos compuestos, algunos de ellos con actividad óptica. Murió en Zurich.

**A la edad de 26 años (1893) propuso su teoría de acuerdo a tres postulados:**

### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

♣.- La mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencia:

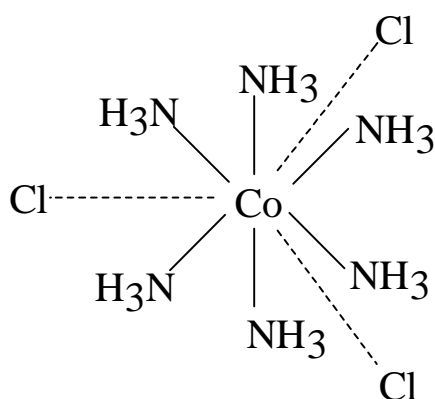
- valencia primaria (-----)
- valencia secundaria (———)

*En términos modernos, esto corresponde respectivamente al estado de oxidación y al número de coordinación.*

♣.- Todo elemento tiende a satisfacer tanto sus valencias primarias como sus valencias secundarias.

♣.- Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas en el espacio.

Según la teoría el primer miembro de la serie ( $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ) se representa así:



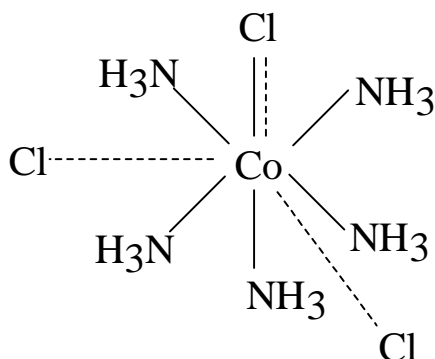
y se formula:



valencia primaria: 3  
valencia secundaria: 6

### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

La representación del segundo miembro de la serie ( $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ) es:

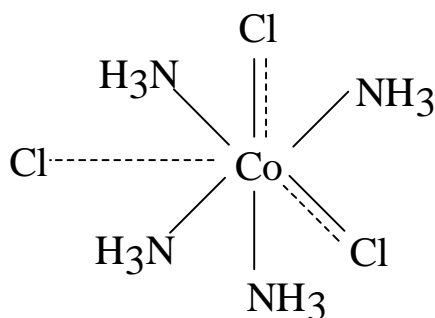


y se formula:



valencia primaria: 3  
valencia secundaria: 6

Tercer miembro ( $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ):

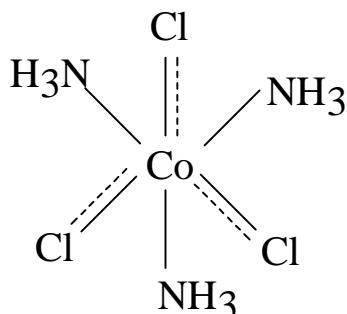


se formula:



valencia primaria: 3  
valencia secundaria: 6

Cuarto miembro ( $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ):



se formula:



valencia primaria: 3  
valencia secundaria: 6

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Aplicación:

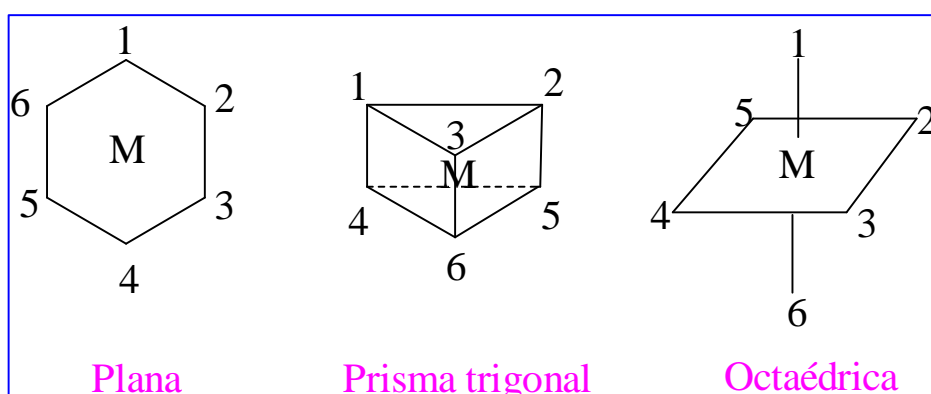
*Características estructurales de los complejos hexacoordinados:*



**isómeros**

**Isómeros:** compuestos que poseen una misma fórmula pero difieren en su estructura.

Estructuras teóricas esperadas para un número de coordinación 6:



Complejo	# isómeros conocidos	Estructura		
		Plana	Prisma trigonal	Octaédrica
MA <sub>5</sub> B	<b>1</b>	1	1	1
MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub>	<b>2</b>	Tres: (1,2) (1,3) (1,4)	Tres: (1,2) (1,4) (1,6)	Dos: (1,2) (1,6)
MA <sub>3</sub> B <sub>3</sub>	<b>2</b>	Tres: (1,2,3) (1,2,4) (1,3,5)	Tres: (1,2,3) (1,2,4) (1,2,6)	Dos: (1,2,3) (1,2,6)



## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### *Nomenclatura de los compuestos de coordinación.*

#### Generalidades:

♣.- La parte de la química que establece los nombres de un compuesto se denomina *nomenclatura*.

♣.- La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*IUPAC*) es el organismo internacional que establece criterios unificados y enumera las normas de nomenclatura.

#### *Reglas para nombrar un complejo de coordinación*

1.- Los nombres de los ligandos se citan sin separación delante del ión o átomo central.

#### Ejemplo:



2.- Si el complejo es neutro o catiónico, el nombre del átomo central no sufre modificación. Cuando es aniónico el nombre del átomo central termina en **ato**.

#### Ejemplo:

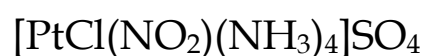


### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

3.- El número de oxidación del átomo central se indica mediante la notación de Stock.

4.- Los ligandos se citan por orden alfabético, sin tener en cuenta los prefijos numerales.

#### Ejemplo:



sulfato de tetraammincloronitroplatino(IV)

5.- El número de ligandos de cada tipo se indica con prefijos numerales griegos. Cuando el número de grupos, de compuestos o de ligandos ya contienen los prefijos anteriores se emplean los prefijos bis, tris, tetrakis, pentakis, etc., y se encierra entre paréntesis el nombre del grupo.

#### Ejemplos:



6.- Los nombres de los ligandos aniónicos terminan en **o** y son los mismos que tienen como grupos aislados.

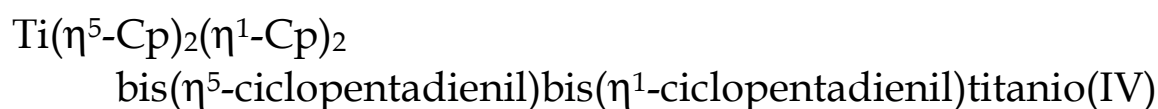
### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

F <sup>-</sup>	Fluoro	OH <sup>-</sup>	Hidroxido
Cl <sup>-</sup>	Cloro	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Amido
Br <sup>-</sup>	Bromo	S <sup>2-</sup>	Tio
I <sup>-</sup>	Yodo	HS <sup>-</sup>	Mercapto
O <sup>2-</sup>	Oxo	CN <sup>-</sup>	Ciano
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Peroxo	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Acetato

7.- Los derivados de hidrocarburos se consideran negativos al calcular el número de oxidación, pero se nombran sin la terminación **o**. Para los más comunes se usan las abreviaturas:

<b>Cy</b> ciclohexil
<b>Et</b> etil
<b>Me</b> metil
<b>Bz</b> bencil
<b>Cp</b> ciclopentadienil
<b>Bu</b> butil
<b>Ar</b> aril

#### Ejemplo:



8.- Los nombres de los ligandos neutros o catiónicos permanecen inalterados, excepto agua que se cambia por **acu** y se abrevia ac y NH<sub>3</sub> que se nombra **amina** o **amina** y se abrevia am.

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Ejemplo:



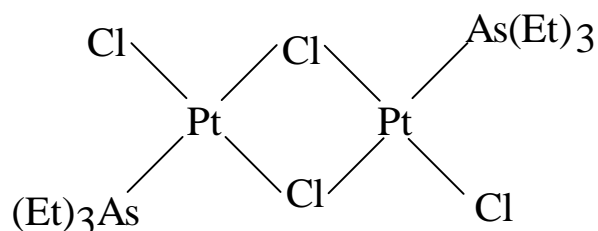
9.- Cuando los ligandos pueden unirse al átomo central por dos átomos diferentes se añade al nombre del ligando el símbolo del elemento a través del cual se realiza el enlace.

### Ejemplos:

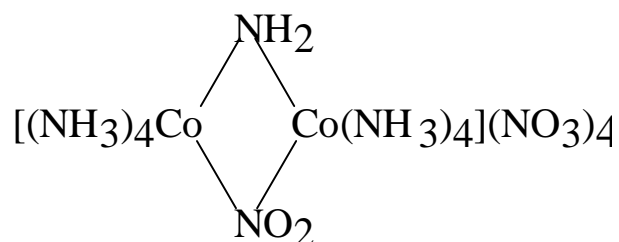


10.- Los grupos puente se indican con la letra griega  $\mu$ , colocada delante del nombre del grupo que forma el puente. Se separa del resto del complejo por un guión.

### Ejemplos:



di- $\mu$ -clorobis(clorotrietilarsinaplatino(II))

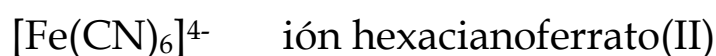


nitrate de  $\mu$ -amido- $\mu$ -nitrooctaamminodicobalto(III)

### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

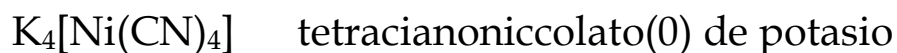
11.- Si el complejo es un ión cargado positivamente se debe anteponer al nombre de la especie la palabra ión o catión. Si es un ión cargado negativamente se emplea ión o anión.

#### Ejemplos:



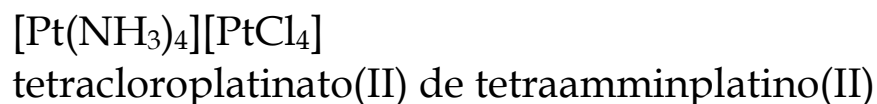
Suele evitarse la terminación **ato** en complejos aniónicos de níquel para evitar confusión con el término de ligando quelato. En su lugar se emplea la terminación **niccolato**.

#### Ejemplos:



12.- En el caso de sales dobles se suele primero nombrar el complejo aniónico y después el complejo catiónico.

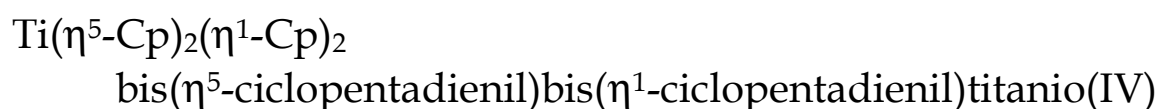
#### Ejemplo:



### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

13.- Para el caso de ligandos orgánicos cuando se coordinan a través de varios átomos de carbono se le añade la letra griega  $\eta$ , colocándose un superíndice para indicar el número de átomos involucrados en la coordinación.

#### Ejemplos:



#### *Formulación de los compuestos de coordinación.*

Secuencia de la metodología:

- A) Se escribe el símbolo del ión o átomo central.
- B) Se colocan primero los ligandos cargados y luego las especies neutras.
- C) Dentro de cada grupo los ligandos se sitúan en orden alfabético.

#### Ejemplos:

Sulfato de pentaacuoazidocobalto(III)

Nitrato de tetraamminbromofluoroplatino(IV)

Bromuro de di- $\mu$ -oxooctaacuodicromo(III)

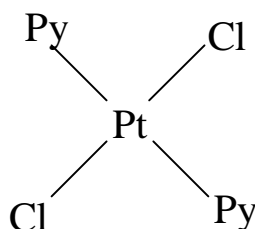
## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Localizadores:

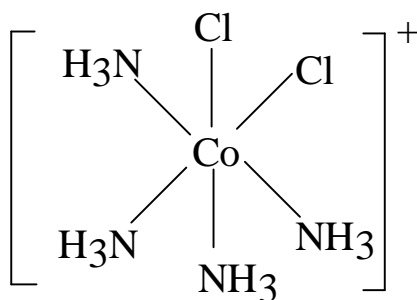
Ciertos prefijos agregados al nombre indican determinadas características estructurales de las moléculas. Se escriben en letras itálicas y se separan del nombre del compuesto por un guión.

### Ejemplos:

Isómeros geométricos cis y trans.



*trans*-diclorobis(piridino)platino(II)



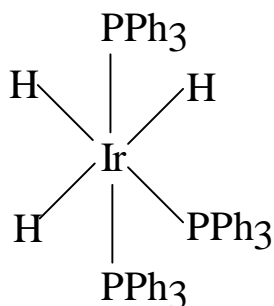
ión *cis*-diclorotetraammincobalto(III)

Cuando hay tres ligandos iguales y los tres restantes son diferentes (o no) se da otra forma común de isomería geométrica en los complejos octaedros.

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Primer caso

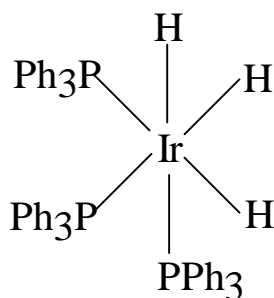
Isómero mer:



*mer*-trihidrotris(trifenilfosfino)iridio(III)

### Segundo caso

Isómero fac



*fac*-trihidrotris(trifenilfosfino)iridio(III)

Para designar los isómeros ópticos se emplea el mismo sistema que el usado para los compuestos orgánicos con actividad óptica. Los compuestos dextrógiros y levógiros se designan respectivamente por (+) o (-) o también por d o l.

(+) o *d*-K<sub>3</sub>[Ir(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (+) o *d*-tris(oxalato)iridato(III) de potasio



## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Geometría de los compuestos de coordinación.

#### Generalidades:

♣.- Los complejos metálicos presentan una variedad de estructuras.

#### Ejemplos:

Ag  $\longrightarrow$  lineales

Carbonilos de Fe  $\longrightarrow$  bipirámide trigonal (BPT)

Co(III)  $\longrightarrow$  octaédricos

etc.

♣.- La estereoquímica es la rama de la química que se ocupa del estudio de las estructuras de los compuestos.

♣.- En el futuro, la **teoría de campo cristalino** ayudará a comprender mejor la estabilidad adicional de ciertos arreglos geométricos de igual número de coordinación.

### Geometrías comunes

#### 1.- Coordinación lineal.

Normalmente se limita a especies con una configuración de nivel cerrado. Los ligandos voluminosos la favorecen.

Casos frecuentes: Cu(I), Ag(I), Au(I) y Hg(II)

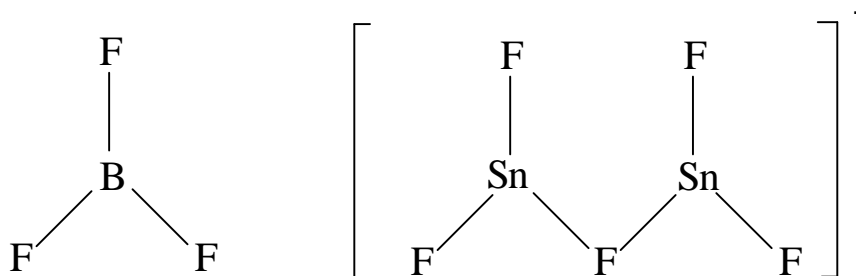
**Ejemplos:**  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $\text{Au}(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### 2.- Coordinación trigonal.

Es un poco más frecuente que el caso lineal. También es favorecida por ligandos voluminosos.

#### Ejemplos:



### 3.- Coordinación cuatro.

Es muy común y se encuentra en tres geometrías ideales:

.-tetraédrica

.-plana cuadrada

.-eliminación de un vértice en una BPT

tetraédrica → compuestos d<sup>0</sup>, d<sup>10</sup> principalmente

**Ejemplos:** CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [MnO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Ni(CO)<sub>4</sub>

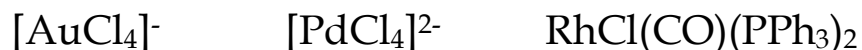
[Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub> TiX<sub>4</sub>

otros casos: → Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)

plana cuadrada → frecuente en iones de configuración d<sup>8</sup>

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

**Ejemplos:**  $\text{Au}^{3+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Pd}^{2+}$   $\text{Pt}^{2+}$   $\text{Co}^{+}$   $\text{Rh}^{+}$   $\text{Ir}^{+}$



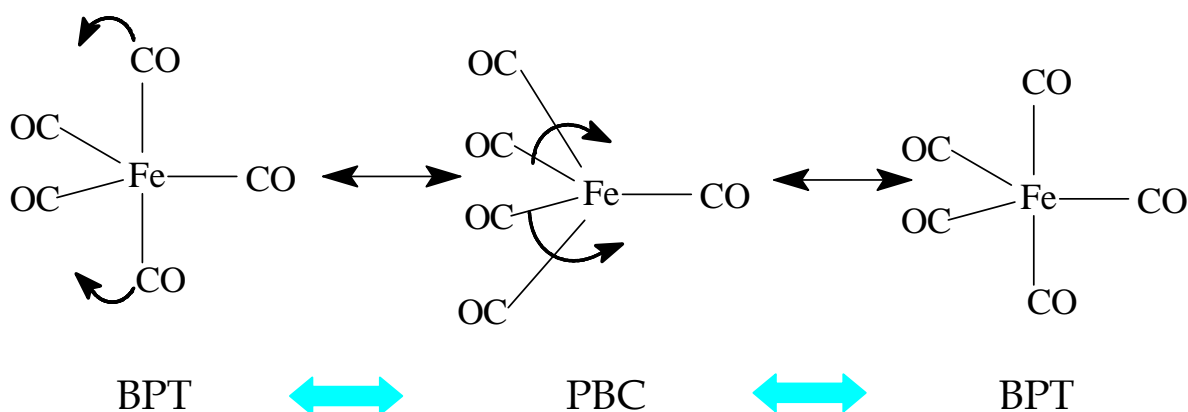
eliminación de un vértice en una BPT  $\longrightarrow$  deformaciones  
producto de ligandos voluminosos en el número de coordinación  
cuatro.

### 4.- Coordinación cinco.

Geometrías ideales  $\begin{cases} \longrightarrow \text{Bipirámide trigonal (BPT)} \\ \longrightarrow \text{Pirámide de base cuadrada (PBC)} \end{cases}$

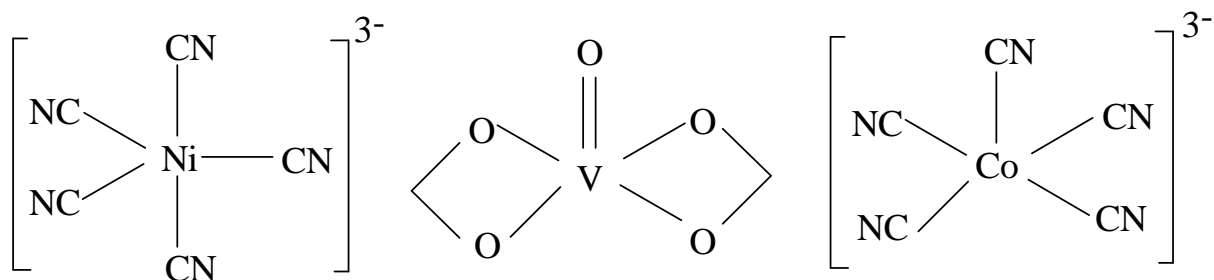
Ambas geometrías pueden presentar equilibrio de interconversión  
en solución.

**Ejemplo:**  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

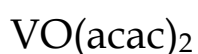


La irregularidad estructural es una regla más que la excepción en los complejos pentacoordinados.

### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.



BPT



PBC

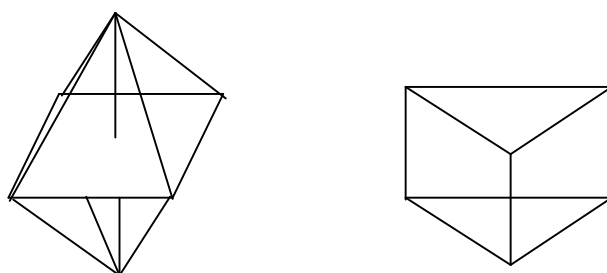


PBC

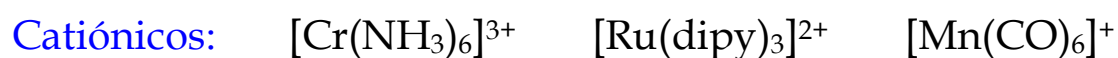
#### 5.- Coordinación seis.

Es la más común y ampliamente distribuida. Se encuentra entre los compuestos de todos los elementos, excepto **H, B, C, N, O, halógenos y gases nobles más ligeros.**

Geometrías ideales  $\begin{cases} \rightarrow \text{Octaedro} \\ \rightarrow \text{Prisma trigonal} \end{cases}$



Ejemplos de complejos octaédricos:



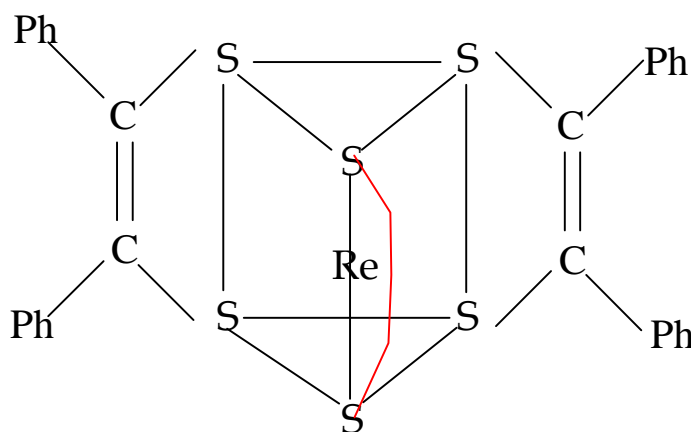
## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

**Neutros:**  $\text{IrCl}_3(\text{PMe}_3)_3$      $[\text{NbCl}_4(\text{py})]_2$      $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$

**Aniónicos:**  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$      $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$      $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$

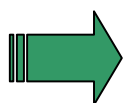
La estructura prisma trigonal es muy rara y por lo general se le encuentra en átomos polarizables como **S, Se o As**.

**Ejemplo:**  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$



### *Isomería en los complejos metálicos.*

Isómeros



“moléculas o iones que poseen la misma composición química pero difieren en su estructura”.

### **Características:**

♣.- Solo se consiguen isómeros en los complejos que reaccionan lentamente.

♣.- Generalmente no se mantienen algunas estructuras en solución.

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Tipos de isomería.

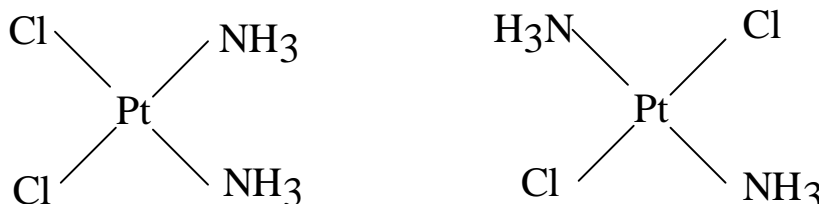
#### 1.- Isomería geométrica.

grupos vecinos  $\longrightarrow$  isómero cis

grupos opuestos  $\longrightarrow$  isómero trans

No es posible en complejos de números de coordinación 2 o 3 ni en especies tetraédricas.

Es común en complejos octaédricos y cuadrado planos.

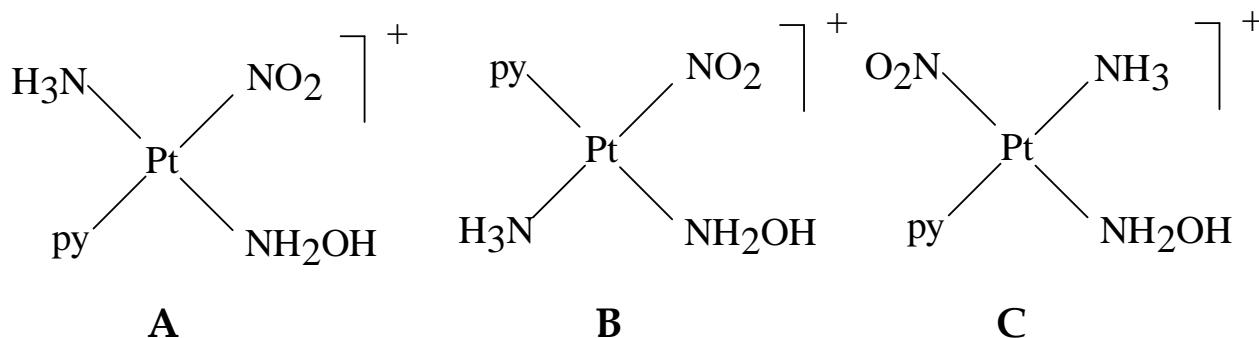


Isómeros *cis* y *trans* del diclorodiamminplatino(II).

Se conocen compuestos de platino (II) que contienen cuatro grupos ligandos diferentes (PtABCD). Si fijamos la atención en el ligando A los ligandos restantes, B, C o D pueden estar en posición trans respecto a A.

**Ejemplo:**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})(\text{NO}_2)]^+$

Las tres estructuras son:



### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

Para caracterizar estos compuestos es conveniente encerrar los dos compuestos de grupos ligandos trans entre paréntesis especiales < >.



En la nomenclatura se hace uso del prefijo trans que significa que los dos primeros grupos que figuran en el nombre están en posiciones opuestas.

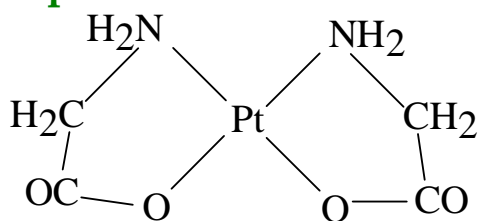
Comp A: *ión trans-amminhidroxilaminnitropiridinplatino(II)*.

Comp B: *ión trans-amminnitrohidroxilaminpiridinplatino(II)*.

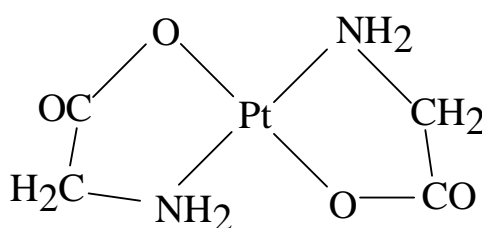
Comp C: *ión trans-amminpiridinnitrohidroxilaminplatino(II)*.

Los sistemas cuadrados planos que contienen grupos ligandos bidentados asimétricos  $[\text{M}(\text{AB})_2]$  también presentan isomería geométrica.

#### Ejemplos:



*cis*-diglicinatoplatino(II)

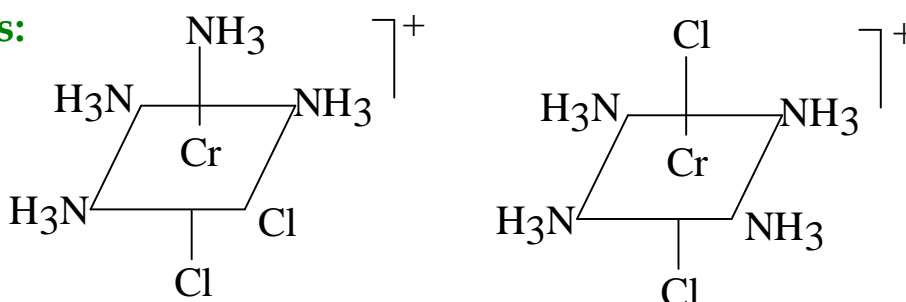


*trans*-diglicinatoplatino(II)

La isomería geométrica cis trans también se presenta en los complejos octaédricos:

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Ejemplos:



ión *cis* y *trans*-diclorotetraammincromo(III) respectivamente  
cis = color violeta, trans = color verde

Otros ejemplos:  $[M(AA)_2X_2]$ ,  $[MA_4XY]$ , y  $[M(AA)_2XY]$

M = Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV), Ru(II), Os(II).

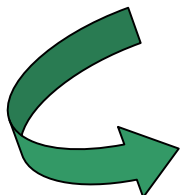
Las especies  $[MA_3X_3]$  forman los ya conocidos isómeros *mer* y *fac*.

### 2.- Isomería óptica.

La isomería óptica se conoce desde los clásicos experimentos de Louis Pasteur en 1848.

Los isómeros ópticos tienen la propiedad de hacer girar el plano de luz polarizada en algún sentido.

Mezcla racémica { isómero dextro → giro hacia la derecha  
isómero levo → giro hacia la izquierda



Resolución: es el proceso de separación de los enantiómeros.

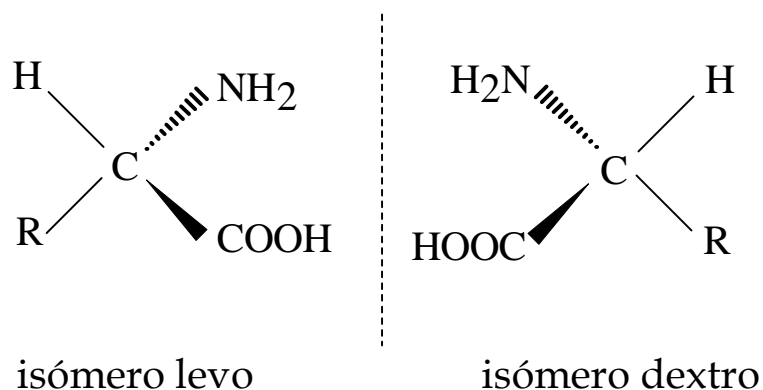


## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Condiciones para la actividad óptica.

- ♣.- Moléculas asimétricas.
- ♣.- La estructura y su imagen especular no sean superponibles.

Ejemplo:



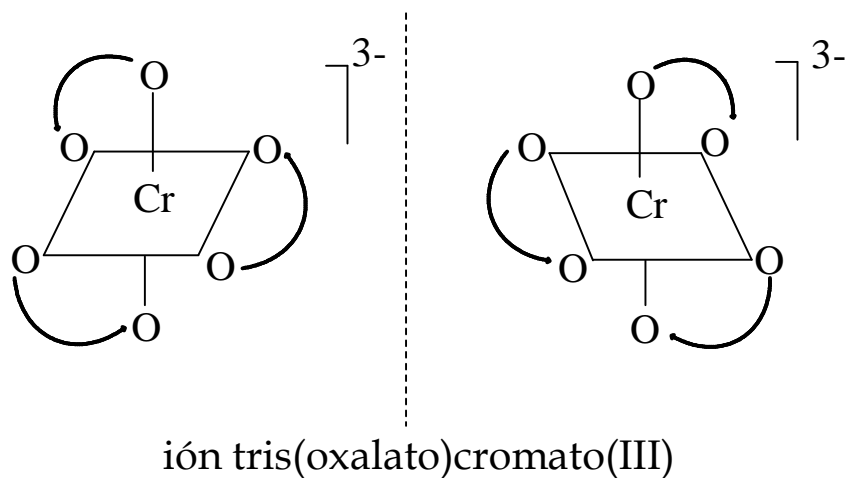
### Características de los enantiómeros.

- ♣.- Son compuestos química y físicamente iguales.
- ♣.- Una tercera sustancia “resuelta” puede llevar a cabo la separación sobre la base de la formación de diastereoisómeros.
- ♣.- Los diastereoisómeros son compuestos químicamente diferentes.

### Isómeros ópticos en complejos hexacoordinados.

Los sistemas hexacoordinados ofrecen numerosos ejemplos de isomería óptica. El más visto es del tipo  $[M(AA)_3]$ .

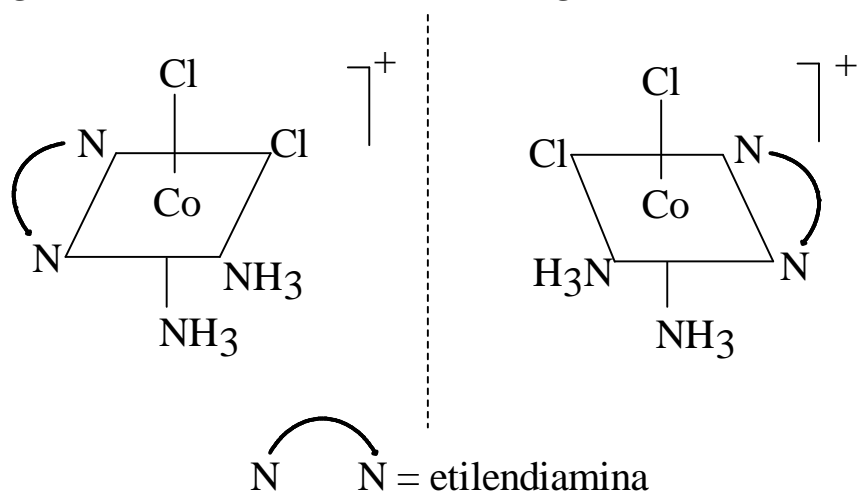
Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.



isómero dextro

isómero levo

Otro tipo muy común de complejos ópticamente activos son los de fórmula general  $[M(AA)_2X_2]$  (isómero geométrico cis).



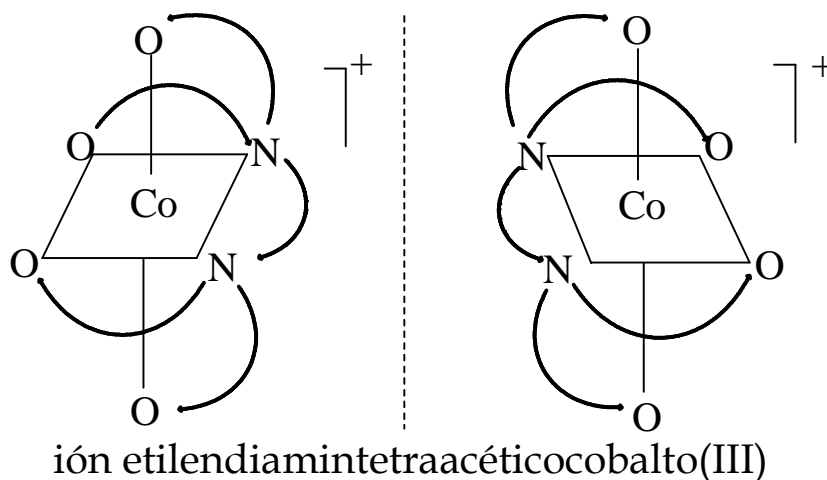
ión cis-diclorodiamminbis(etilendiamin)cobalto(III).

isómero dextro

isómero levo

### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

La presencia de grupos ligantes multidentados en los complejos metálicos también pueden dar lugar a isómeros ópticos. **Ejemplo:**  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ .



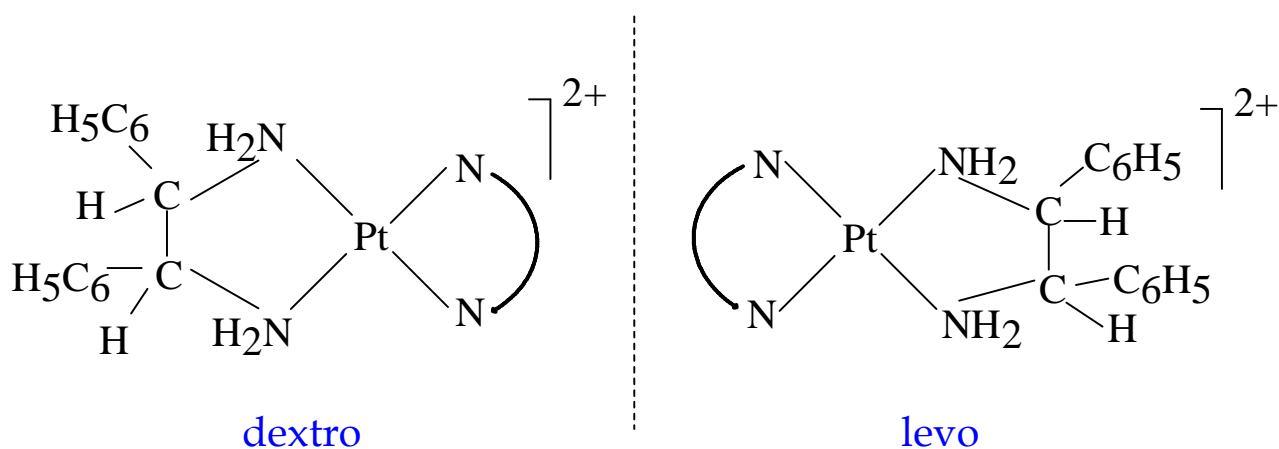
isómero dextro

isómero levo

En complejos planar cuadrados rara vez se observan isómeros ópticos.

Los ligandos quelatos no simétricos pueden generar asimetría en las estructuras.

**Ejemplo:**



## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

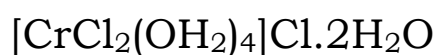
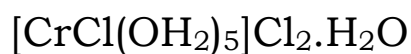
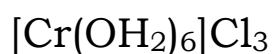
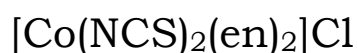
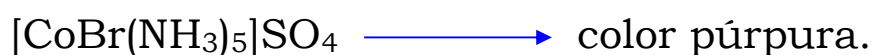
Los complejos de coordinación presentan otros tipos de isomería que consideraremos a continuación:



### 1.- Isomería de ionización.

Se emplea para describir isómeros que producen iones diferentes en solución.

#### **Ejemplos:**



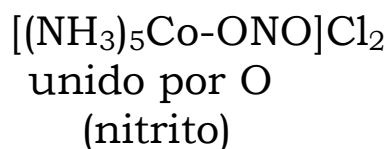
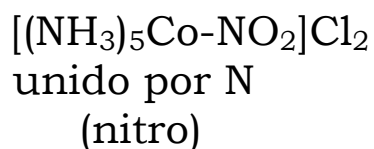
isómeros de hidratación.

### 2.- Isomería de enlace.

Ocurre cuando un grupo ligando monodentado puede coordinarse a través de dos átomos diferentes.

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

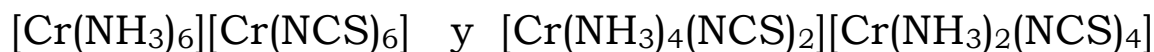
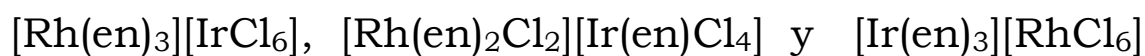
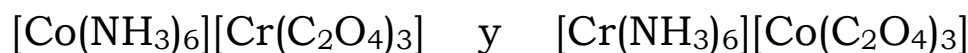
### Ejemplos: complejos de Rh(III), Ir(III), Pt(IV), Co(III)



### 3.- Isomería de coordinación.

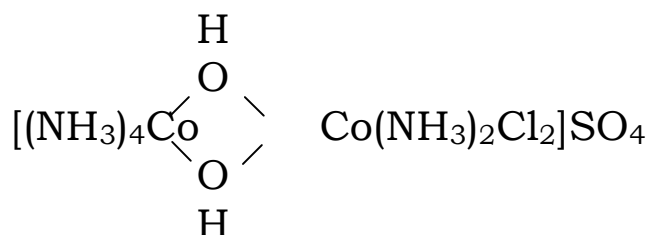
Presente en las especies que tienen a la vez complejos aniónicos y catiónicos.

### Ejemplos:

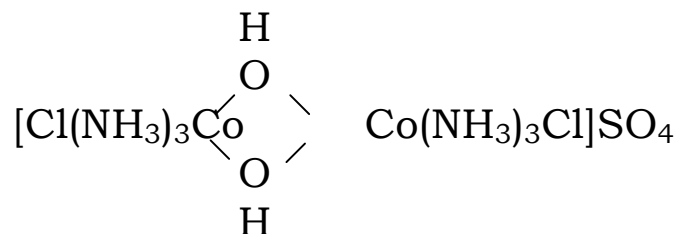


Otra situación especial de isomería de coordinación se observa en ligandos en complejos tipo puente:

### Ejemplos:



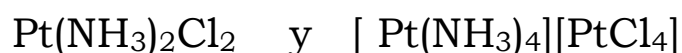
## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.



### 4.- Isomería de polimerización.

Este término se aplica a los compuestos que tienen la misma fórmula empírica pero diferentes múltiplos de un peso molecular dado.

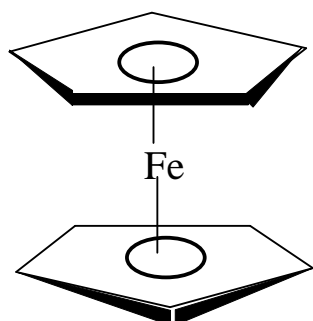
#### **Ejemplo:**



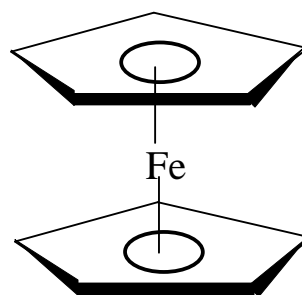
### 5.- Isomería conformacional.

Se distinguen por las rotaciones alrededor de los enlaces metal ligando. Las barreras energéticas de la interconversión son pequeñas.

#### **Ejemplo:**



ferroceno alternado



ferroceno eclipsado

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (TEV).

#### Origen:

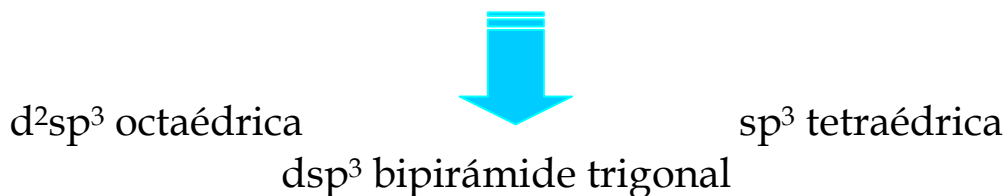
- ♣.- Ideas de W. Heitler y F. London (1927).
- ♣.- Linus Pauling la aplicó por primera vez a los compuestos de coordinación (1940).

#### Importancia:

- ♣.- Hibridación.
- ♣.- Geometrías.
- ♣.- Resonancia.
- ♣.- Magnetismo.

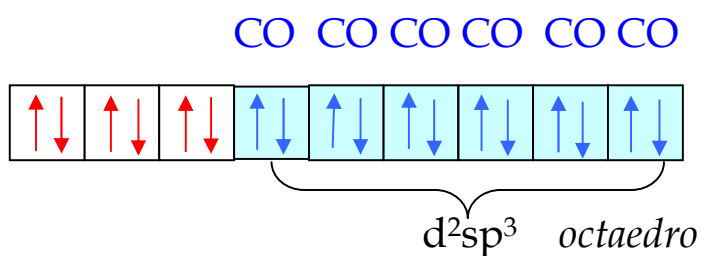
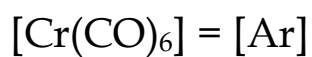
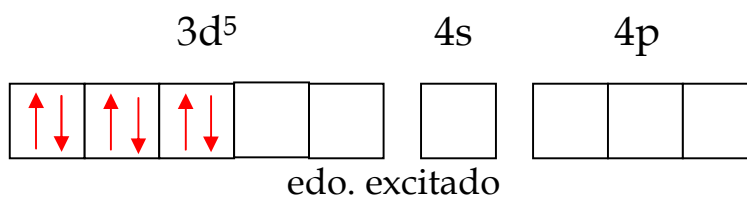
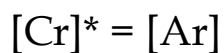
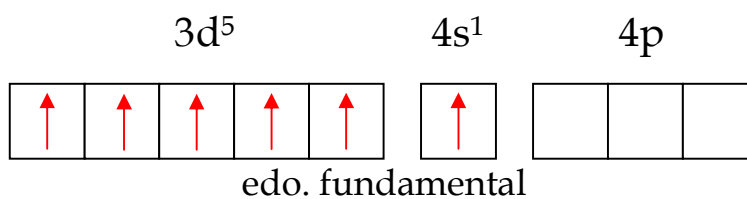
#### Consideraciones:

La formación de un complejo es una reacción entre una base de Lewis (ligandos) y un ácido (metal o ión metálico), dando lugar a la formación de un enlace coordinado (o dativo).

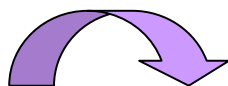


## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Ejemplos:



### Otras geometrías:



Complejos tetraordinados diamagnéticos.



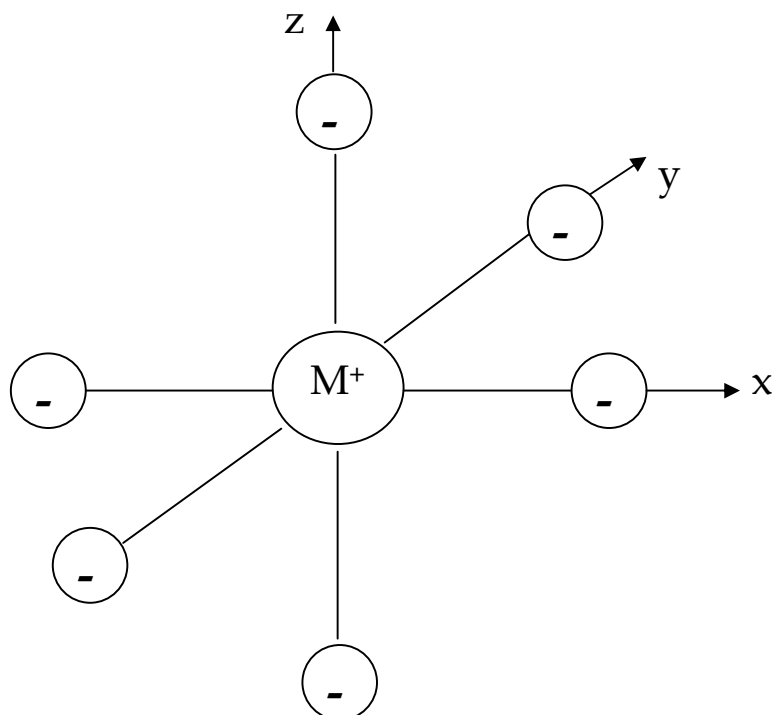


### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

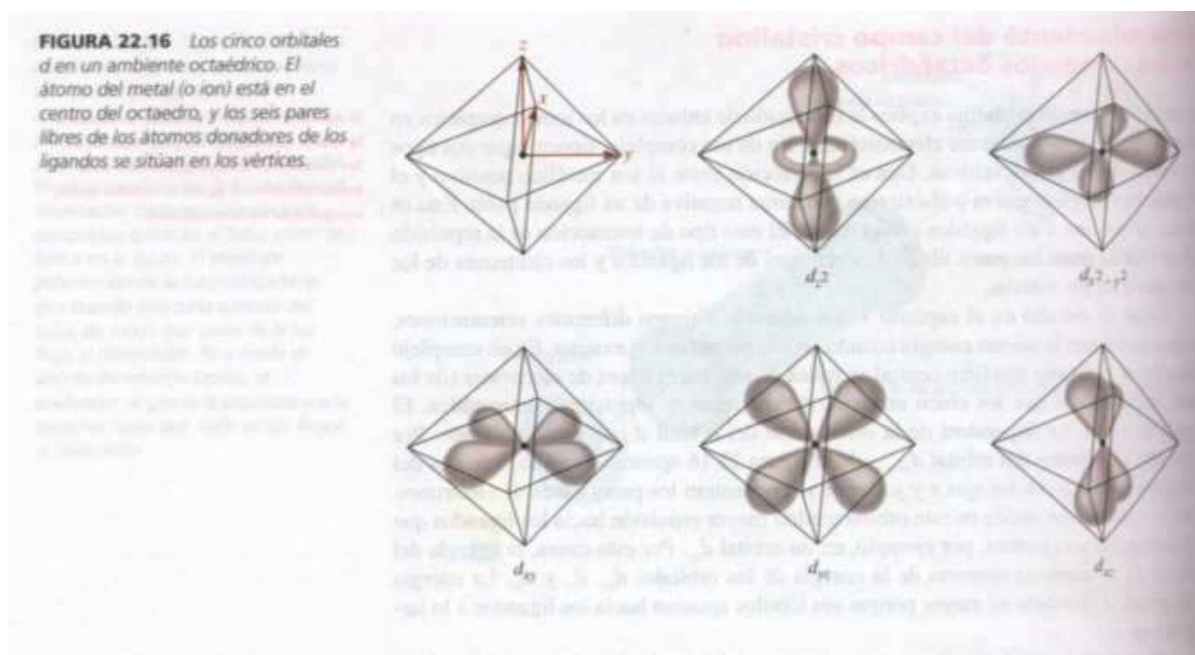
♣.- No toma en cuenta la naturaleza del enlace metal ligando.

♣.- Es un formalismo.

#### Representación:



## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

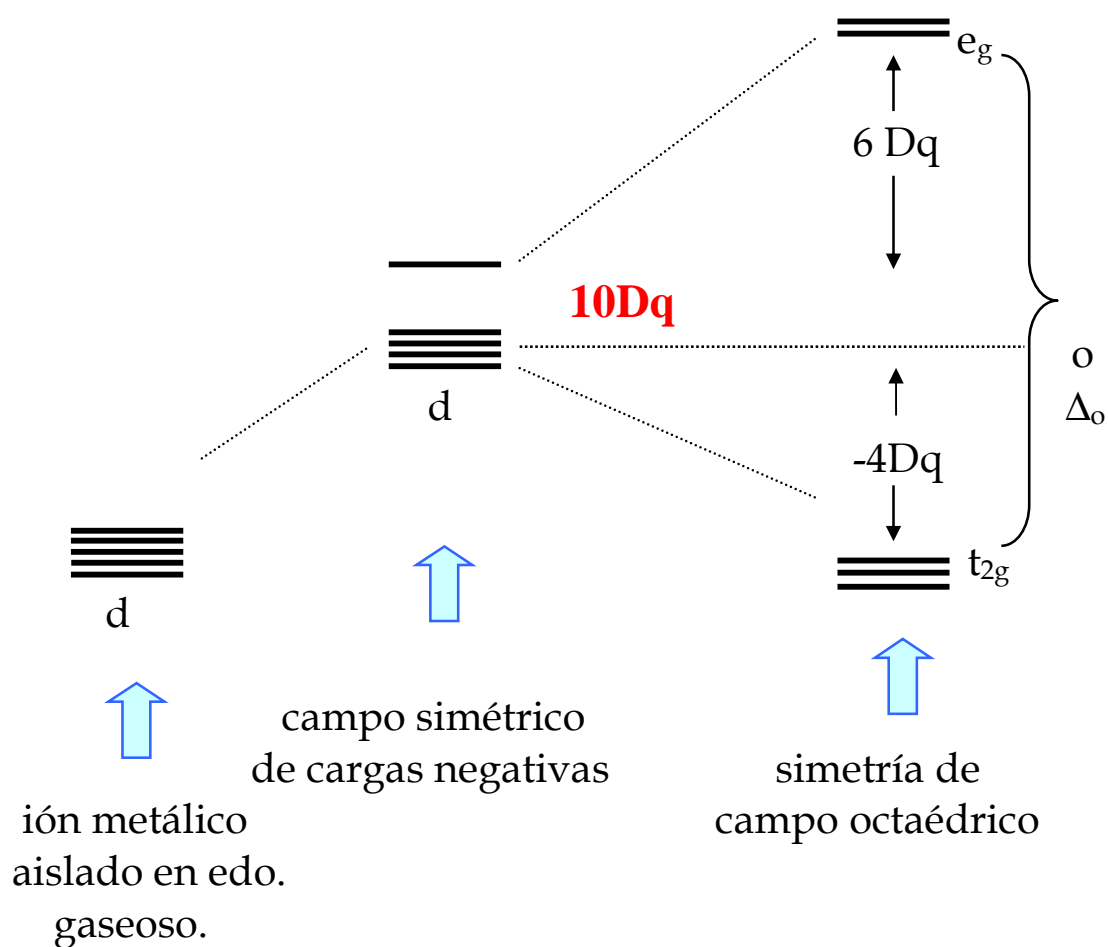


### Disposición espacial de los orbitales $d$ :

$d_{xy}$  }  
 $d_{xz}$  }  $45^\circ$  entre los ejes cartesianos en el plano respectivo.  
 $d_{yz}$  }  
 $d_{x^2-y^2}$  } en los ejes.  
 $d_{z^2}$  }

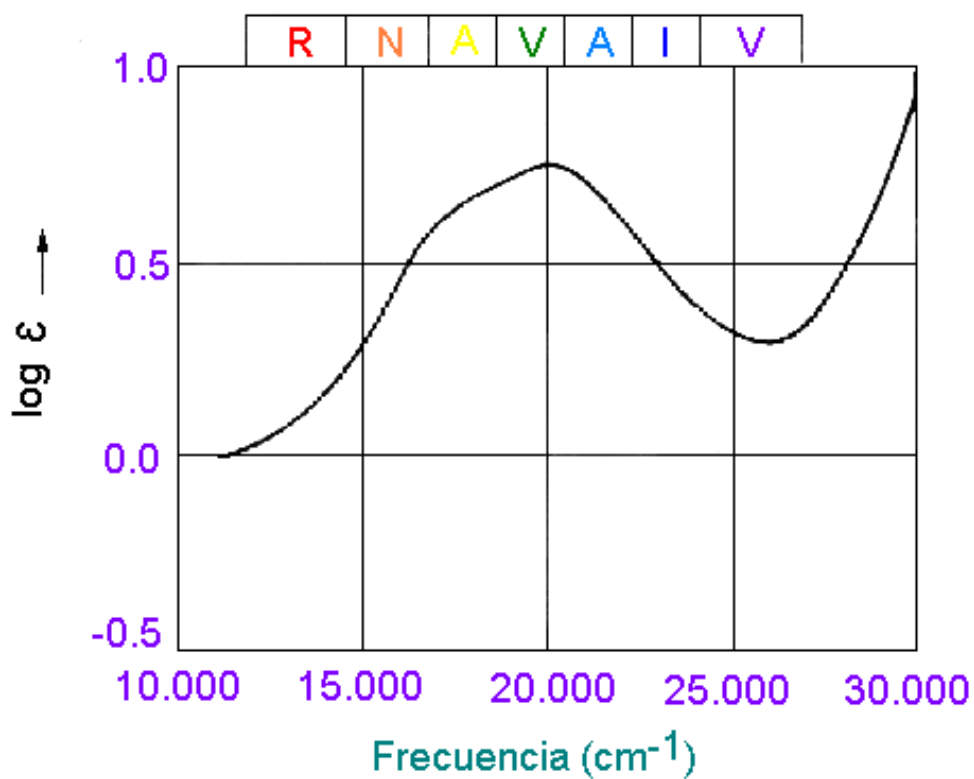
## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

Representación de interacciones en una escala de energía:



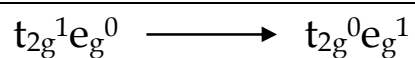
A la magnitud  $10 Dq$  o  $\Delta_o$  se le denomina energía de separación de campo octaédrico.

### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.



Espectro en la región visible de una solución acuosa 0.1 M del ión  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .

Para el caso  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ( $d^1$ ) la transición electrónica es del tipo:



### Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

#### Resumen de las configuraciones posibles.

(campo octaédrico).

<b>Campo débil</b>		
$d^n$	Configuración	Electrones no apareados
$d^1$	$t_{2g}^1$	1
$d^2$	$t_{2g}^2$	2
$d^3$	$t_{2g}^3$	3
$d^4$	$t_{2g}^3e_g^1$	4
$d^5$	$t_{2g}^3e_g^2$	5
$d^6$	$t_{2g}^4e_g^2$	4
$d^7$	$t_{2g}^5e_g^2$	3
$d^8$	$t_{2g}^6e_g^2$	2
$d^9$	$t_{2g}^6e_g^3$	1
$d^{10}$	$t_{2g}^6e_g^4$	0

<b>Campo fuerte</b>		
$d^n$	Configuración	Electrones no apareados
$d^1$	$t_{2g}^1$	1
$d^2$	$t_{2g}^2$	2
$d^3$	$t_{2g}^3$	3
$d^4$	$t_{2g}^4$	2
$d^5$	$t_{2g}^5$	1
$d^6$	$t_{2g}^6$	0
$d^7$	$t_{2g}^6e_g^1$	1
$d^8$	$t_{2g}^6e_g^2$	2
$d^9$	$t_{2g}^6e_g^3$	1
$d^{10}$	$t_{2g}^6e_g^4$	0

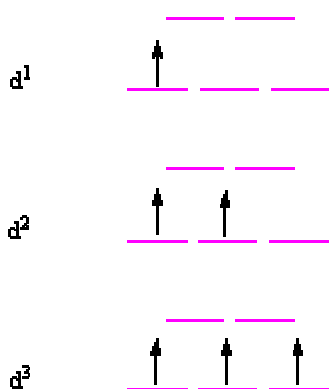
## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### *High-Spin Versus Low-Spin Octahedral Complexes*

Once we know the relative energies of the  $d$  orbitals in a transition-metal complex, we have to worry about how these orbitals are filled. Degenerate orbitals are filled according to Hund's rules.

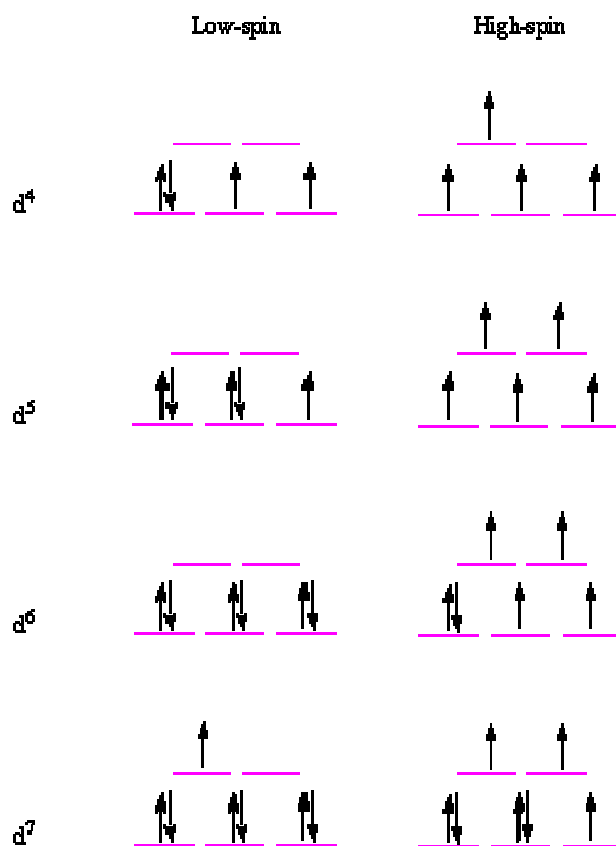
- One electron is added to each of the degenerate orbitals in a subshell before a second electron is added to any orbital in the subshell.
- Electrons are added to a subshell with the same value of the spin quantum number until each orbital in the subshell has at least one electron.

Octahedral transition-metal ions with  $d^1$ ,  $d^2$ , or  $d^3$  configurations can therefore be described by the following diagrams.

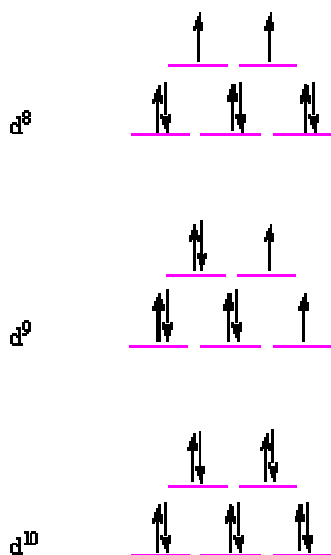


When we try to add a fourth electron, we are faced with a problem. This electron could be used to pair one of the electrons in the lower energy ( $t_{2g}$ ) set of orbitals or it could be placed in one of the higher energy ( $e_g$ ) orbitals. One of these configurations is called **high-spin** because it contains four unpaired electrons with the same spin. The other is called **low-spin** because it contains only two unpaired electrons. The same problem occurs with octahedral  $d^5$ ,  $d^6$ , and  $d^7$  complexes.

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.



For octahedral  $d^8$ ,  $d^9$ , and  $d^{10}$  complexes, there is only one way to write satisfactory configurations.



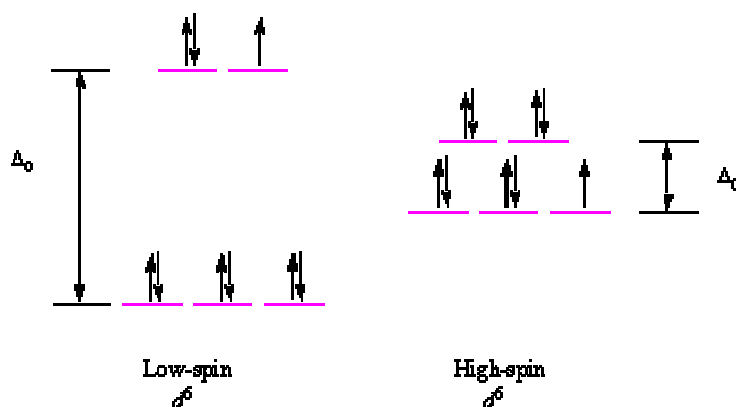


## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

As a result, we have to worry about high-spin versus low-spin octahedral complexes only when there are four, five, six, or seven electrons in the  $d$  orbitals.

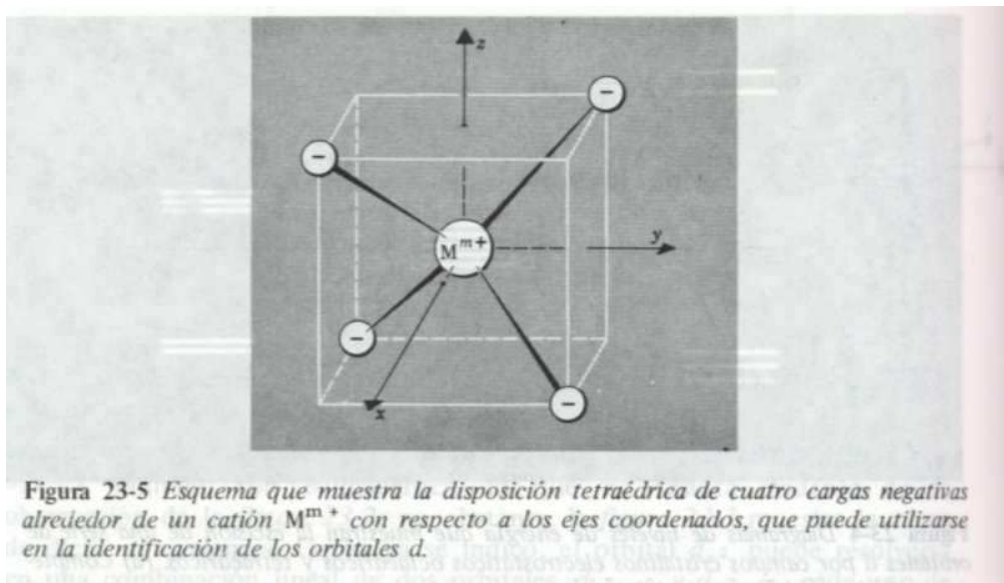
The choice between high-spin and low-spin configurations for octahedral  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , or  $d^7$  complexes is easy. All we have to do is compare the energy it takes to pair electrons with the energy it takes to excite an electron to the higher energy ( $e_g$ ) orbitals. If it takes less energy to pair the electrons, the complex is low-spin. If it takes less energy to excite the electron, the complex is high-spin.

The amount of energy required to pair electrons in the  $t_{2g}$  orbitals of an octahedral complex is more or less constant. The amount of energy needed to excite an electron into the higher energy ( $e_g$ ) orbitals, however, depends on the value of  $\Delta_o$  for the complex. As a result, we expect to find low-spin complexes among metal ions and ligands that lie toward the high-field end of the spectrochemical series. High-spin complexes are expected among metal ions and ligands that lie toward the low-field end of these series.

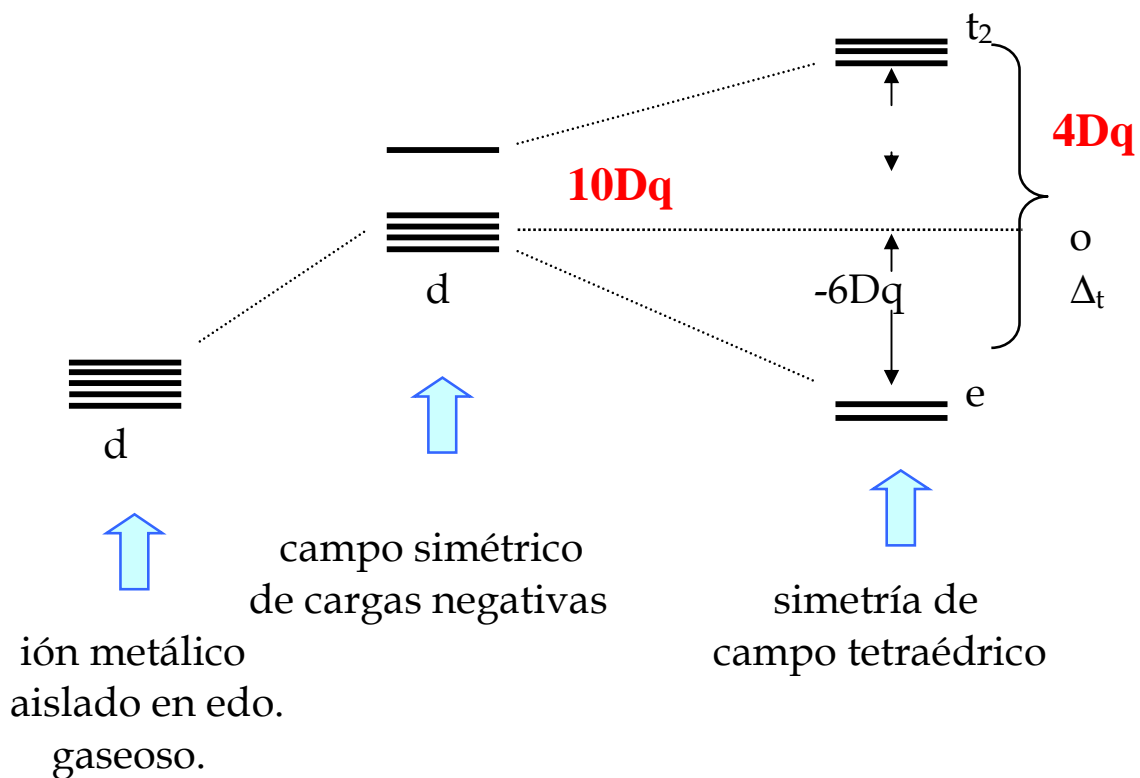


Compounds in which all of the electrons are paired are **diamagnetic** — they are repelled by both poles of a magnet. Compounds that contain one or more unpaired electrons are **paramagnetic** — they are attracted to the poles of a magnet. The force of attraction between paramagnetic complexes and a magnetic field is proportional to the number of unpaired electrons in the complex. We can therefore determine whether a complex is high-spin or low-spin by measuring the strength of the interaction between the complex and a magnetic field.

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.



### Simetría de campo tetraédrico.



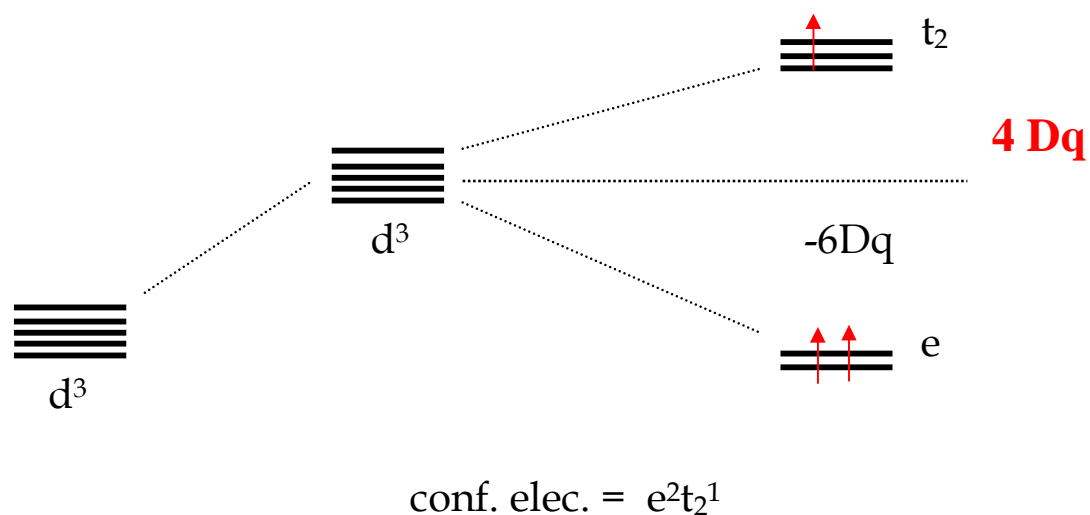
## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

A la magnitud  $10 Dq$  o  $\Delta_t$  se le denomina energía de separación de campo tetraédrico.

En vista de que  $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$  solo se consideran los casos de campo débil.

### Ejemplos:

#### Caso $d^3$ :



## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Resumen de las configuraciones posibles.

(campo tetraédrico).

$d^n$	Configuración	Electrones no apareados
$d^1$	$e^1$	1
$d^2$	$e^2$	2
$d^3$	$e^2t_2^1$	3
$d^4$	$e^2t_2^2$	4
$d^5$	$e^2t_2^3$	5
$d^6$	$e^3t_2^3$	4
$d^7$	$e^4t_2^3$	3
$d^8$	$e^4t_2^4$	2
$d^9$	$e^4t_2^5$	1
$d^{10}$	$e^4t_2^6$	0

### Factores que afectan la magnitud $10Dq$ .

♣.- Carga del ión.

♣.- Naturaleza de los ligandos.

### Ejemplos:

Complejos  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{L}_6]^{\text{carga}}$

2 transiciones posibles:  $t_{2g}^3e_g^0 \longrightarrow t_{2g}^2e_g^1$

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Otros ejemplos:

Complejo	10Dq	
	kJ/mol	cm <sup>-1</sup>
[CrCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	158	13200
[Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	208	17400
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	258	21600
[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	218	18200
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	274	22900
[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	401	33500

El ordenamiento de los ligandos en función del incremento de la fuerza del campo se conoce como serie espectroquímica.

***-K. Fajans- 1923***

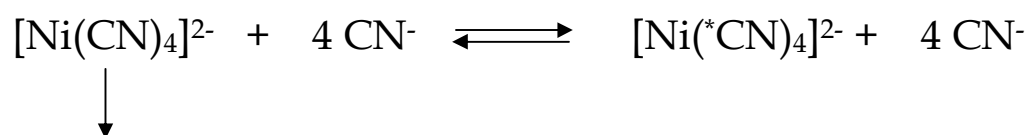
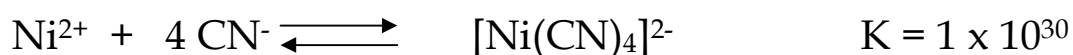
I <sup>-</sup> < Br <sup>-</sup> < S <sup>2-</sup> < SCN <sup>-</sup> < Cl <sup>-</sup> < NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> < F <sup>-</sup> < OH <sup>-</sup> < O <sub>x</sub> <sup>2-</sup> < H <sub>2</sub> O < NCS <sup>-</sup> < CH <sub>3</sub> CN < NH <sub>3</sub> < en < dipi < fen < NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> < fosfinas < CN <sup>-</sup> < CO
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## Química General III. Tema 9. Compuestos de Coordinación.

### Reacciones de los compuestos de coordinación.

Complejos en disolución  $\longrightarrow$  experimentan reacciones de intercambio  $\longrightarrow$  Solvente Ligando

Estabilidad Termodinámica  $\longrightarrow$  constante de equilibrio K medida

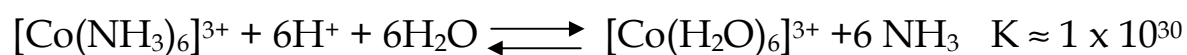


“**Complejo Lábil**”: Producen reacciones rápidas de intercambio

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  es un ejemplo de un “**Complejo Inerte**”

Experimentan reacciones de intercambio muy lentas.

Aunque en medio ácido es termodinámicamente inestable.



Otros Complejos Inertes:  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$

Intercambian ligandos muy lentamente.