

Números de coordinación e Isomería

ISOMERIA.

Dos tipos básicos de isomería:

-ISOMERIA CONSTITUCIONAL

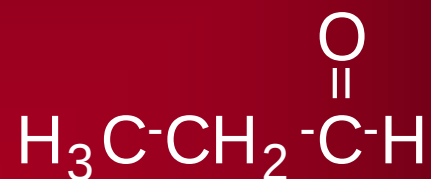
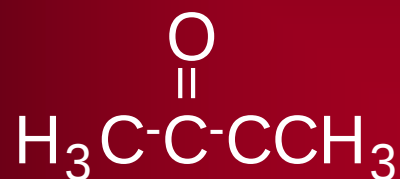
-ESTEREOISOMERIA

La isomería constitucional a menudo se ha llamado estructural o de posición , se presenta cuando dos o más moléculas tienen la misma fórmula empírica pero los constituyentes de las moléculas están acomodados en forma diferente, es decir, hay tienen una secuencia átomo-átomo diferente. Ejo:

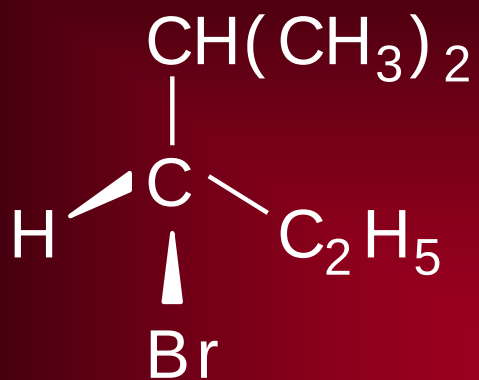
1) 1-buteno y 2-buteno tienen el doble enlace en diferente posición



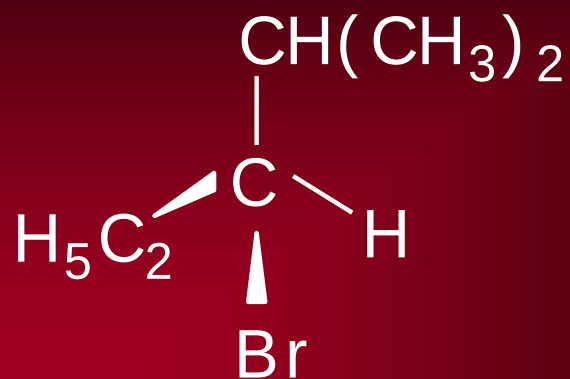
2) acetona y propionaldehído tienen el grupo carbonilo en diferente posición



El estereoisomerismo se genera cuando dos o más compuestos que tienen la misma fórmula empírica, la misma secuencia de enlace átomo-átomo, pero el acomodo en el espacio de los átomos difiere. Un ejemplo en la química orgánica es el par de enantiómeros R- y S-3-bromo-2-metil-pentano.



R

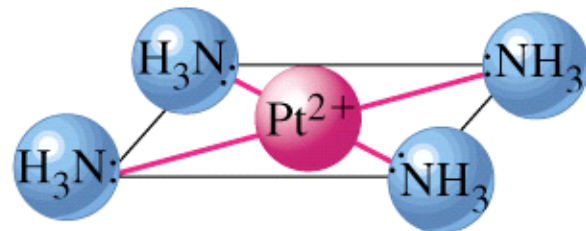


S

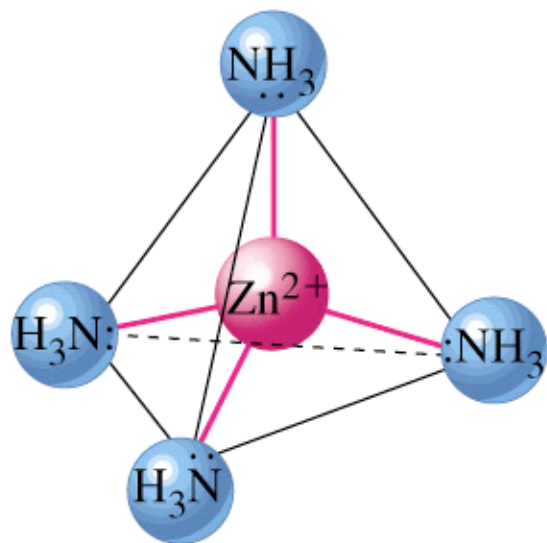
Existen muchos ejemplos de isomería en la química de coordinación



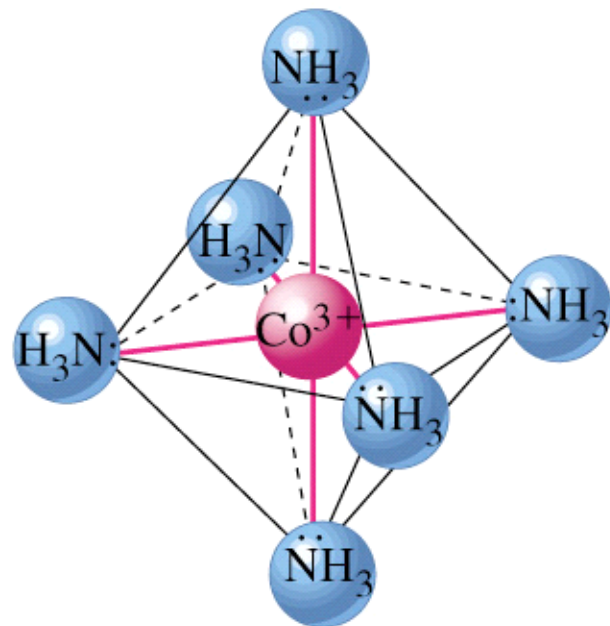
Linear



Square planar



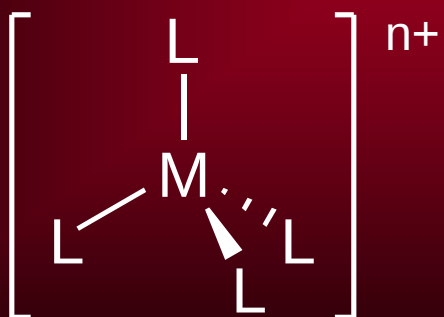
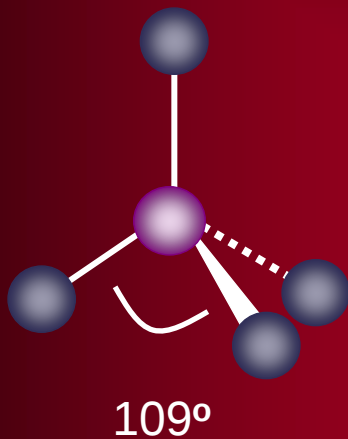
Tetrahedral



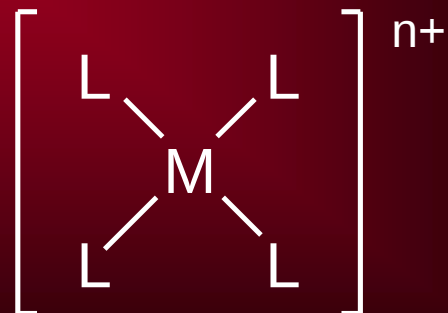
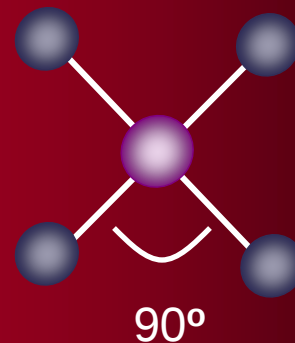
Octahedral

Número de coordinación 4

Geometría tetraédrica

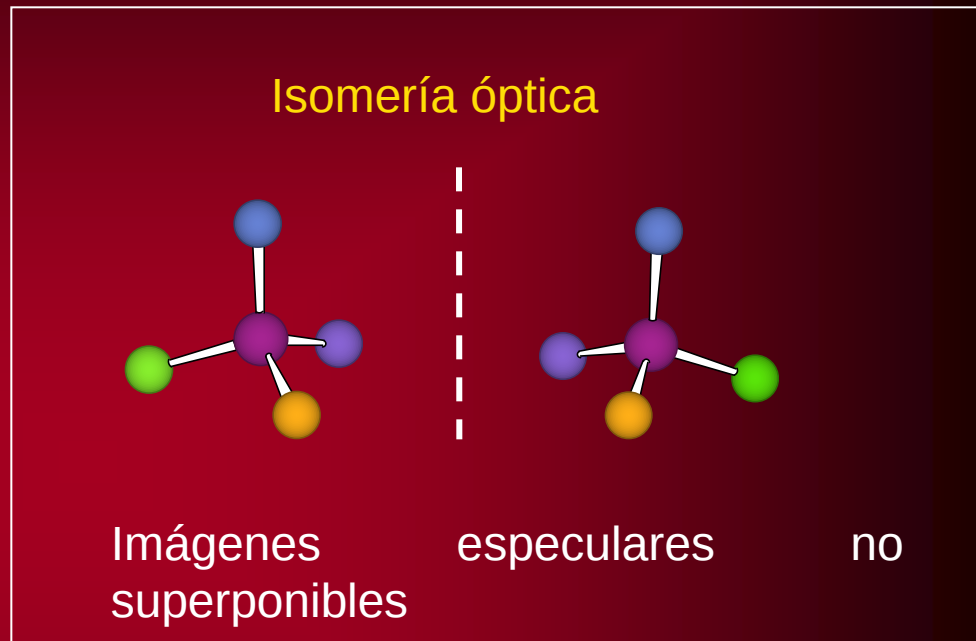
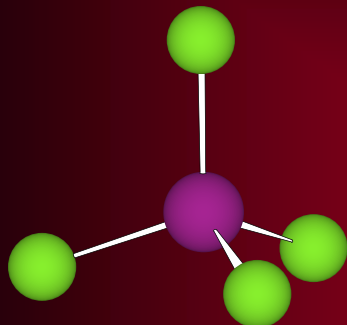


Geometría cuadrada



Compuestos tetraédricos

Favorecidos por requerimientos estéricos



Imágenes
superponibles

especulares

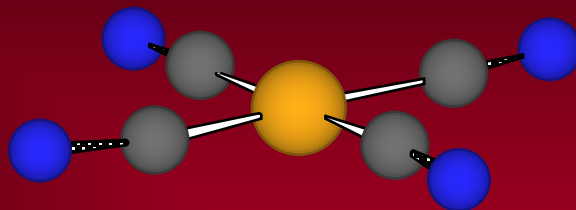
no

Ligantes grandes e.g. Cl^- , Br^- , I^-

Iones metálicos pequeños ...con configuración tipo gas noble e.g. Zn^{2+}

...no estabilizados por EECC e.g. Fe^{3+} , Mn^{7+}

Geometría cuadrada



e.g. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
 $[\text{AuBr}_4]^-$
 $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$

Los complejos cuadrados están formados por **centros metálicos d^8**

i.e. del grupo 10

Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}

Au^{3+}

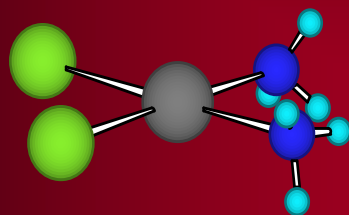
Los complejos cuadrados están formados por **ligantes de campo fuerte**

e.g. CN^-

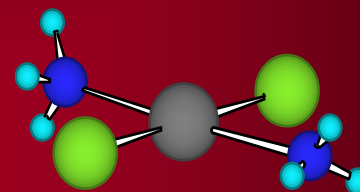
Geometría cuadrada

Isomería geométrica

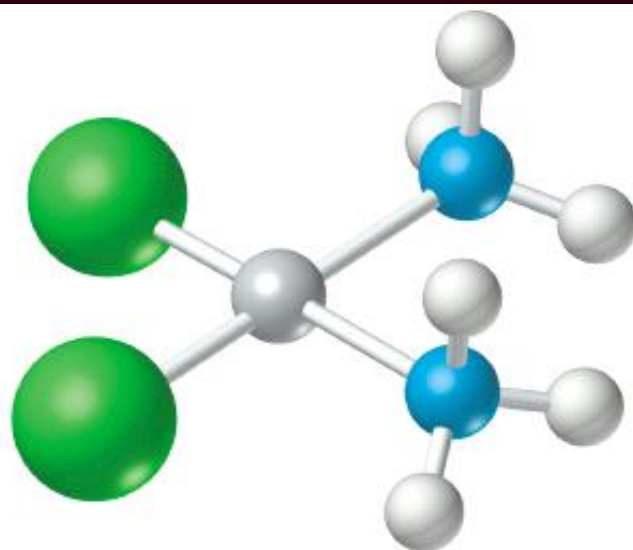
cisplatin



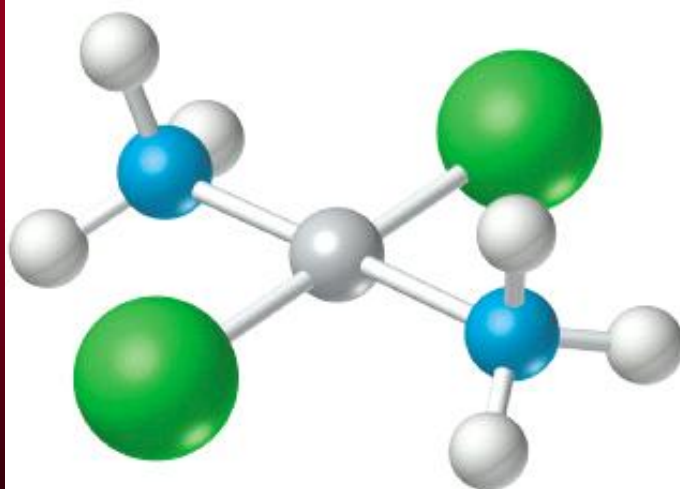
cis-diamíndicloroplatino(II)



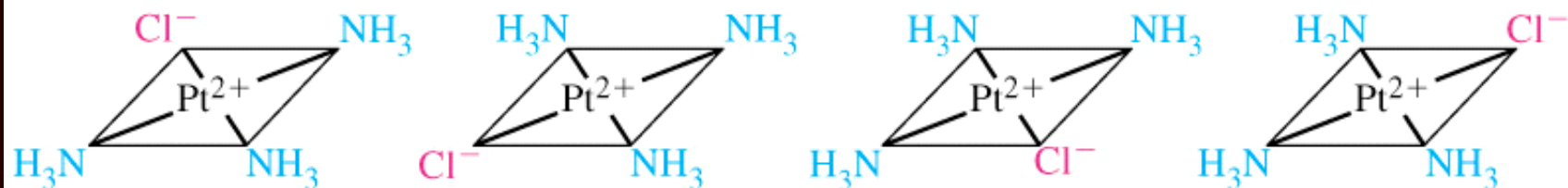
trans-diamíndicloroplatino(II)



cis-[PtCl₂(NH₃)₂]

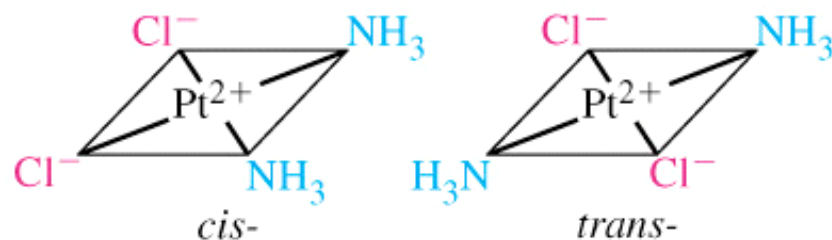


trans-[PtCl₂(NH₃)₂]



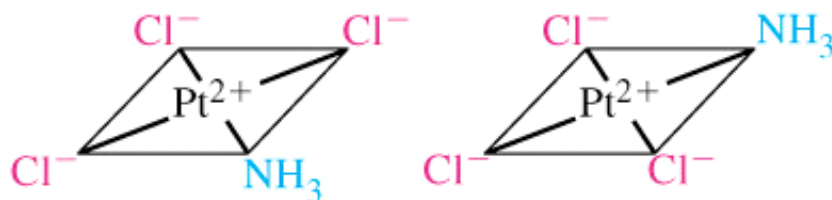
(a) No isomerism

Substitute second Cl^-
for NH_3



(b) Cis and trans isomerism

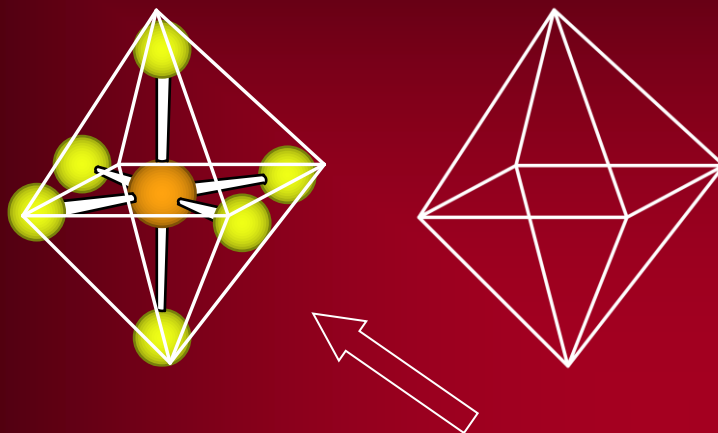
Substitute third Cl^-
for NH_3



(c) No isomerism

Número de coordinación 6

Geometría octaédrica

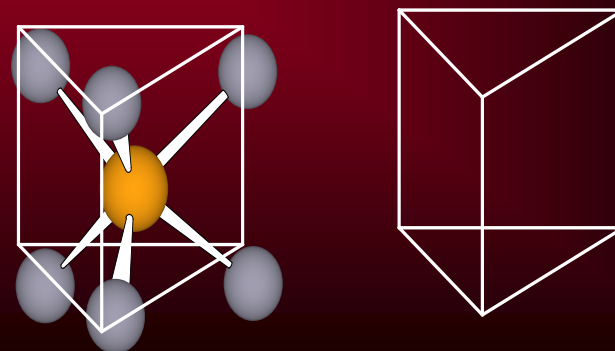


e.g. $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

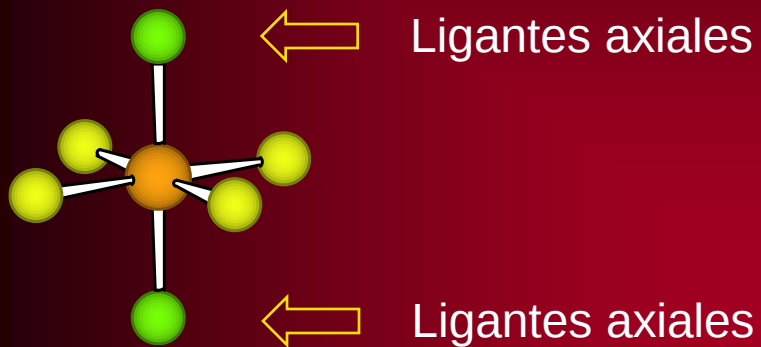
Ligantes alternados vs. ligantes eclipsados

Geometría trigonal prismática

metales d^0
e.g. WMe_6

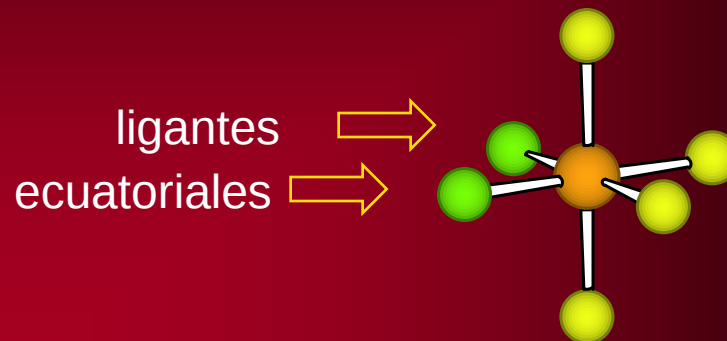


Geometría octaédrica



verde

Isomería geométrica



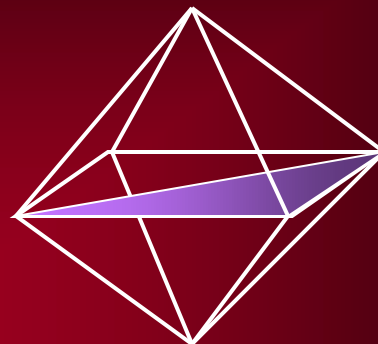
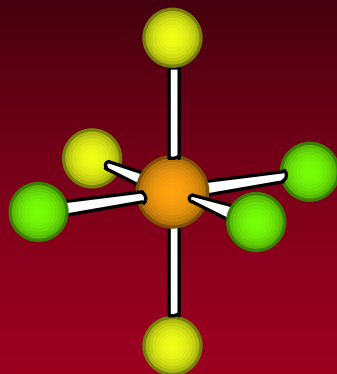
violeta

Geometría octaédrica [ML₃X₃]

Isomería geométrica

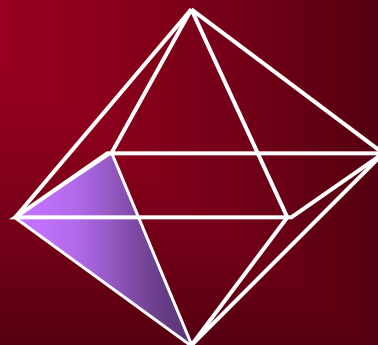
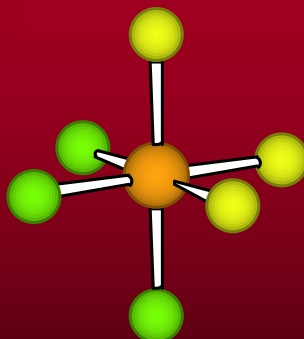
MERIDIONAL

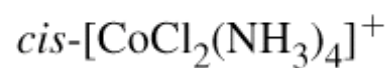
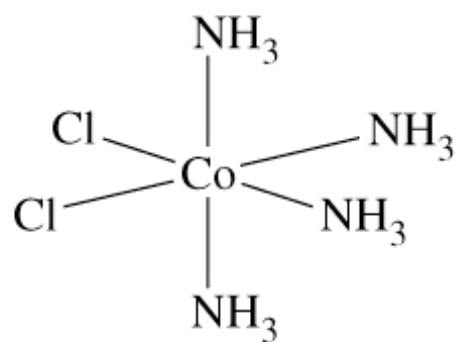
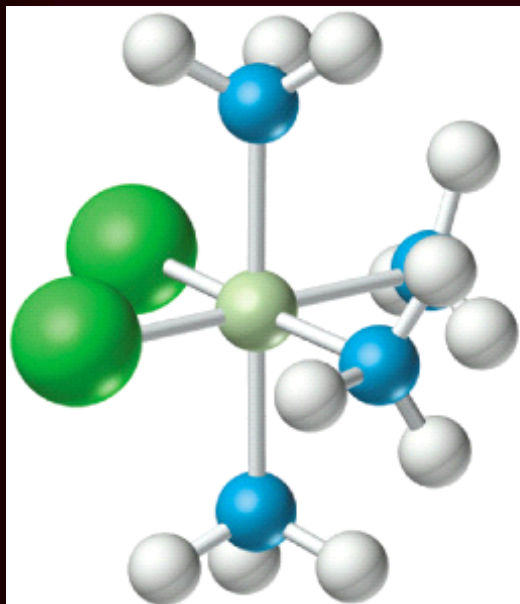
mer



FACIAL

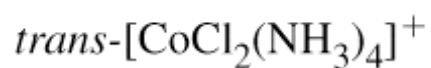
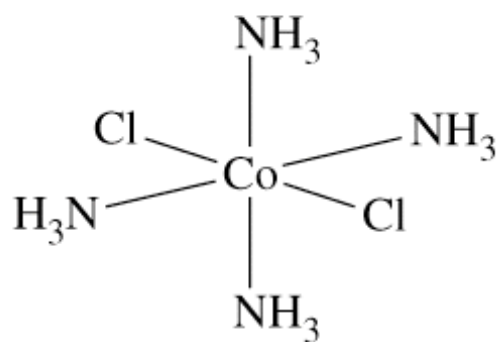
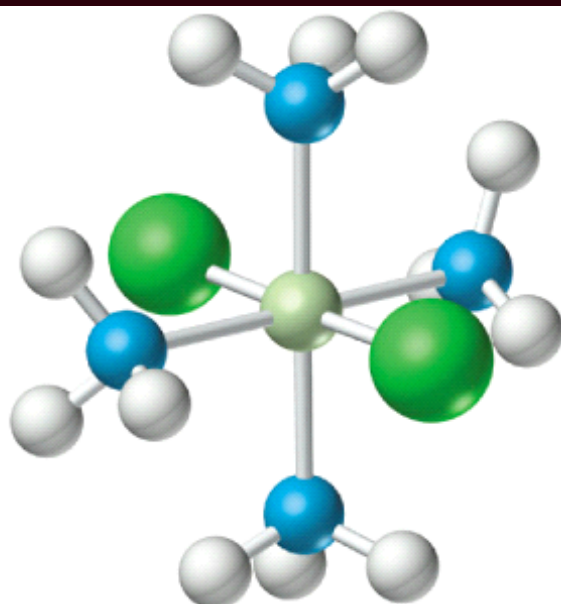
fac





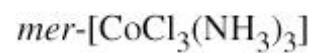
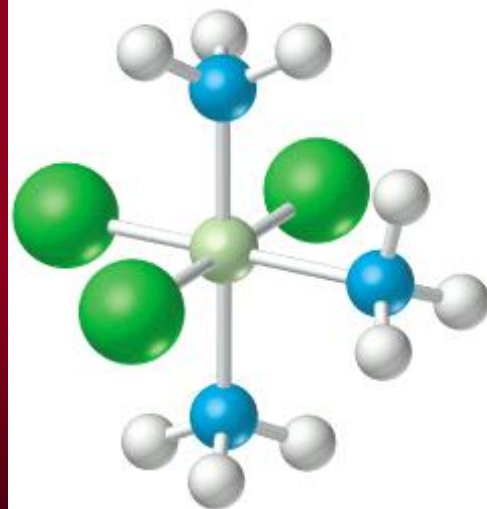
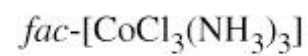
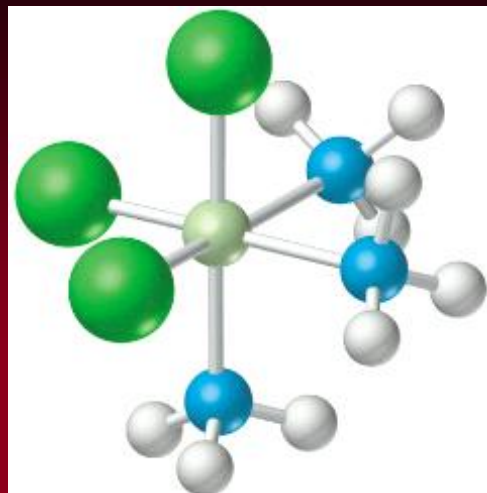
(purple)

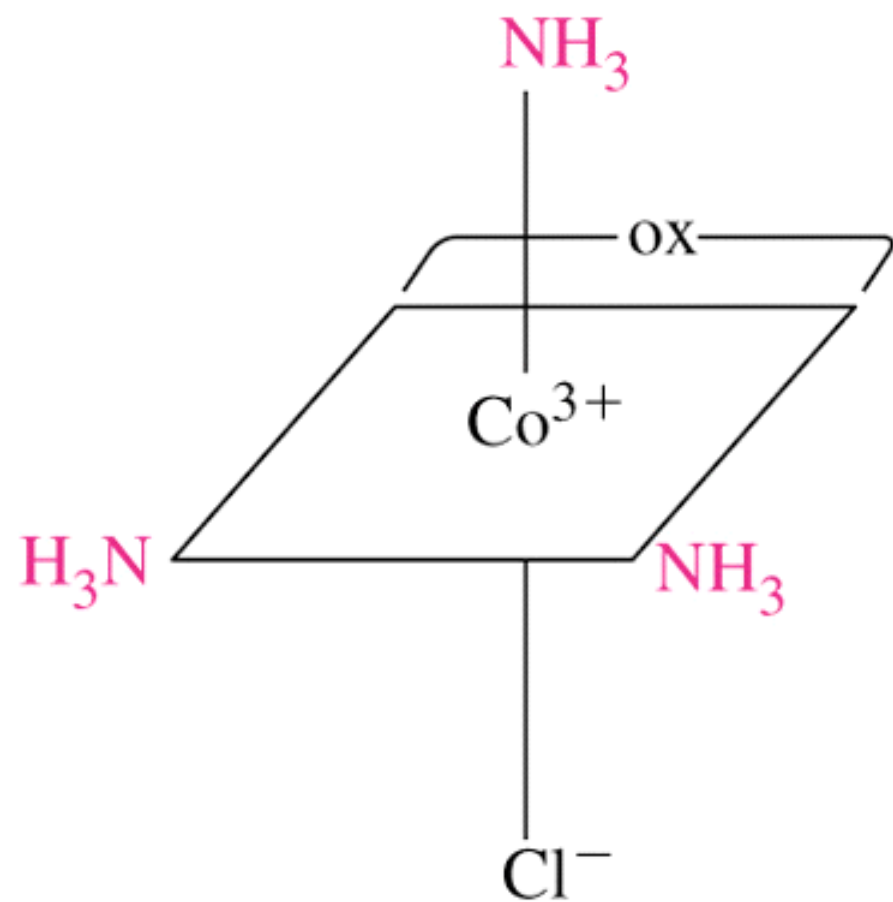
(a)



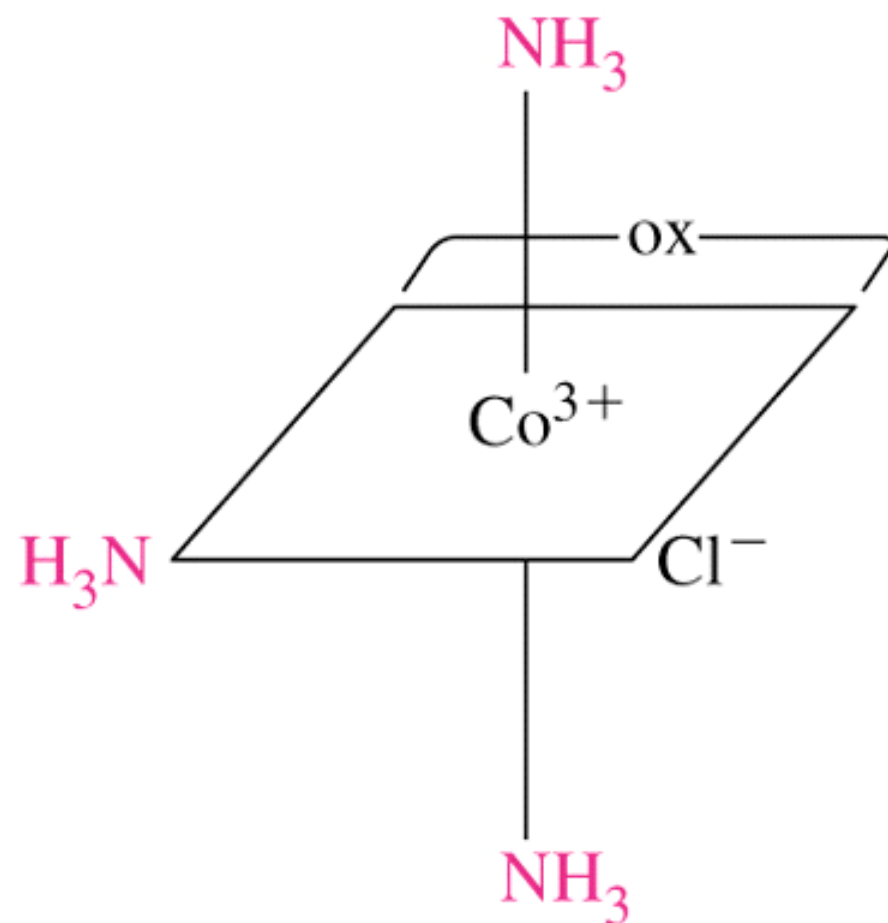
(green)

(b)

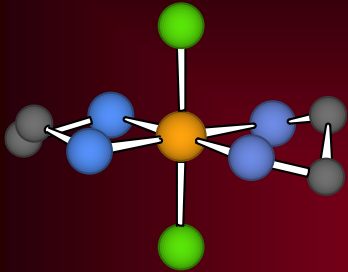




fac isomer



mer isomer



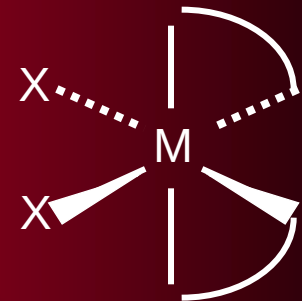
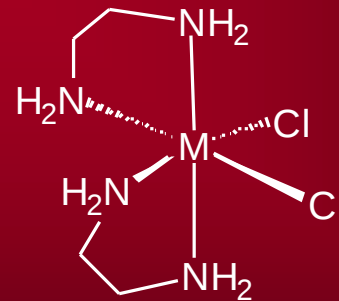
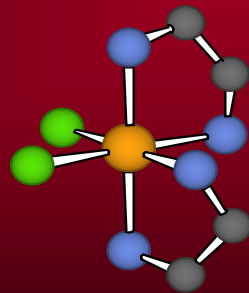
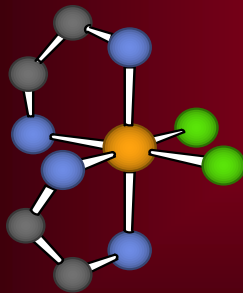
Isómero trans

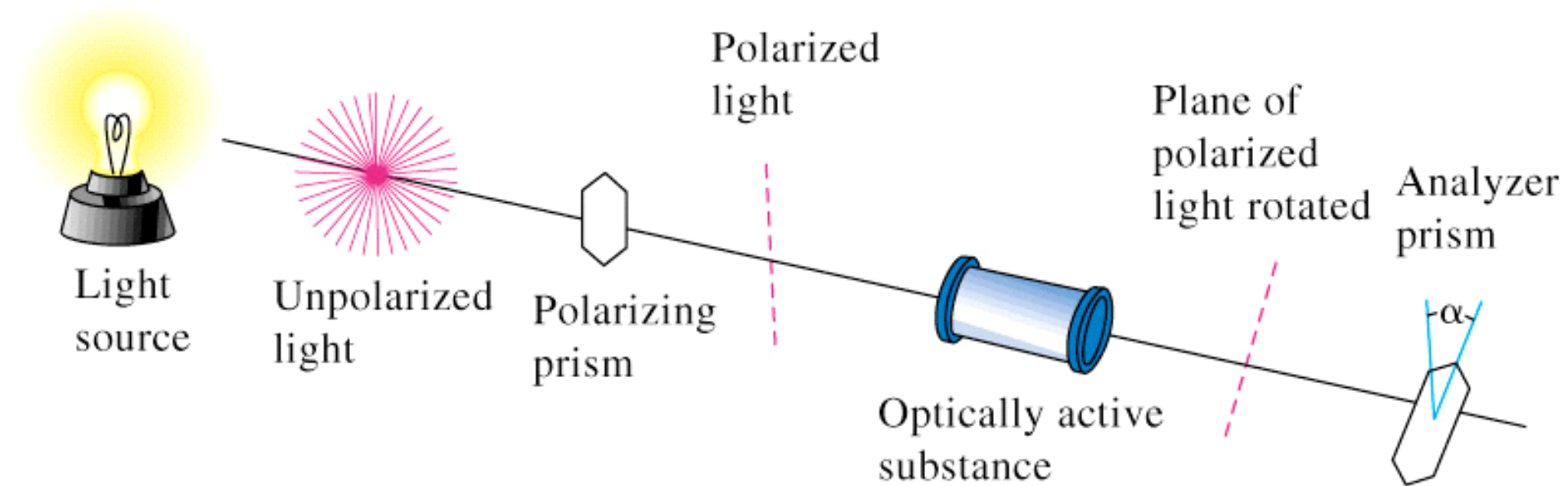
Imágenes especulares no superponibles = enantiómeros Δ y Λ

Isómero cis

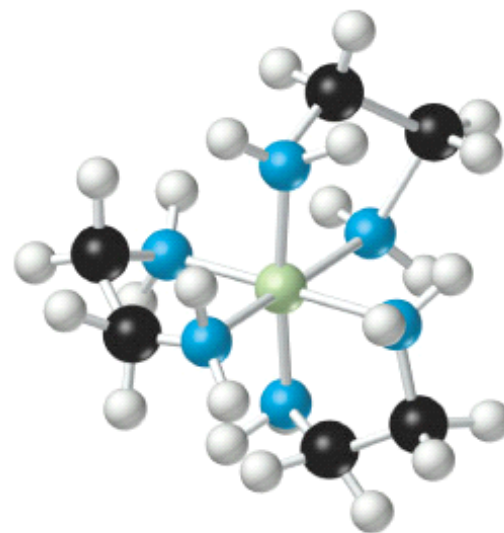
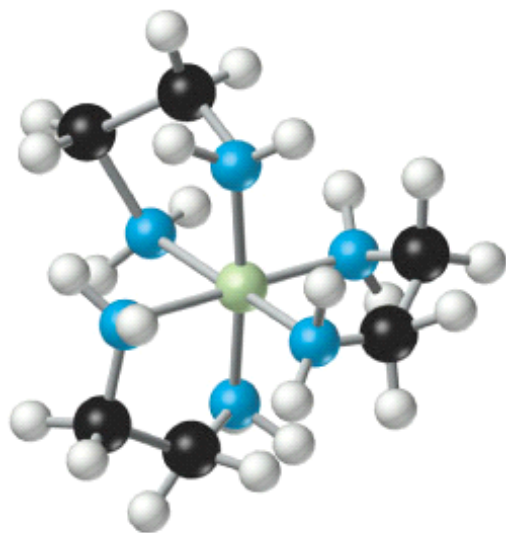
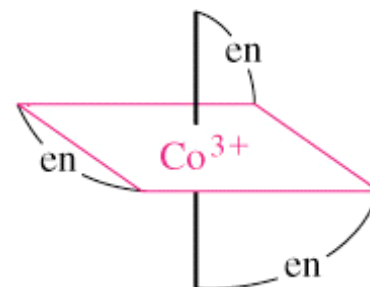
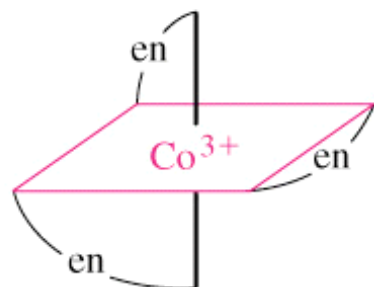


dos isómeros ópticos

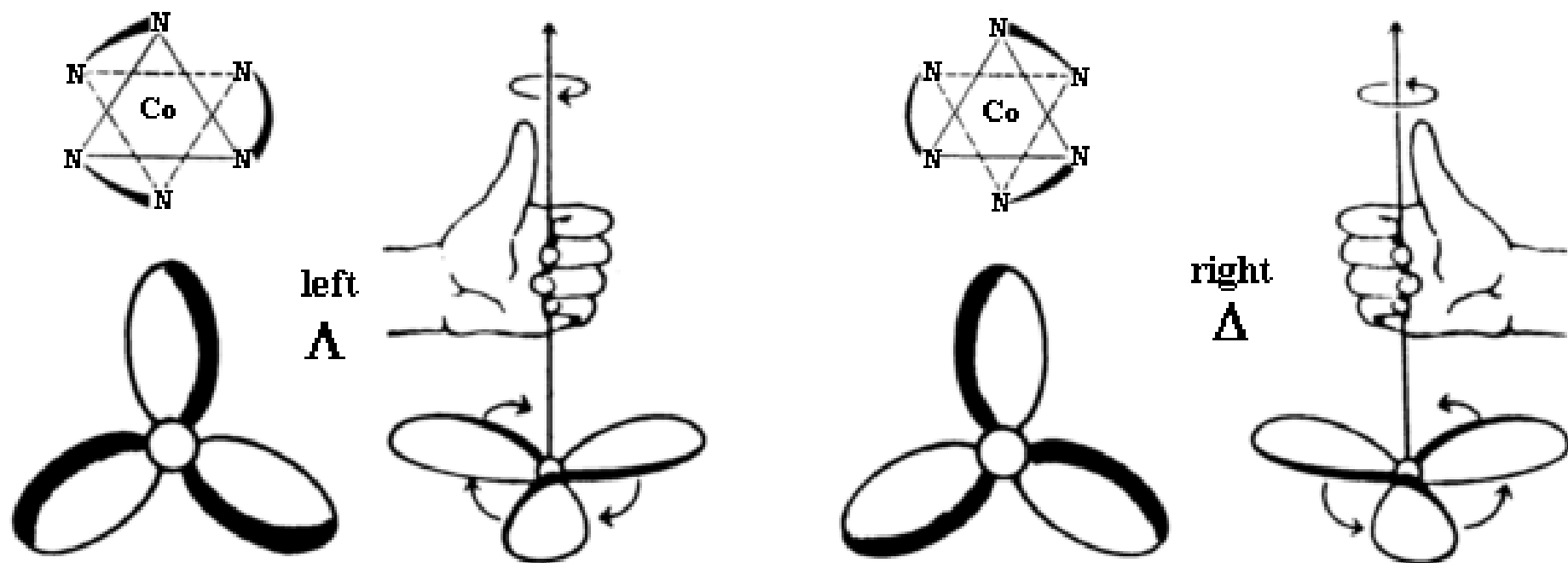


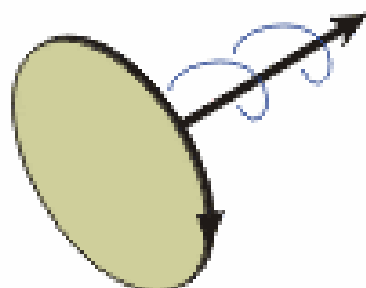


Mirror

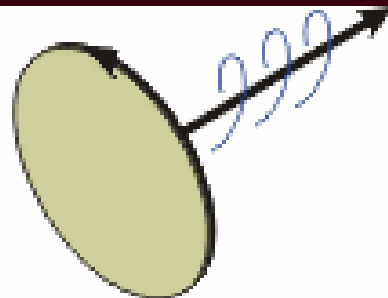


La configuración absoluta de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

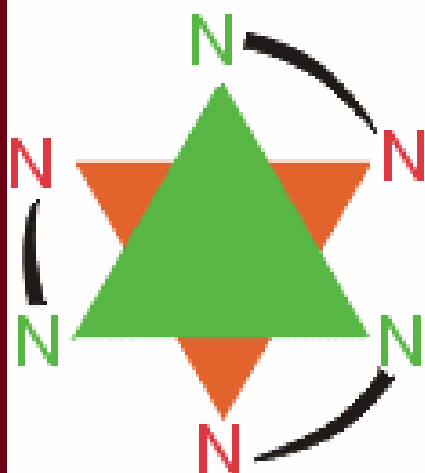




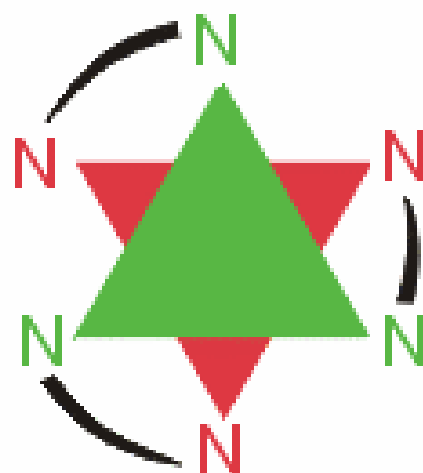
Δ



Λ

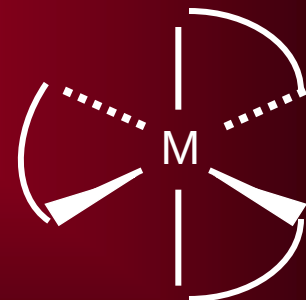
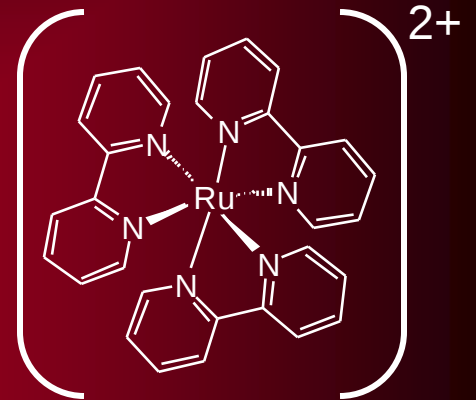
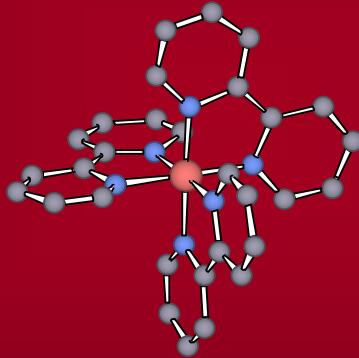
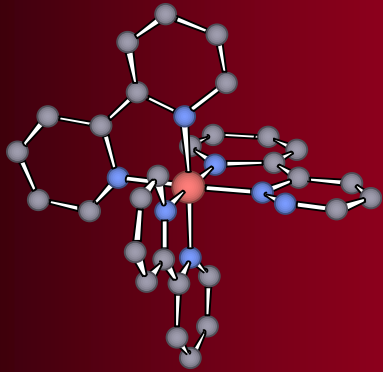


$\Delta\text{-[Co(en)}_3\text{]}^{3+}$



$\Lambda\text{-[Co(en)}_3\text{]}^{3+}$

Imágenes especulares no superponibles = enantiómeros Δ y Λ



Isomería



Isomería estructural

Isómeros con la misma fórmula empírica pero con diferentes conectividades entre los átomos

Isomería de ionización

Isomería de hidratación

Isomería de coordinación

Isomería de enlace

Isomería de polimerización

Estereoisomería

Isómeros con los mismo enlaces M-L pero diferente acomodo de los átomos en el espacio

Isomería geométrica

cis/trans

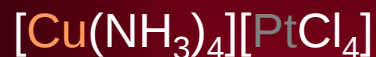
mer/fac

Isomería óptica

Δ and Λ

Isomería de coordinación

Los ligantes están distribuidos en forma diferentes entre los dos centros metálicos



square planar



octahedral

Isomería de polimerización

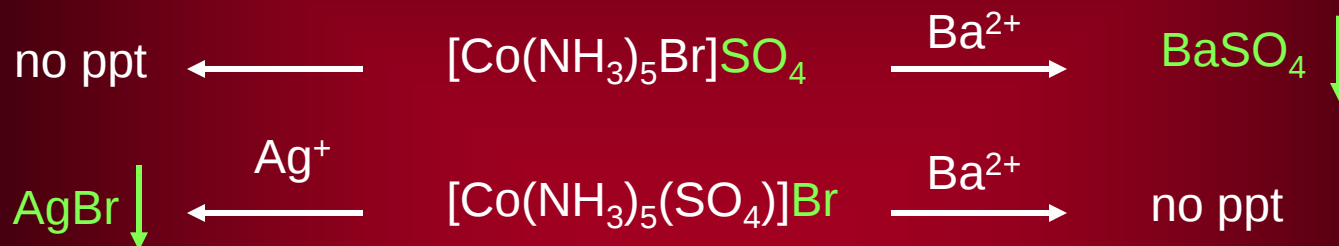
Varía el valor de n en la fórmula empírica $[\text{ML}_m]_n$



Ambos polímeros tienen la fórmula empírica $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_n$

Isomería de ionización

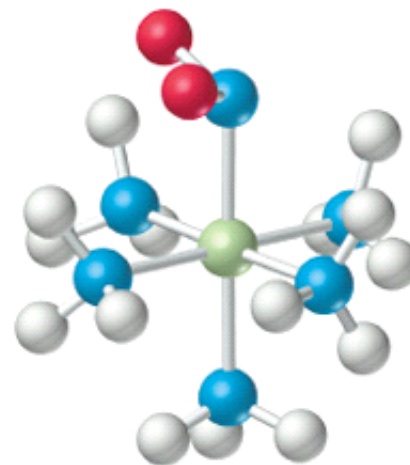
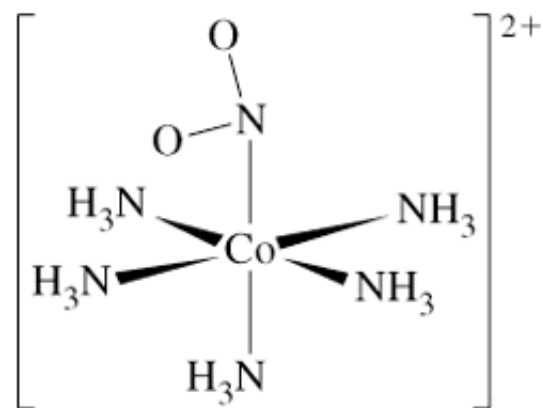
Intercambio de un anión coordinado con un contraión



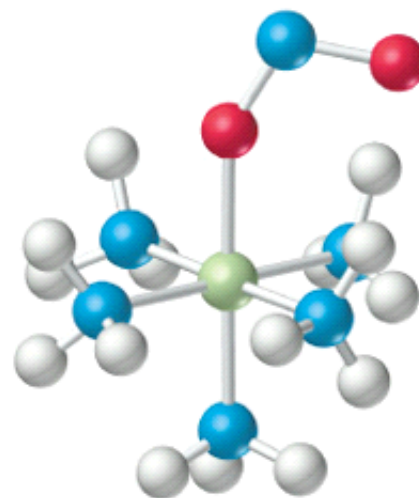
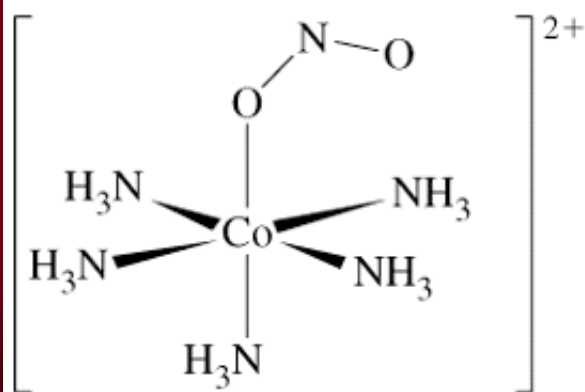
Isomería de solvatación

Intercambio de un ligante neutro por un ligante aniónico





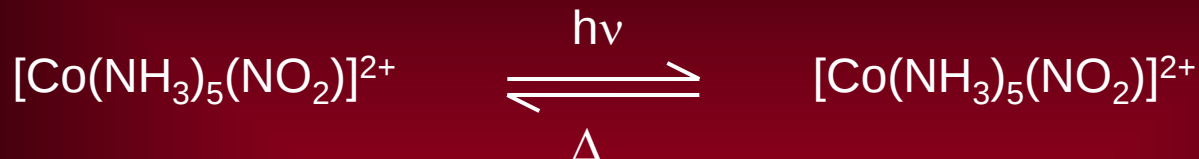
(a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$



(b) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

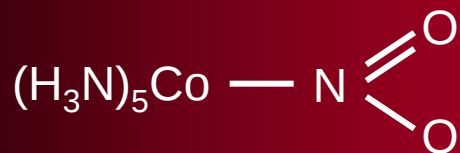
Isomería de enlace

Los ligantes ambidentados que pueden enlazarse a través de más de un átomo donador



Complejo *nitro*

Amarillo



Complejo *nitrito*

Rojo



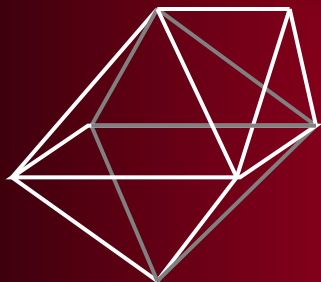
isocianato



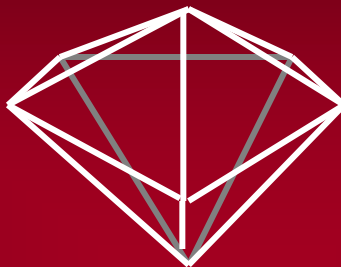
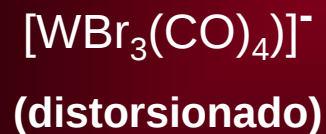
tiocianato

Números de coordinación mayores

Número de coordinación 7



Octaedro con
una cachucha



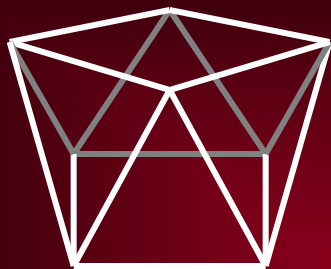
bipirámide
pentagonal



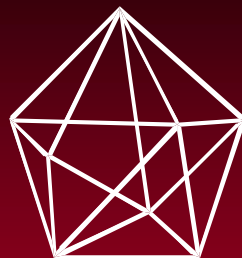
prisma trigonal
Tetragonalmente
encachuchado



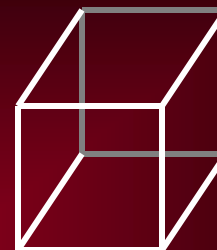
Número de coordinación 8



Antriprisma cuadrado



dodecahedro



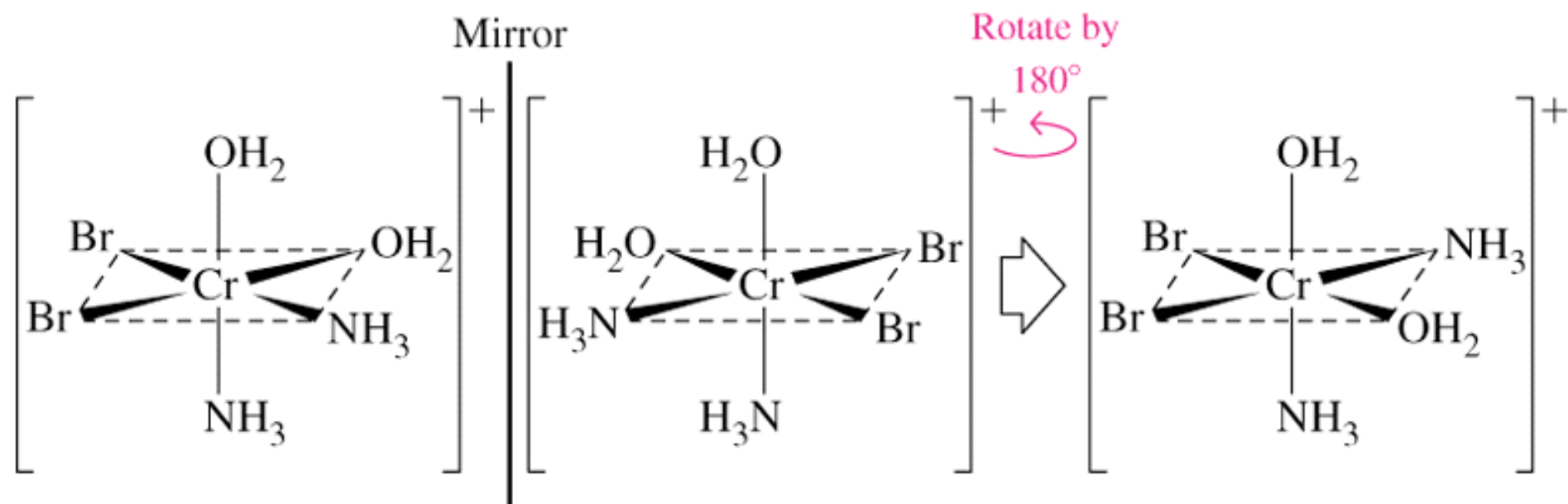
cubo

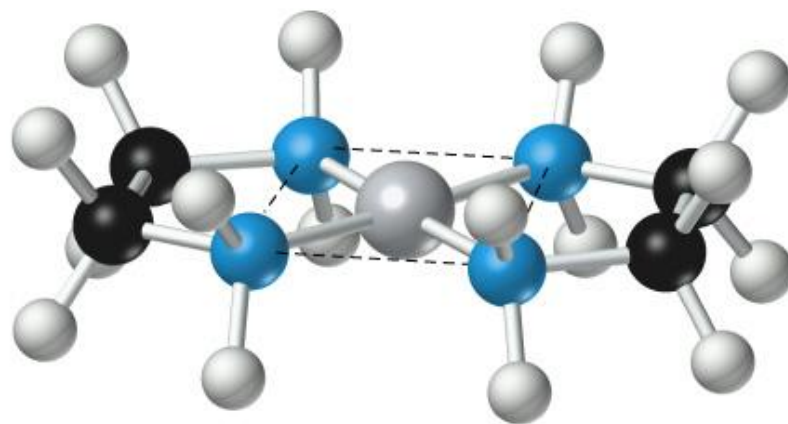
Número de coordinación 9



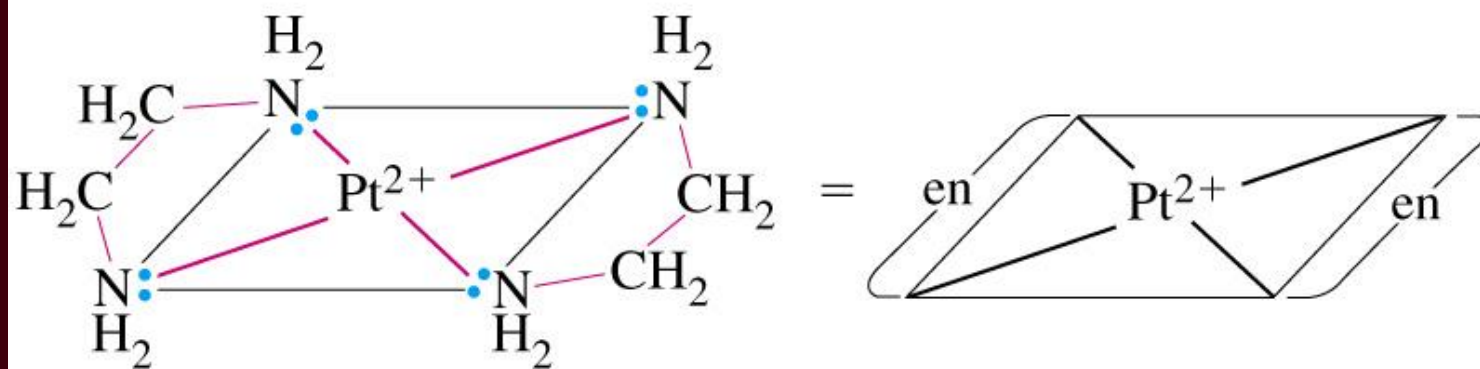
Prisma trigonal con
tres cachuchas







(a)

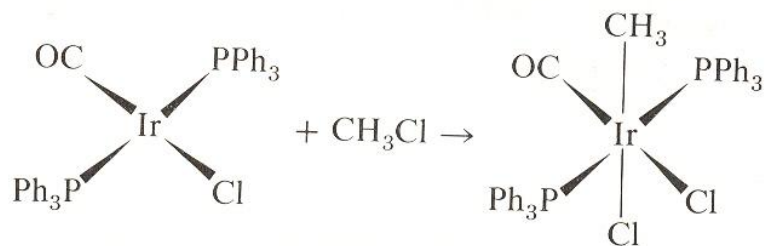


(b)

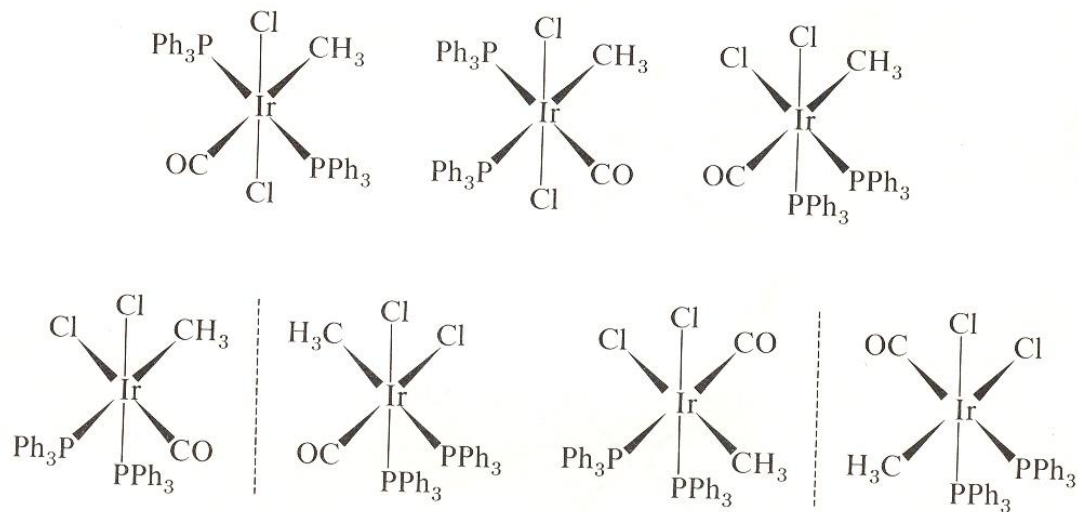
Isomería óptica en compuestos de coordinación octaédricos

Hay seis formas de introducir quiralidad en compuestos octaédricos:

- a) Distribución de ligantes monodentados alrededor del metal central
- b) Distribución de anillos quelatos alrededor del metal central
- c) Coordinación de ligantes multidentados no simétricos
- d) Conformación de los anillos quelatos
- e) Coordinación de un ligante quiral
- f) Coordinación de un átomo donador que es asimétrico



La reacción de adición oxidativa a un compuesto cuadrado de iridio da un compuesto único, a pesar de que sería posible tener **ocho estereoisómeros: seis diastereómeros y dos enantiómeros**.



Determinación del número total de isómeros para un compuesto dado puede lograrse en una forma sistemática.

En los tres primeros isómeros de las figuras anteriores grupos idénticos se encuentran colocados en posición *trans* y los demás ligantes se encuentran en las otras posiciones.

Por lo que necesariamente hay un plano de simetría en cada uno de ellos y consecuentemente no se presentan enantiómeros.

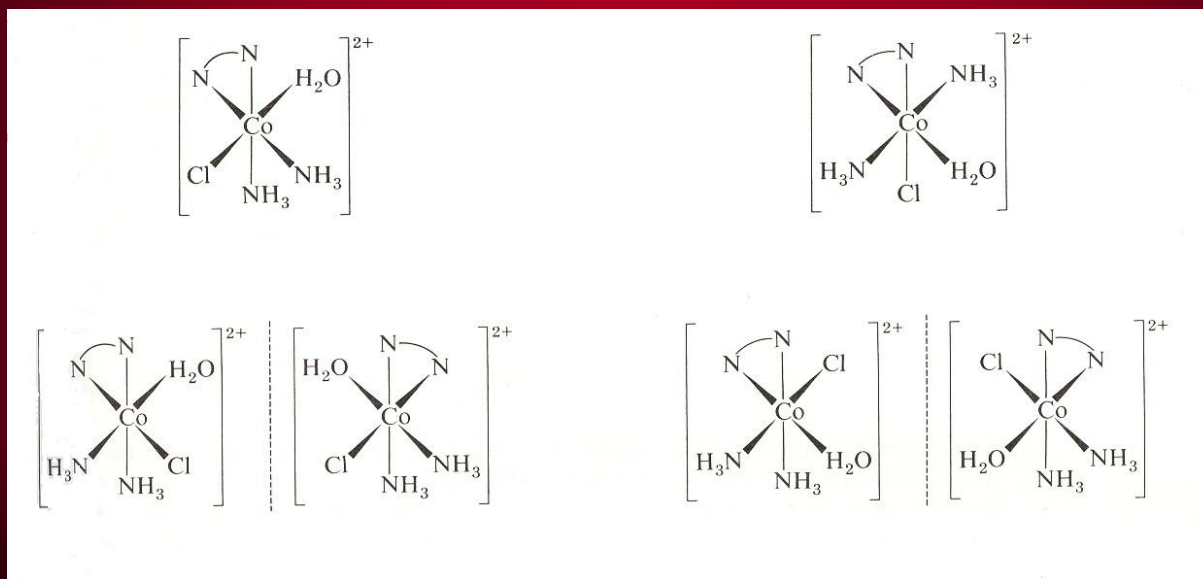
En los otros tres diastereoisómeros los grupos iguales se encuentran en posiciones *cis*.

Si los dos conjuntos de grupos son idénticos se encuentran en el mismo plano, entonces hay un plano de simetría y por tanto no hay enantiómeros.

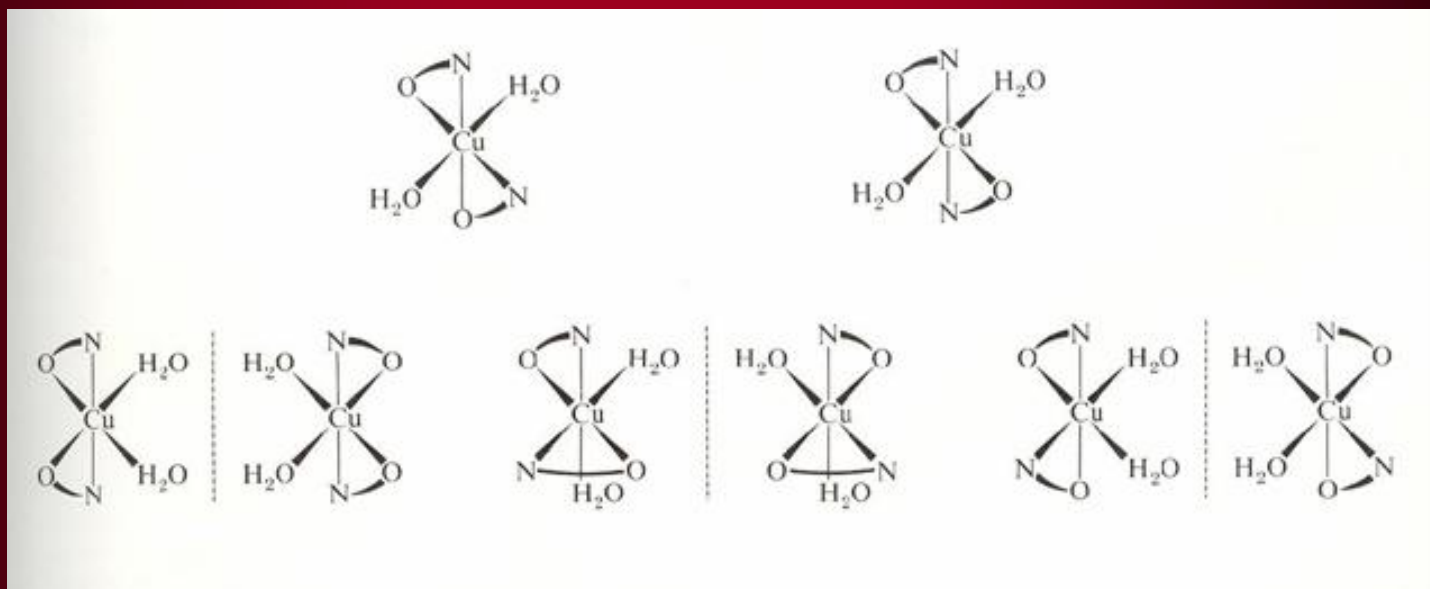
Por otra parte si los dos grupos de conjuntos idénticos *cis* se encuentran en diferentes planos habrá enantiómeros.

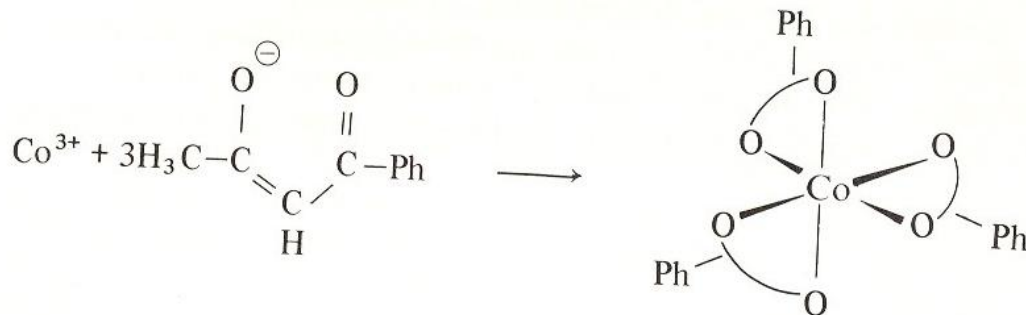
Muchos compuestos de coordinación involucran ligantes quelatantes lo que puede generar diversos isómeros.

Ejemplo: $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Por lo menos existe un plano de simetría si los dos grupos NH_3 o el H_2O y el Cl están en el mismo plano que la etilendiamina. Por otro lado no hay ni un plano ni un centro de simetría (ningún S_n) si el NH_3 y el Cl o el NH_3 y el H_2O están en el mismo plano de la etilendiamina. Esto se ejemplifica en la siguiente figura.

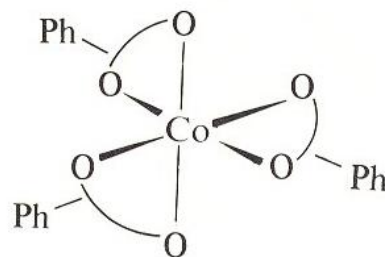


La tercera forma de obtener complejos disimétricos es el uso de ligantes multidentados no simétricos, por ejemplo el compuesto $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, con el ligante glicina. Aquí hay **cinco** posibles diasteroisómeros y **tres** pares de enantiómeros.





Isómero *fac*



Isómero *mer*

Se puede mostrar fácilmente que los compuestos octaédricos con tres ligantes coordinados de tipo β -dicetona tienen **dos diastereoisómeros**: *fac* y *mer*, y cada uno de éstos posee **un enantiómero**.

General Formula	Total Number of Stereoisomers	Pairs of Enantiomers
Ma_6	1	0
Ma_5f	1	0
Ma_4e_2	2	0
Ma_3d_3	2	0
Ma_4ef	2	0
Ma_3def	5	1
Ma_2cdef	15	6
$Mabcdef$	30	15
$Ma_2c_2e_2$	6	1
Ma_2c_2ef	8	2
Ma_3d_2f	3	0
$M(AA)(BC)ef$	10	5
$M(AB)(AB)ef$	11	5
$M(AB)(CD)ef$	20	10
$M(AB)(AB)(AB)$	4	2
$M(ABA)def$	9	3
$M(ABC)(ABC)$	11	5
$M(ABBA)ef$	7	3
$M(ABCBA)f$	7	3

^a Lower case letters indicate monodentate ligands and upper case letters represent the donor atoms of chelating ligands.

^b Table compiled from the following sources: W.E. Bennett, *Inorg. Chem.*, **8**, 1325 (1969); B.A. Kennedy, D.A. McQuarrie, and C.H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, **3**, 265 (1964).

Isómeros en
compuestos
octaédricos

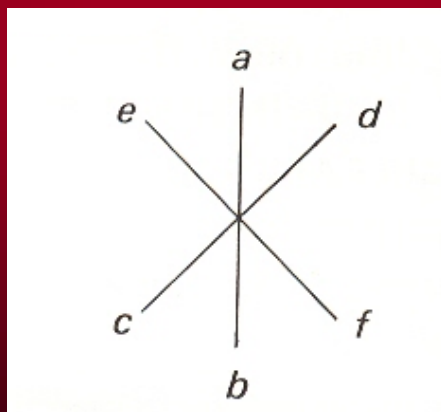
Número de diasterómeros en un compuesto octaédrico

Se ilustra la forma de obtener diasterómeros mediante el método de “pareja ordenada”.

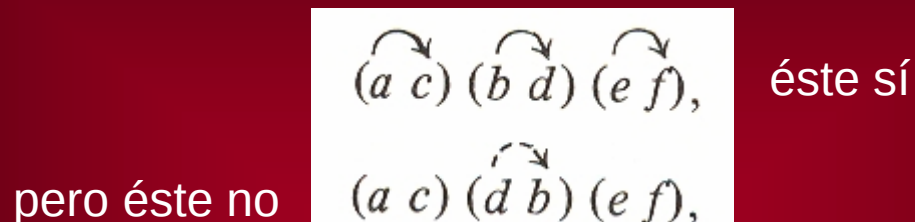
A. Únicamente contiene ligantes monodentados

1.- $Mabcdef$

a) En forma arbitraria se designan los ligantes. Se define completamente un compuesto denotando los tres pares de ligantes *trans*, (ab) (cd) (ef) , lo que simboliza la estructura:

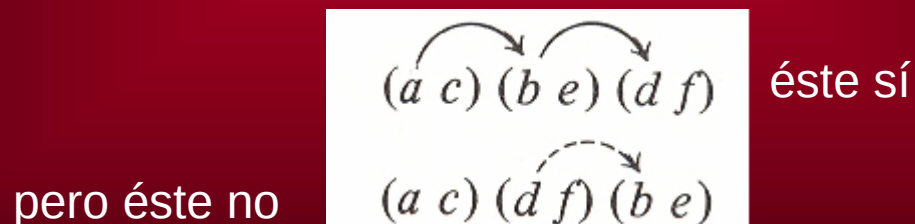


b) Para evitar contar dos veces un diasterómero, requerimos que el ligante que se escribió primero dentro del paréntesis en cada par preceda a su compañero en la lista maestra ($a > b > c > d > e > f$):



satisface la regla de la pareja ordenada.

c) También para evitar la duplicación, se requiere que el primer ligante en cada uno de los tres pares esté ordenado:



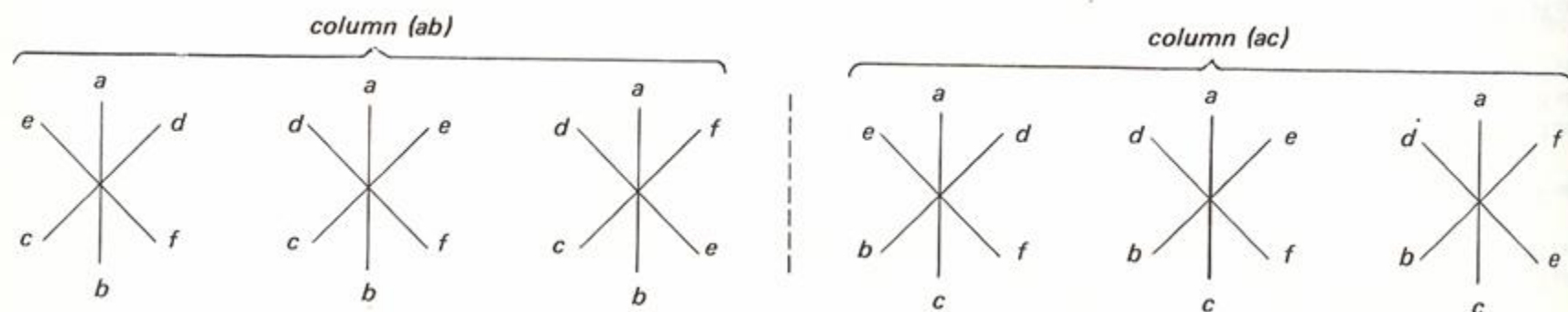
satisface la regla.

d) Estas reglas significan que siempre tenemos al ligante *a* en el primer par. Ahora considere todos los posibles ligantes *trans* a *a*. Esto definirá los encabezados de las columnas.

e) En cada columna enliste los posibles pares *trans* restantes, obedeciendo la regla de la “pareja ordenada”. Una vez que se eligió una pareja para *a*, sólo el siguiente miembro de mayor prioridad puede encabezar el siguiente par.

from d.	{	(a b)		(a c)		(a d)		(a e)		(a f)
from e.	{	(cd) ()		(bd) ()		(bc) ()		(bc) ()		(bc) ()
		(ce) ()		(be) ()		(be) ()		(bd) ()		(bd) ()
		(cf) ()		(bf) ()		(bf) ()		(bf) ()		(be) ()

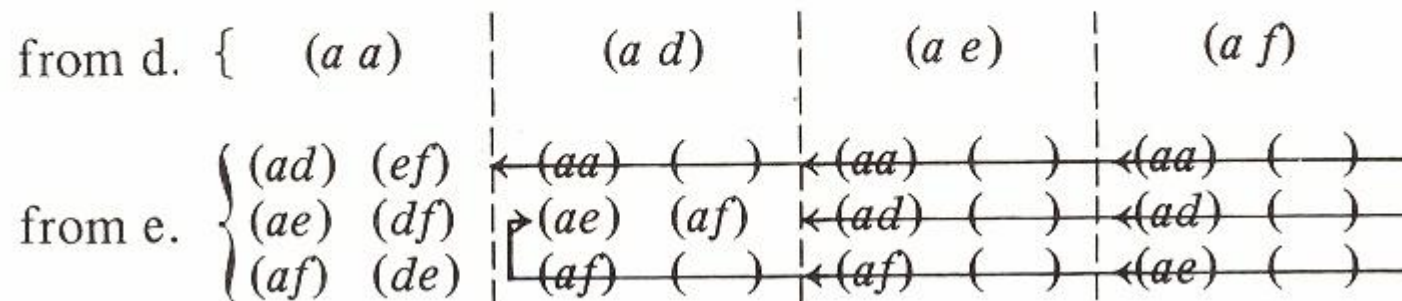
En esta forma se pueden escribir los **15** diasterómeros de *Mabcdef*.



Si hay dos o más ligantes iguales, se sigue el mismo procedimiento, teniendo cuidado de no duplicar pares ya escritos.

2.- Ma_3def

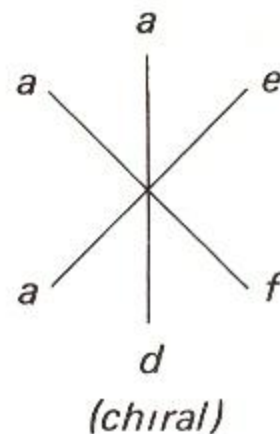
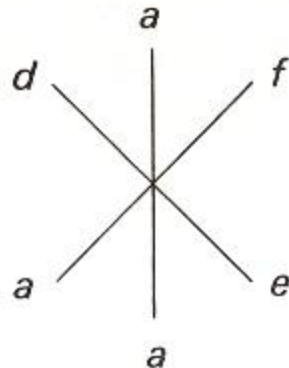
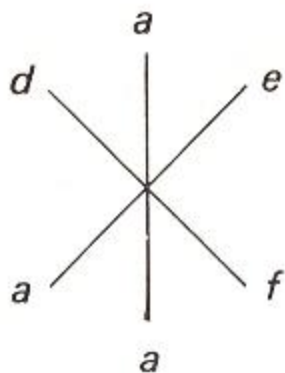
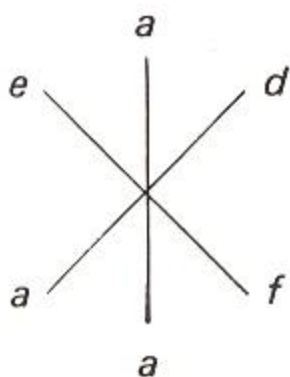
2. Ma_3def



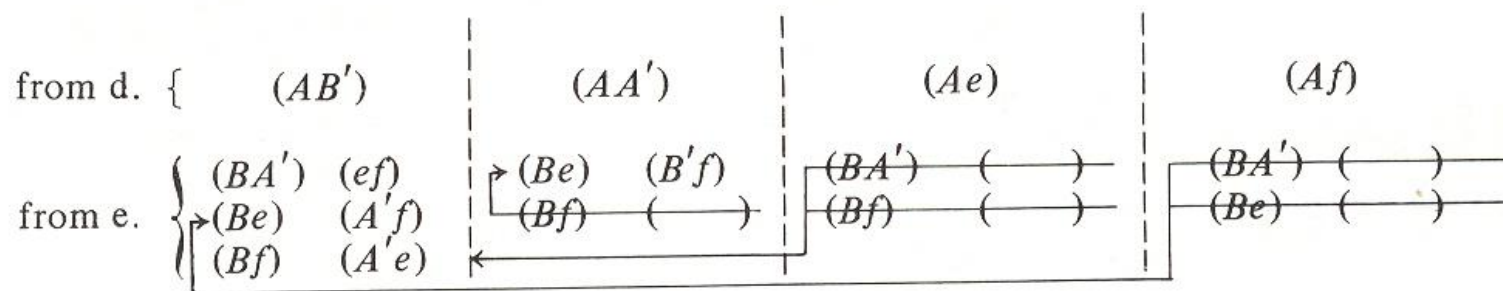
Se cruzan con una línea los grupos de parejas que ya se han escrito antes. Para Ma_3def hay solamente **cuatro diasterómeros**.

Para obtener el número de enantiómeros inspeccione cada estructura para buscar quiralidad (falta de ejes S_n).

El número total de estereoisómeros es **cinco**.

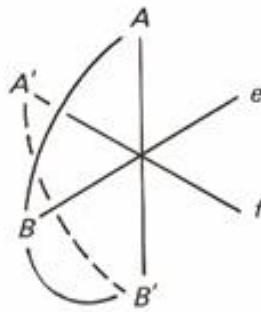


B. Ligantes multidentados. Dado que la mayoría de los ligantes multidentados forman anillos de cinco y seis miembros con el metal, los átomos donadores consecutivos no se encuentran generalmente *trans* uno con respecto al otro. Por ejemplo, en $[M(ABB'A')ef]$, los pares (AB) , (BB') , $(B'A')$ no se permiten. Un ejemplo de este tipo de ligantes es $H_2N(C_2H_4)NH(C_2H_4)NH_2$.

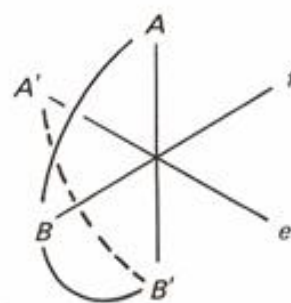


Dado que A y A' y B y B' son átomos donadores equivalentes, ignore las primas cuando revise repeticiones en las columnas.

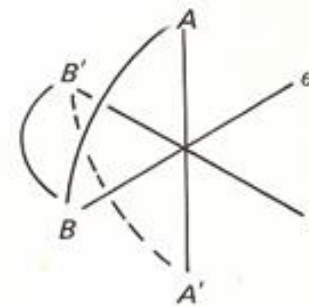
En conclusión $[M(ABB'A')ef]$ tiene **cuatro diasterómeros**, y **tres pares de enantiómeros**.



(chiral)



(chiral)



(chiral)

