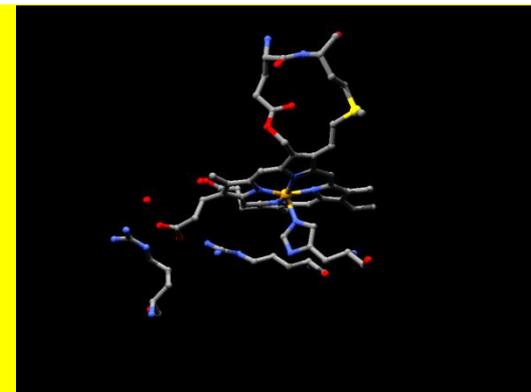




INTRODUCCIÓN A LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN



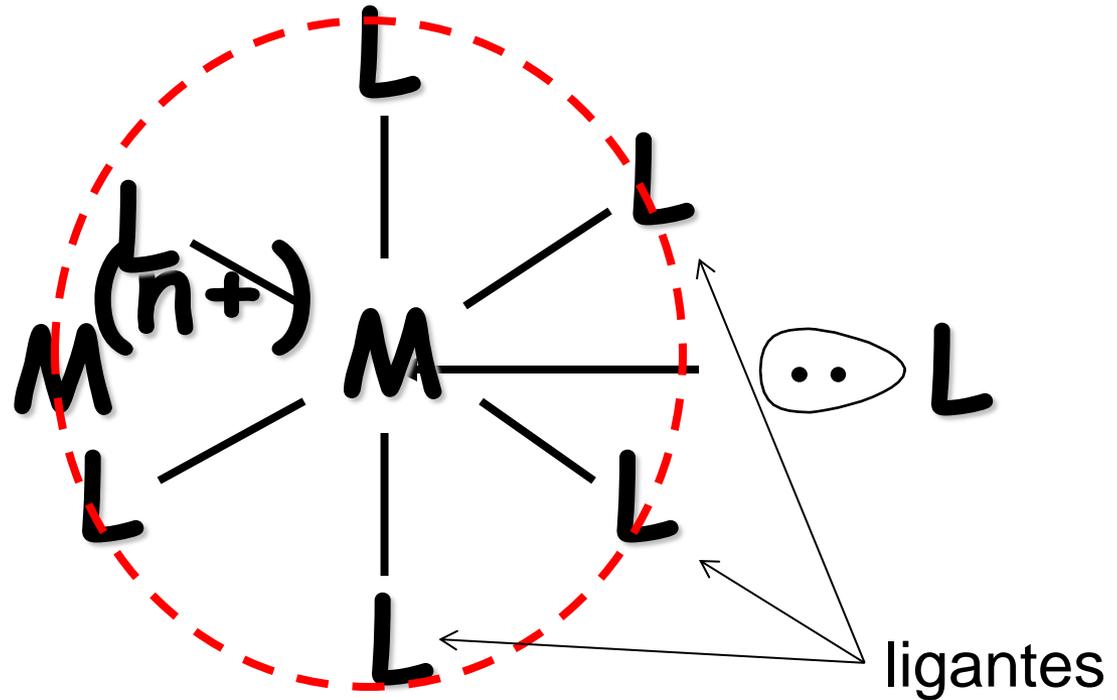
Química Inorgánica I

Lucero González Sebastián
Sigfrido Escalante Tovar
mar - 2020



QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN

→ COMPLEJO DE COORDINACIÓN



Esfera de coordinación.



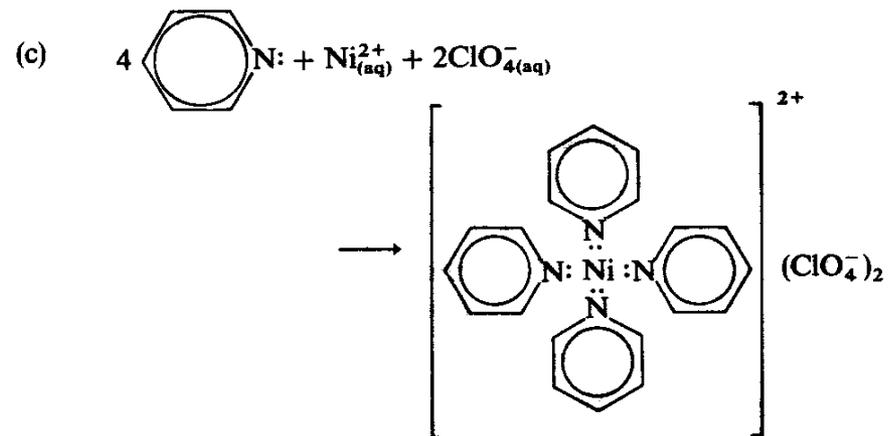
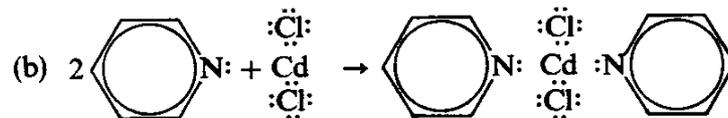
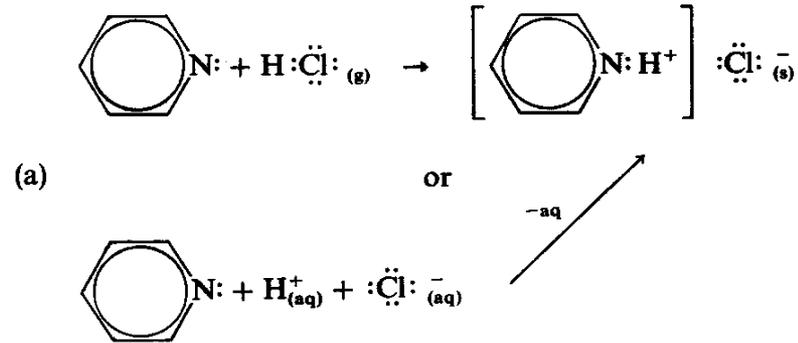
Aductos ácido-base



Alfred Werner

Presentó su teoría en 1896,
a la edad de 26 años. Se le
otorgó el premio Nobel en 1913

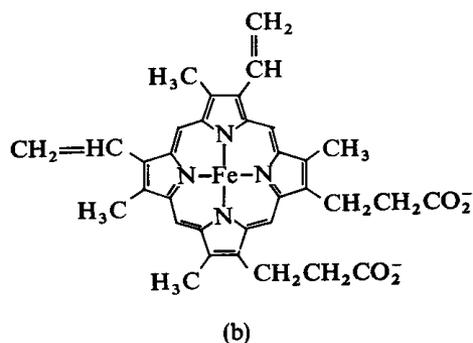
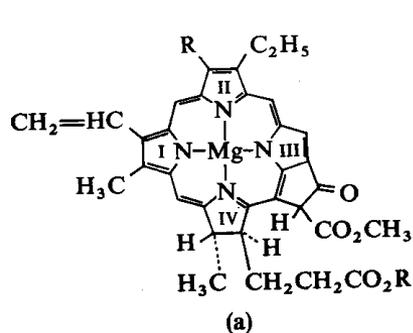
Figure 7.1 Representation of different Lewis acid-base neutralization reactions, all involving the same Lewis base, pyridine. (a) Reaction with gaseous or aqueous HCl; (b) reaction with CdCl_2 to give a neutral, nonionic coordination compound; (c) reaction with $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ to give a product containing a complex ion and unattached perchlorate ions.



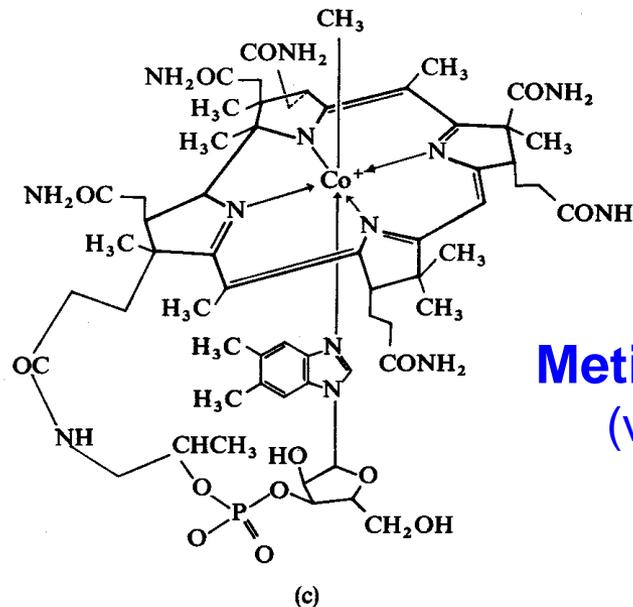
Complejos de importancia biológica

Figure 7.3 Structures of some biologically significant coordination compounds: (a) chlorophyll, containing a Mg^{2+} ion coordinated to four nitrogen donor atoms of an organic (porphyrin) ligand; (b) heme, containing a Fe^{2+} ion coordinated to four nitrogen donor atoms of a porphyrin ligand and a nitrogen donor atom from a protein; (c) methylcobalamin, one derivative of vitamin B_{12} ; (d) methylcobaloxime, a synthetic mimic of methylcobalamin. Structures reproduced from F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission.

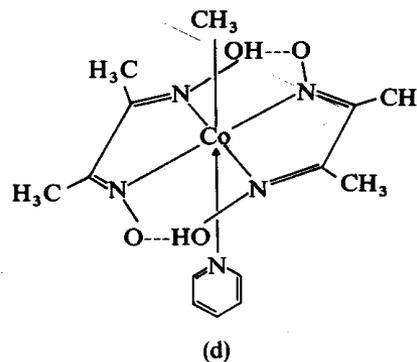
Clorofila



Grupo Hemo
con hierro
(hemoglobina)



Metil cobalamina
(vitamina B_{12})





Compuestos de coordinación

Contienen metales de transición que en al menos un estado de oxidación presenten orbitales *d* ó *f* incompletos.





Número de coordinación: NC

NC

Ejemplos

2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$
3	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$



Carga eléctrica

Los ligantes.

Neutros: H_2O , NH_3 ...

Aniónicos: Cl^- ...

Catiónicos: NO^+ ...

Los ligantes son bases de Lewis, que poseen por lo menos un par de electrones libres que donan al ión metálico central para la formación del compuesto de coordinación.



Carga eléctrica

Los complejos.

ejemplos

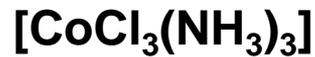
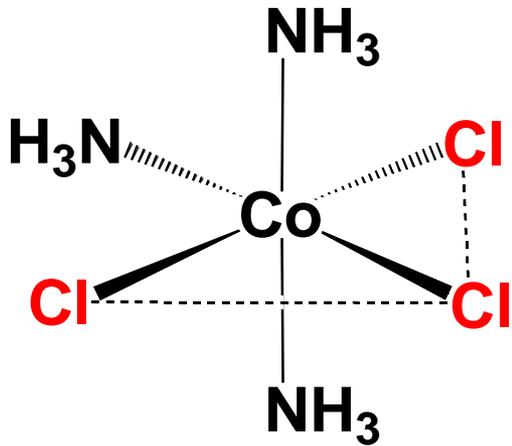
Neutros: $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3] \dots$

Aniónicos: $[\text{PtCl}_4]^{2-} \dots$

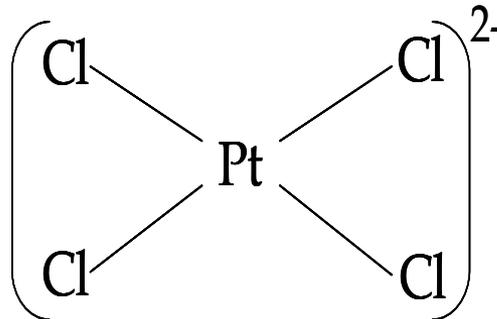
Catiónicos: $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^+ \dots$



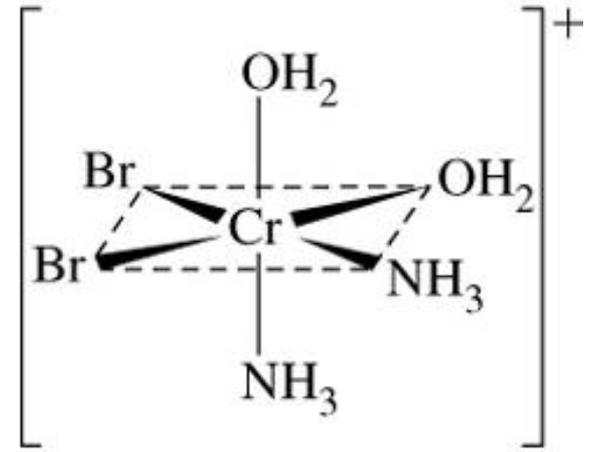
La carga eléctrica de los complejos



(neutro)



(aniónico)

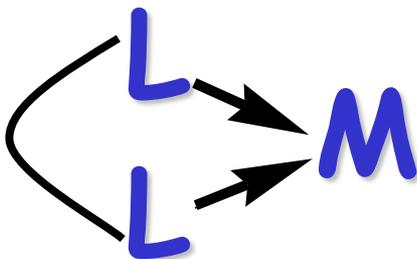


(catiónico)

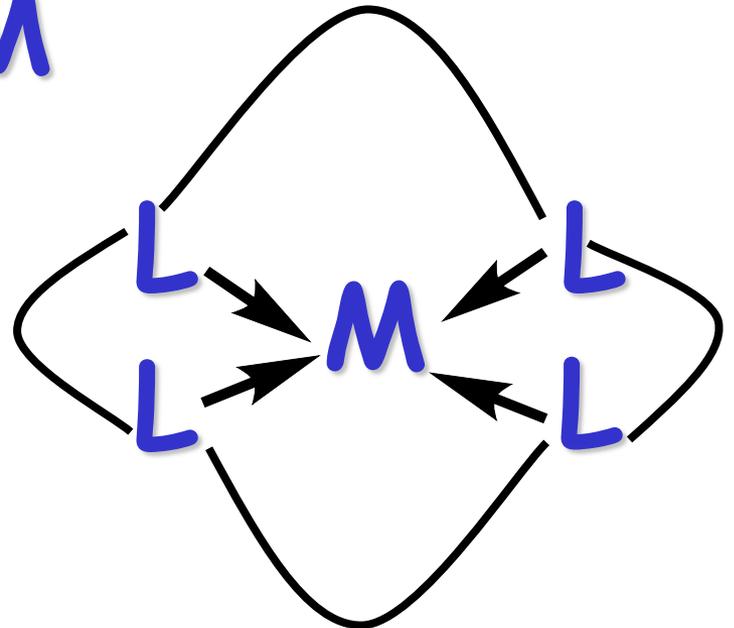


Denticidad de los ligantes

Monodentados $L \rightarrow M$

Bidentados 

Polidentados

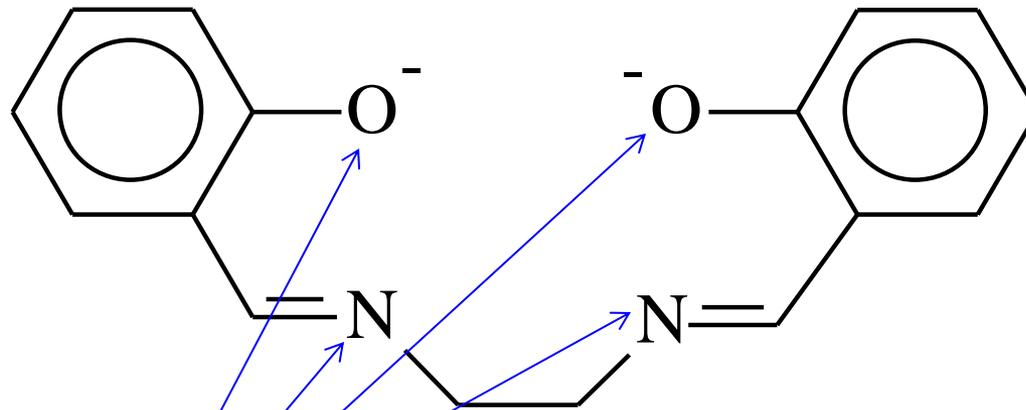


Ambidentados

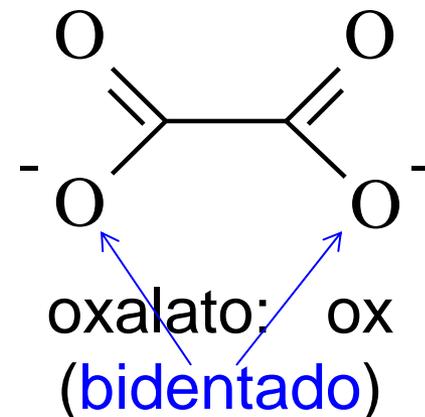
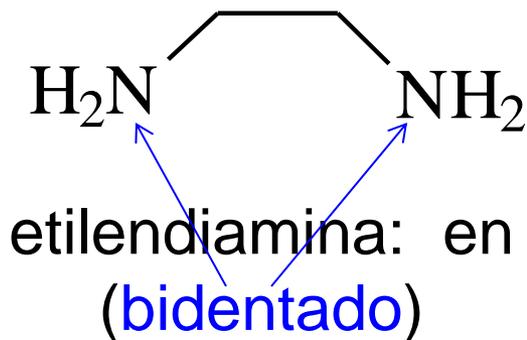




Denticidad de los ligantes

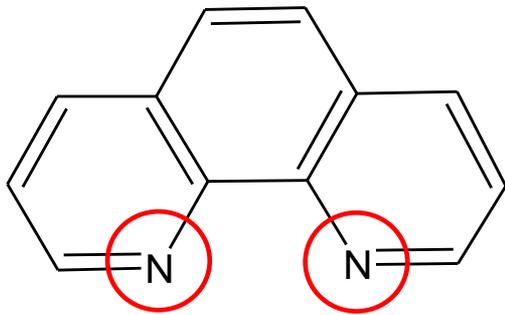


bis-salicilideniminato: salen
(**tetradentado**, macrocíclico)

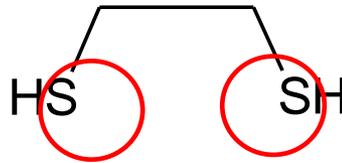




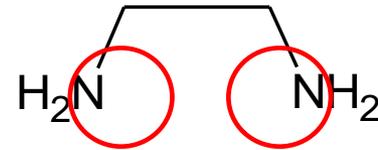
Ligantes bidentados



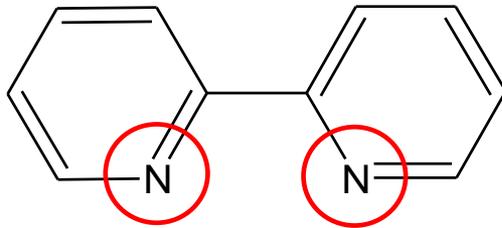
Fenantrolina



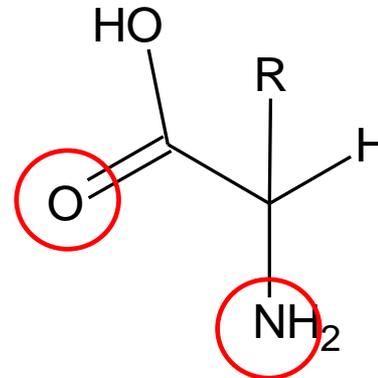
Etilenditiol



Etilendiamina



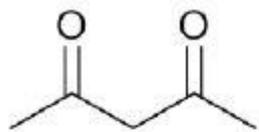
Bipiridina



Aminoácidos



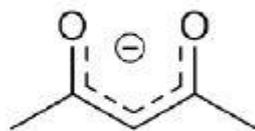
Ligantes bidentados



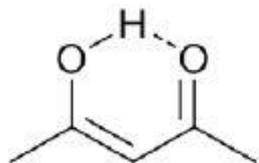
keto



Base



acac



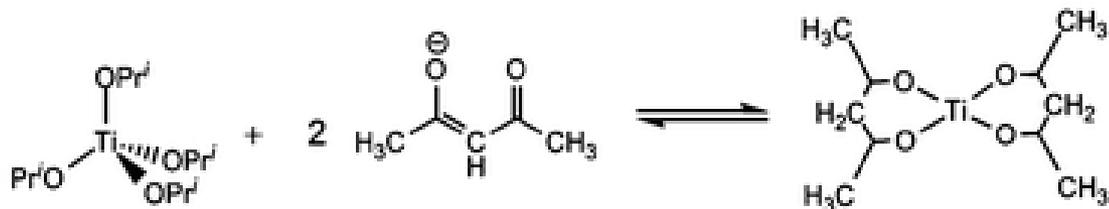
enol

Acetilacetonato (acac)

a)

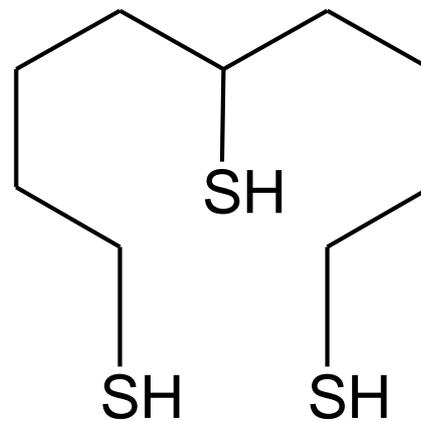
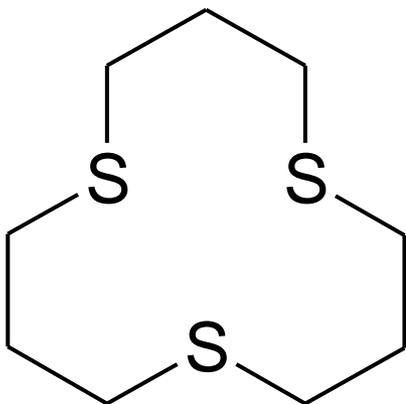
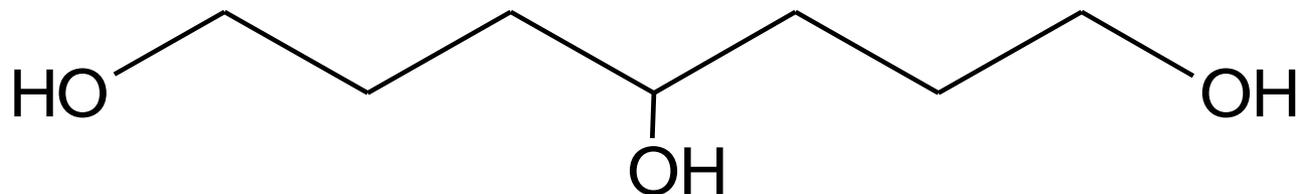
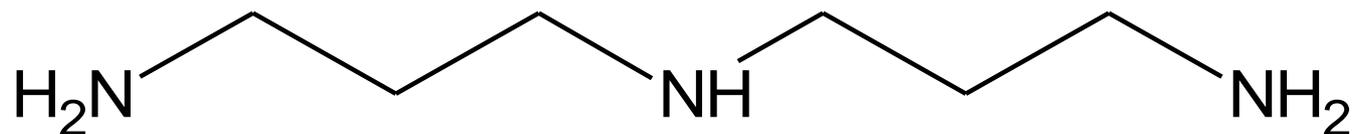


b)



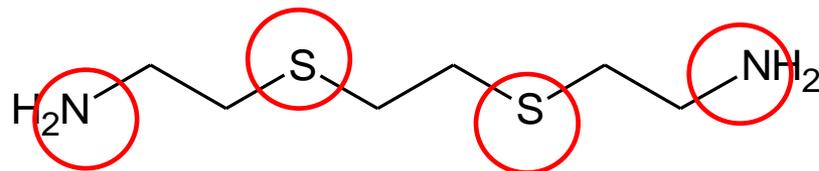
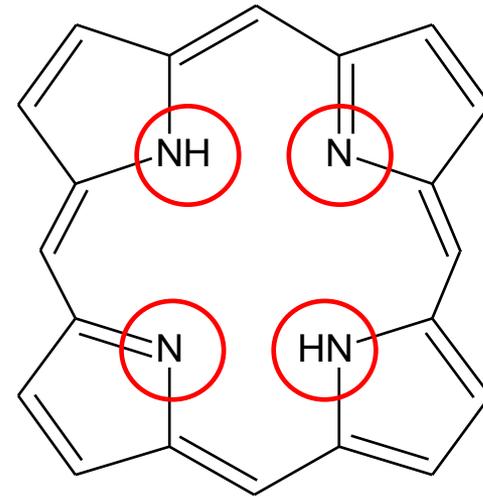
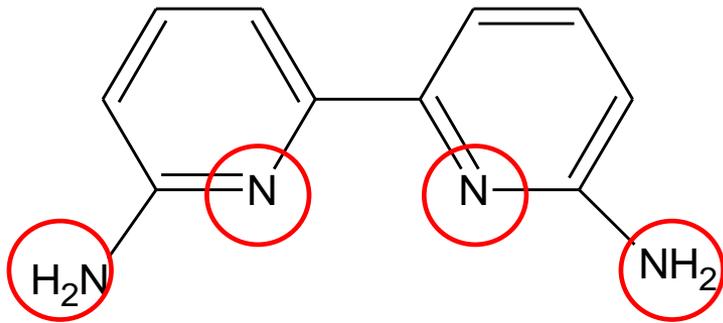


Ligantes tridentados



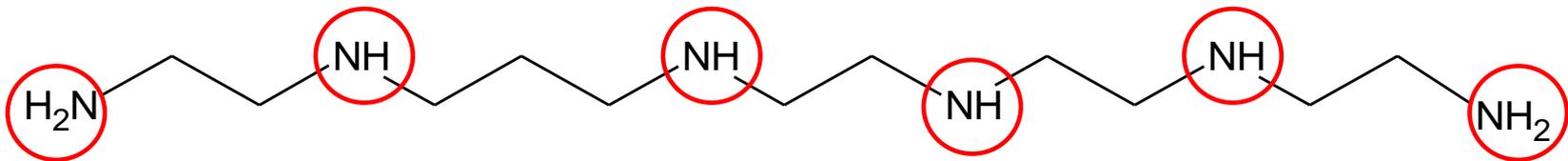
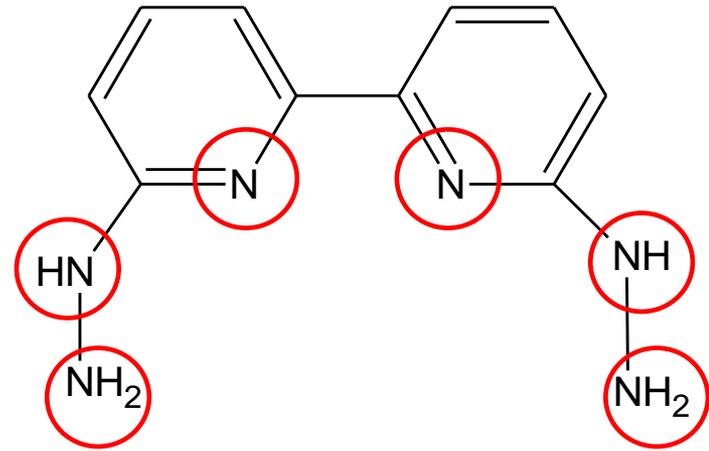
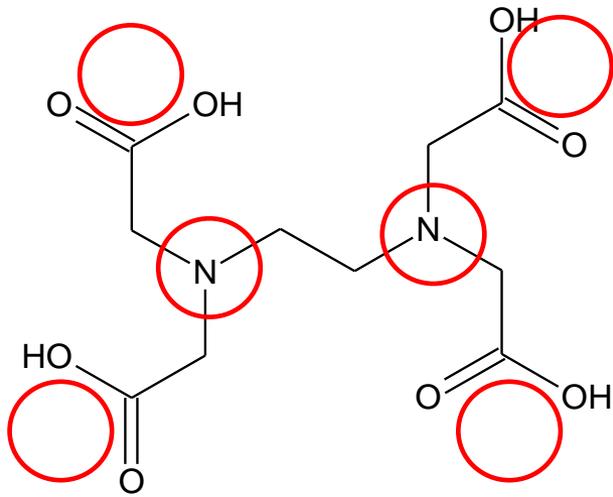


Ligantes tetradentados





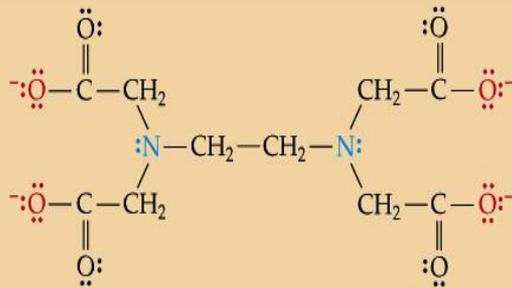
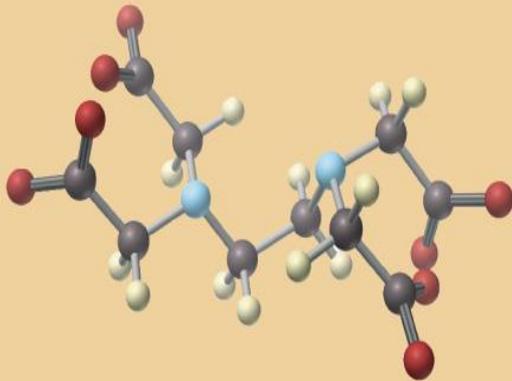
Ligantes hexadentados



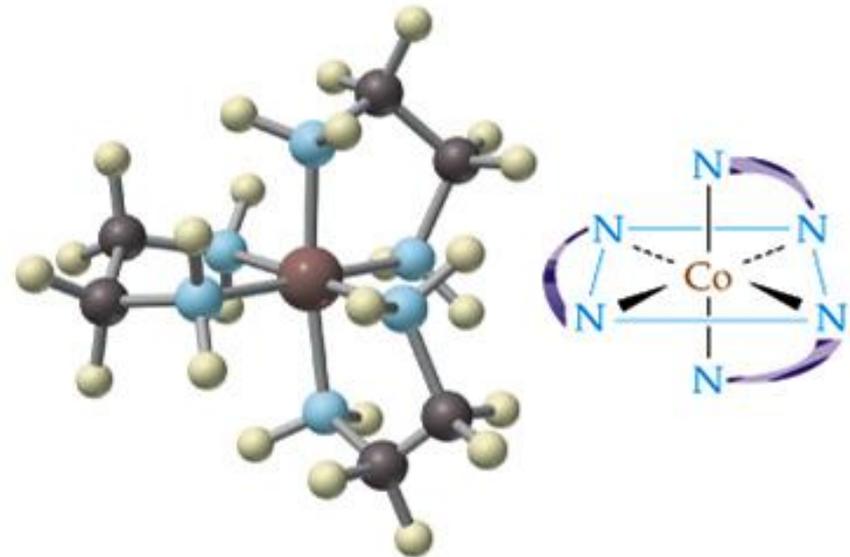


Ligantes polidentados y quelatantes

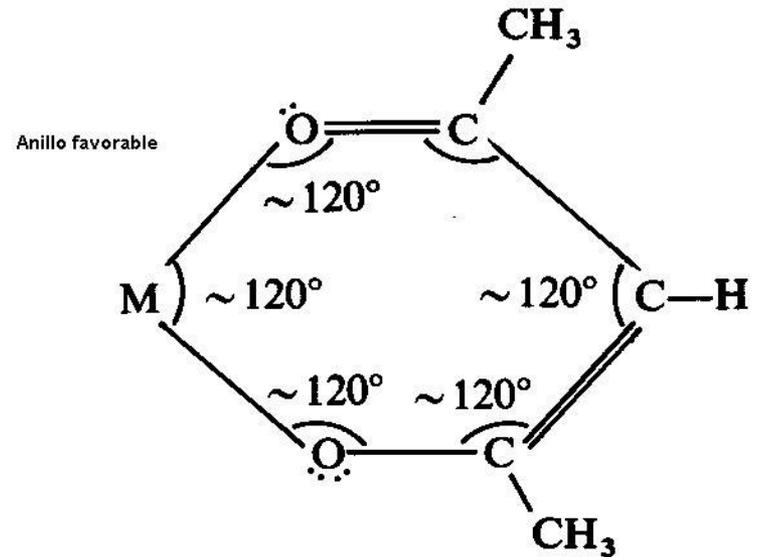
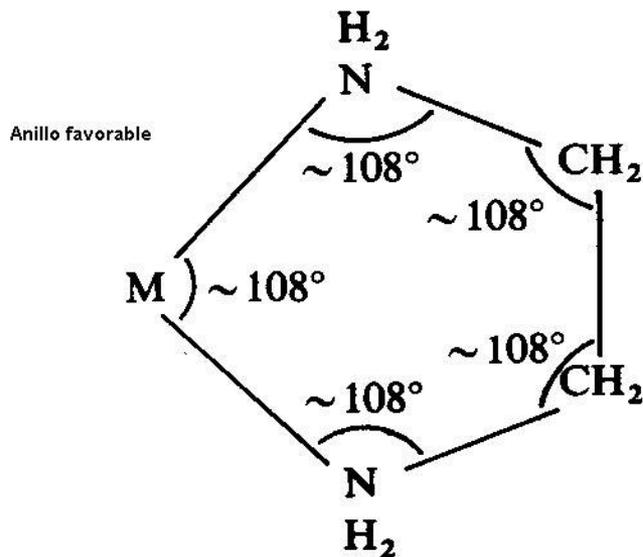
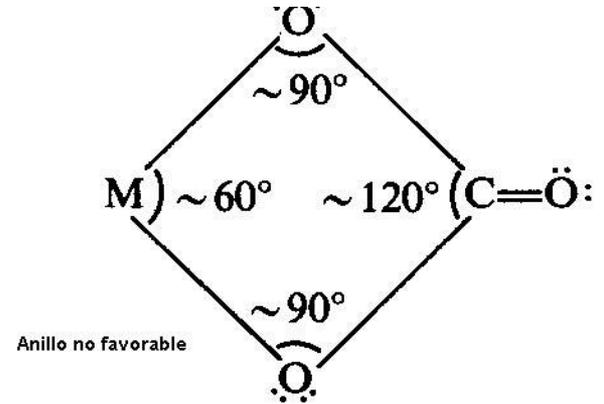
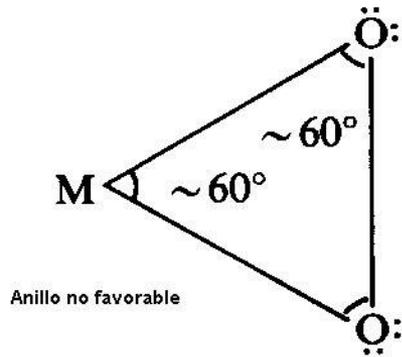
Hexadentate ligand



Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA⁴⁻)



Geometría en anillos quelato



Clasificación de los ligantes por su forma de enlace.



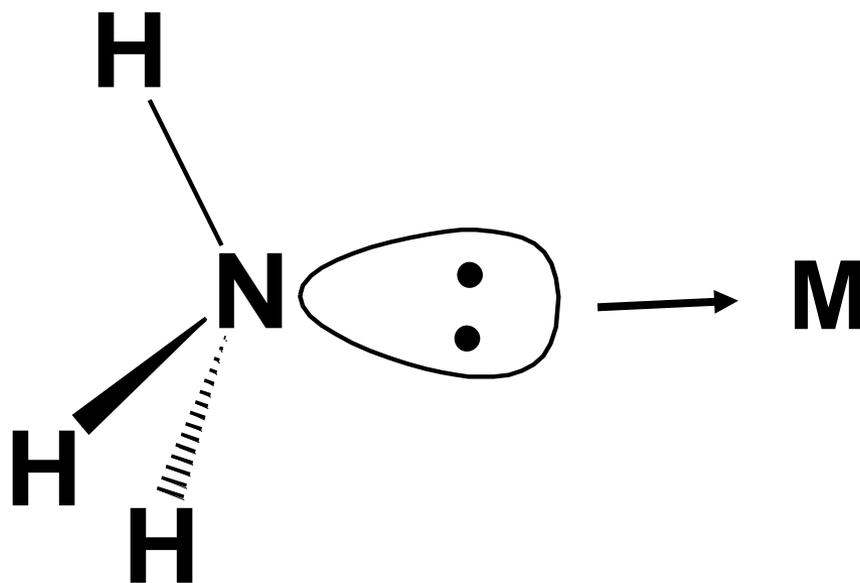
Donadores σ /donadores π



Donadores σ /dadores π /aceptores π

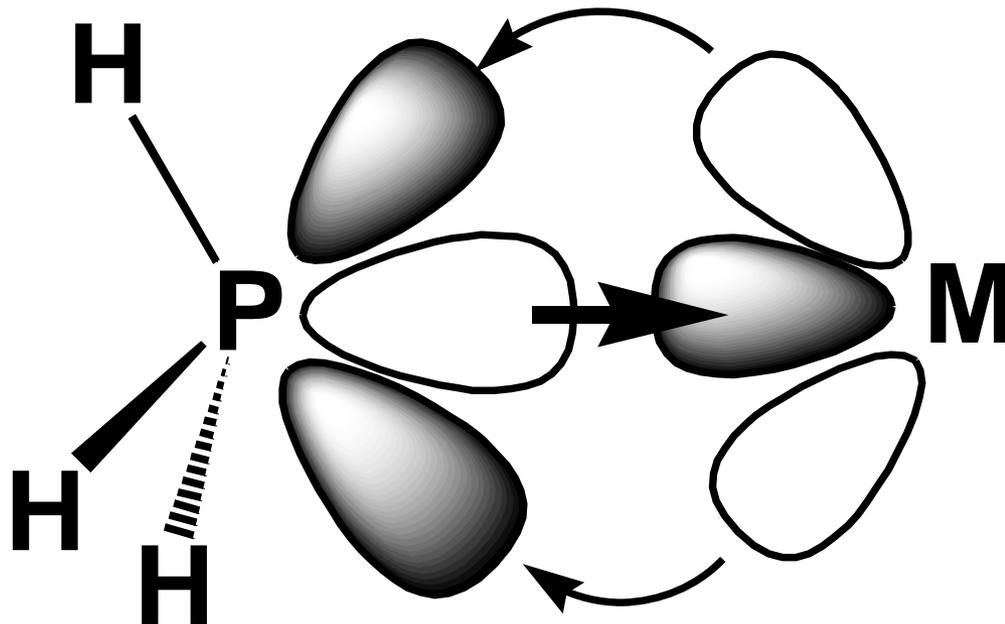


Donadores σ





Donadores σ /aceptores π

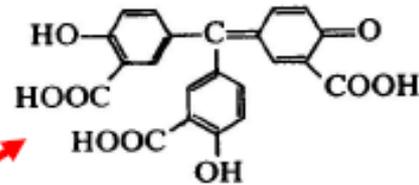




Ligantes para terapia de quelación

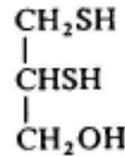
(a)

Aurintricarboxylic acid

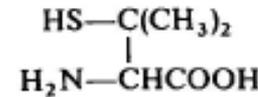


Se emplea en la intoxicación por Be^{2+}

British Anti Lewisite

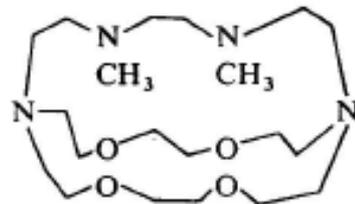


Penicillamine



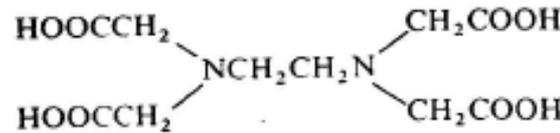
Se usa en el tratamiento de intoxicación por mercurio y tallo

Cryptand



Por el tamaño de la cavidad es un millón de veces más afín por Cd^{2+} que por Ca^{2+} y Zn^{2+}

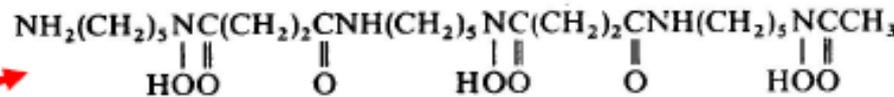
EDTA



Captura cualquier ion metálico, excepto M^+ .

Es el ligante de elección para intoxicación por Pu^{4+}

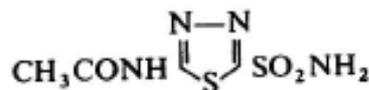
Desferrioxamine



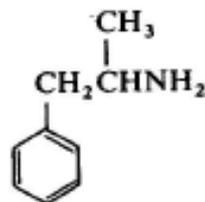
Empleado en la intoxicación por

Fe

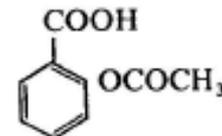
(b) *Acetazolamide*
(carbonic anhydrase inhibitor)



Amphetamine



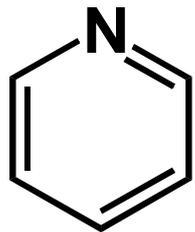
Aspirin



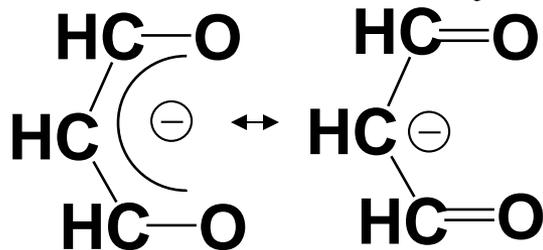
Los ligantes y sus nombres en química de coordinación.

H_2O	acuoso	NH_3	amin(o)	CO	carbonilo
F^-	fluoro	CN^-	ciano	CH_3^-	metilo
Cl^-	cloro	\underline{SCN}^-	tiocianato		
Br^-	bromo	\underline{NCS}^-	isotiocianato		
I^-	yodo	NH_2^-	amido		
O^{2-}	oxo	O_2^{2-}	peroxo	O_2^-	superoxo
OH^-	hidroxo	O_2	dioxígeno		
N_2	dinitrógeno	H_2	dihidrógeno		
PR_3	fosfina	NO	nitrosil(o)		
H^-	hidro	$CH_2=CH_2$	etileno		

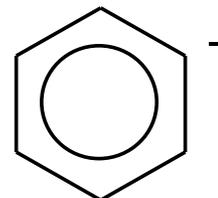
$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ etilendiamina (en)



piridina
(py)



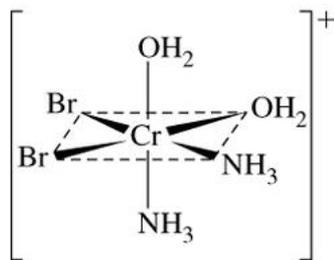
acetilacetato
(acac)



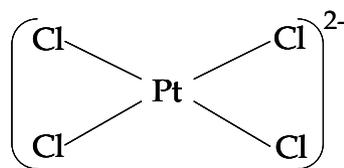
fenilo
(phen)



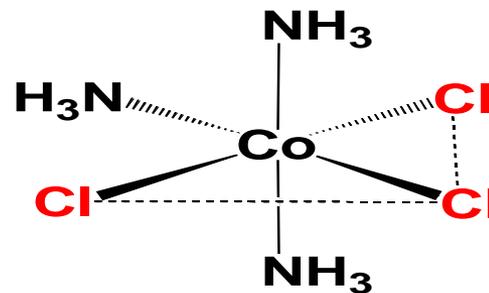
Nomenclatura



complejo catiónico



complejo aniónico



complejo neutro

1. Los complejos neutros se nombran con una sola palabra, los iónicos con dos, nombrando primero al anión.
2. El átomo central se nombra por su nombre seguido un número romano que indica su estado de oxidación. Si el complejo es aniónico el nombre se termina en “ato”. Algunos se nombran en latín: Fe (ferrato), Cu (cuprato), Ag (argentato), Au (aurato).



Nomenclatura

3. Los ligantes se nombran antes que el metal.
 - los neutros por su nombre.
 - los aniónicos con la terminación “o”:
 CH_3^- (metilo), O (oxo), Cl (cloro).
 - nombre especiales para H_2O (acuo),
 NH_3 (amino), CO (carbonilo), NO
(nitrosilo)
4. Los ligantes se nombran en orden alfabético. Los aniónicos preceden a los neutros en la fórmula.



Nomenclatura

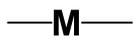
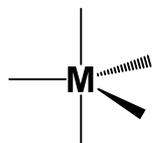
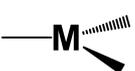
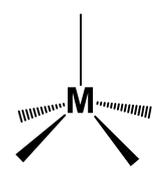
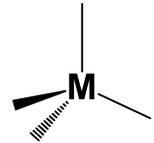
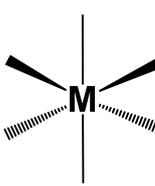
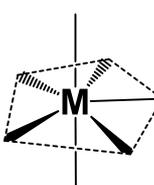
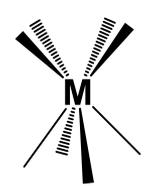
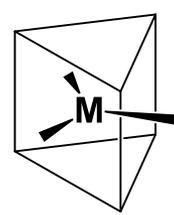
5. Indicar con prefijos el número de ligantes: di, tri, tetra, penta
o bien: bis, tris, tetrakis, pentakis para ligantes complicados o bien aquellos que ya tengan prefijos en su nombre.



Nomenclatura, ejemplos

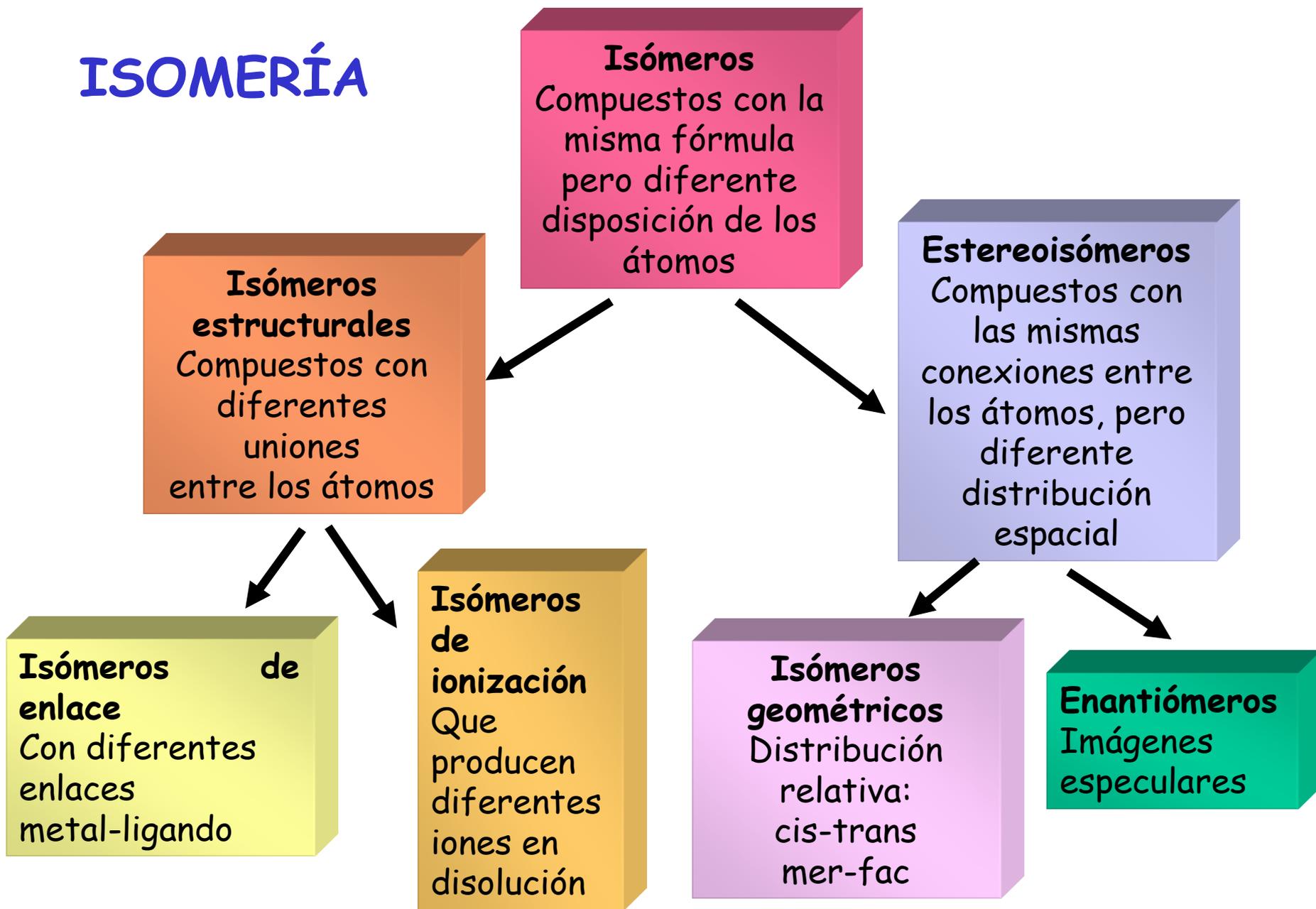
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
cloruro de tetraminplatino(II)
- $[\text{Pt Cl}_2(\text{NH}_3)_2]$
diaminodicloroplatino(II)
- $\text{K}_2[\text{Pt Cl}_4]$
tetracloroplatinato(II) de potasio

GEOMETRÍAS Y NÚMERO DE COORDINACIÓN

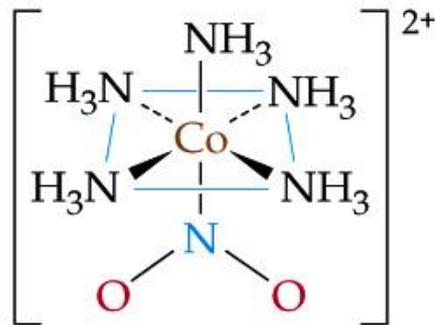
		Lineal $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$		Bipirámide trigonal $\text{Fe}(\text{CO})_5$	★
		Trigonal HgI_3^-			
★		Plano-cuadrada $[\text{PdCl}_4]^-$		Pirámide cuadrada $\text{CoCN}(\text{Ph})_4^{2+}$	★
★		Tetraédrica $\text{Ni}(\text{CO})_4$		Octaédrico $\text{Mo}(\text{CO})_6$	★
		Bipirámide pentagonal $\text{Ir}(\text{H})_5(\text{PPh}_3)_2$			
		Antiprisma cuadrado TaF_8^{3-}			
		Prisma trigonal triapicado ReH_9^{2-}			

★ Las más comunes

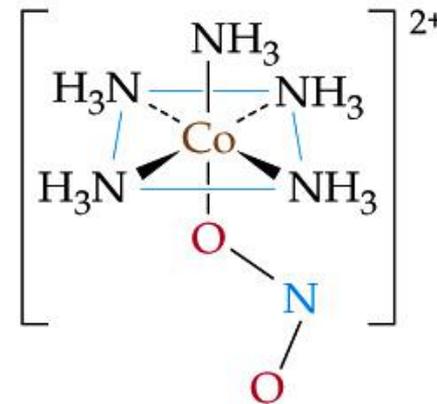
ISOMERÍA



ISOMERÍA DE ENLACE



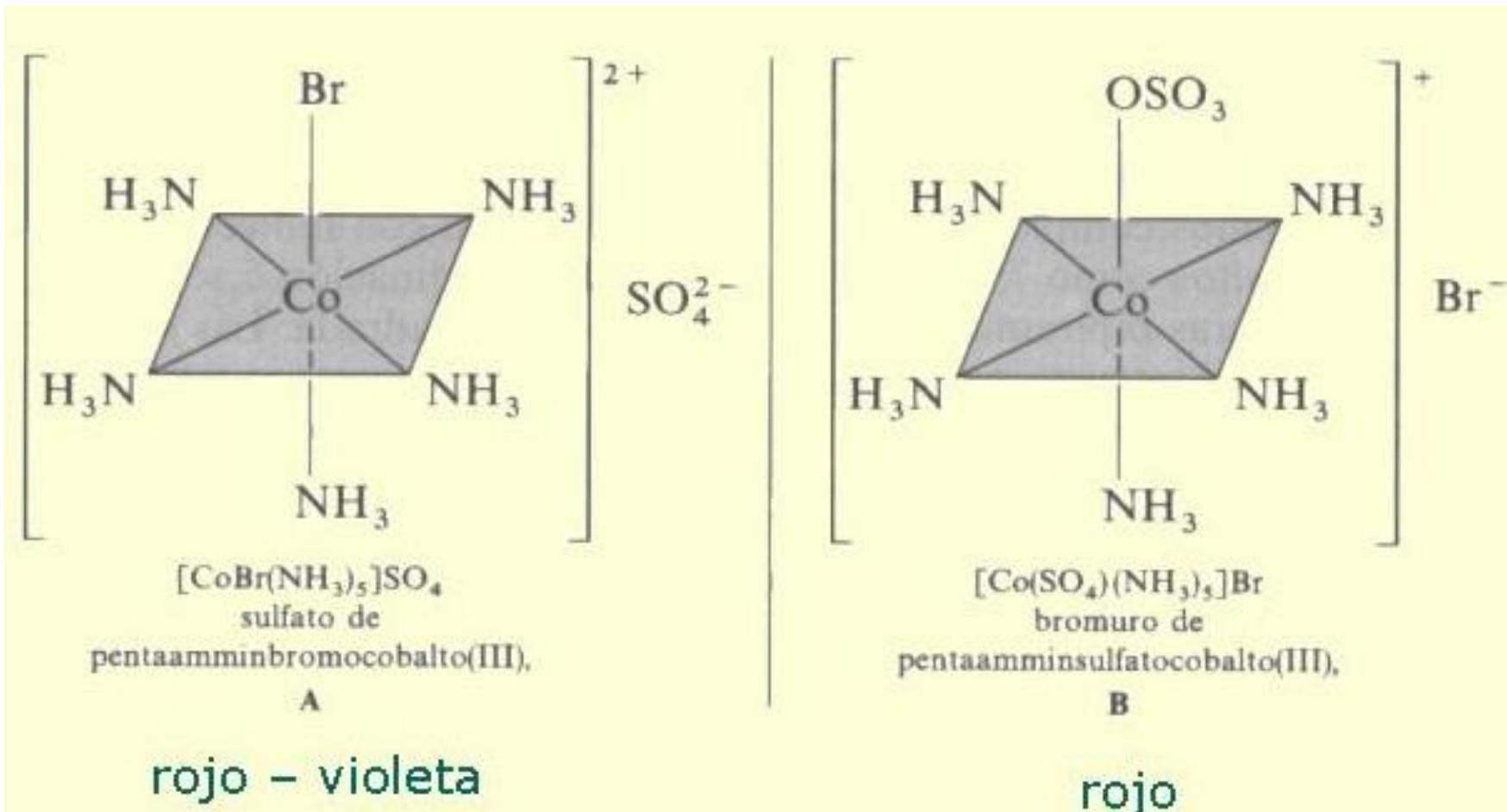
(a)



(b)

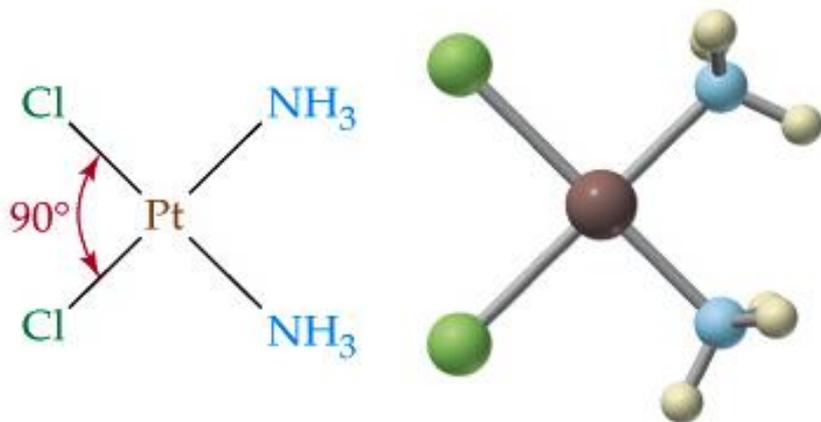


ISOMERÍA DE IONIZACIÓN



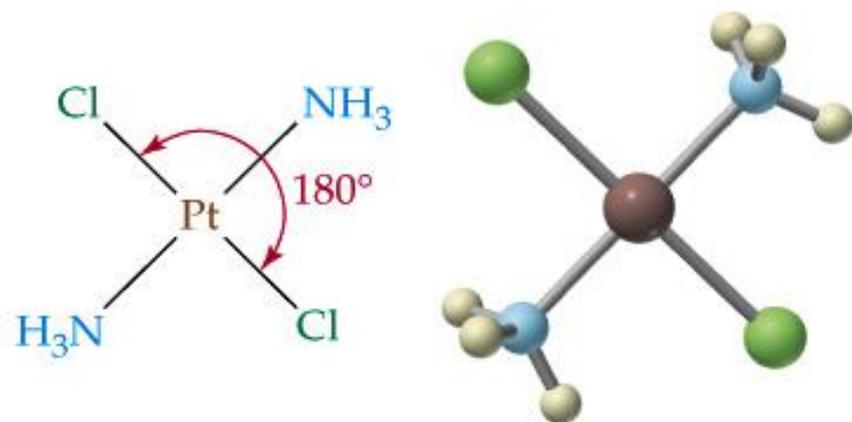


ISOMERÍA GEOMÉTRICA



(a) cis

cis-diaminodicloroplatino(II)



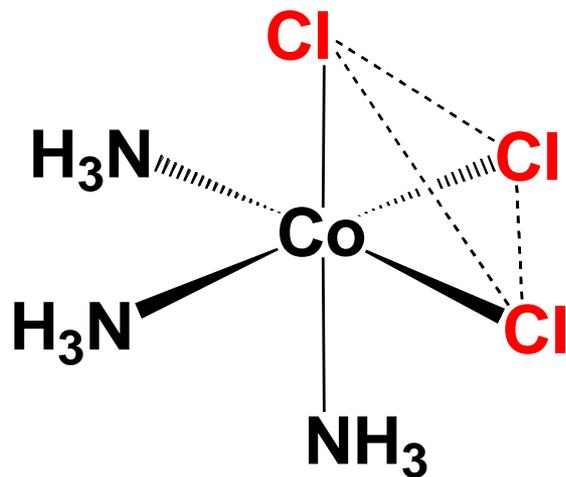
(b) trans

trans-diaminodicloroplatino(II)



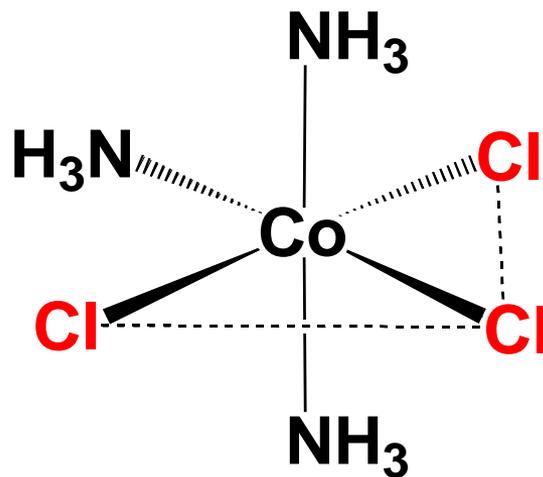


ISOMERÍA GEOMÉTRICA



fac

fac-triamminotrichlorocobalto(III)



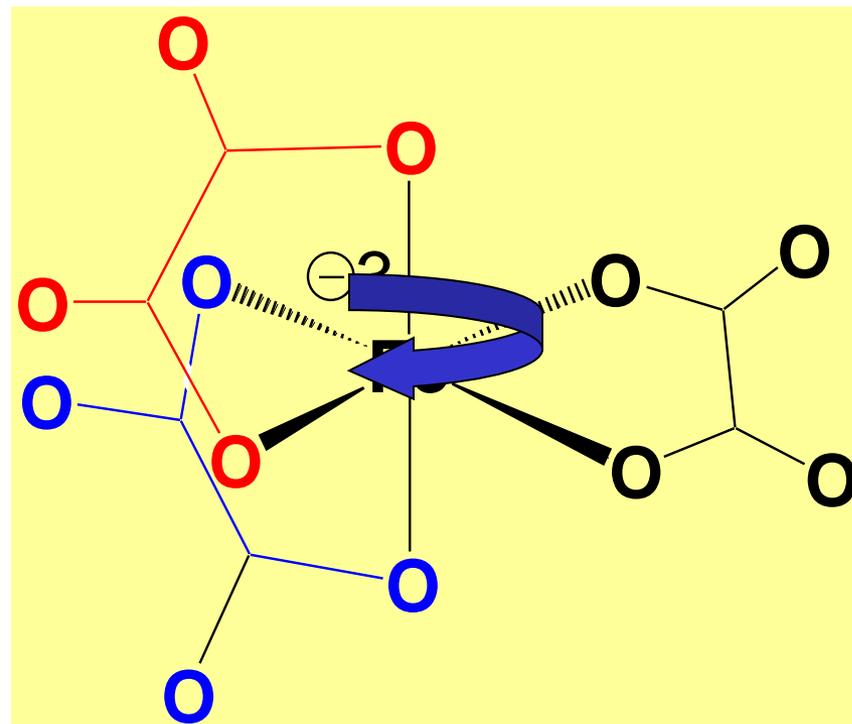
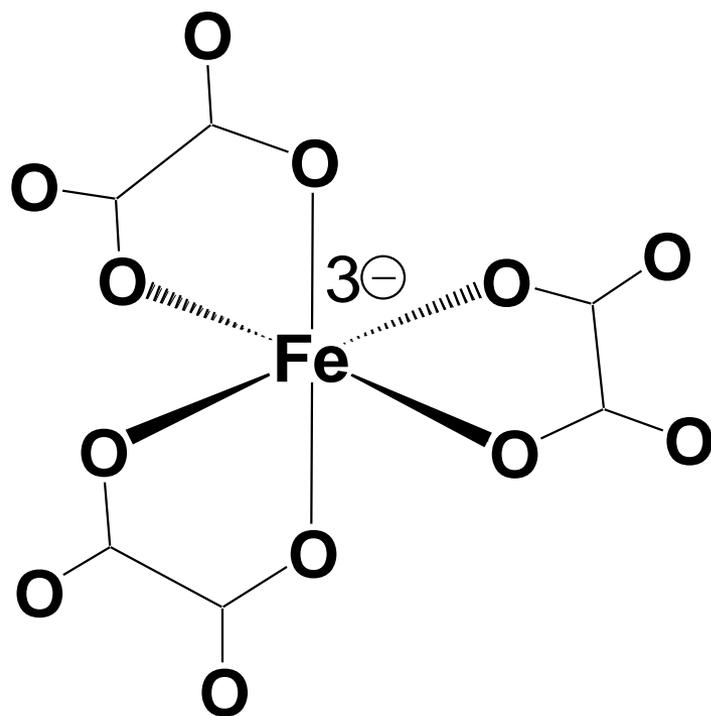
mer

mer-triamminotrichlorocobalto(III)

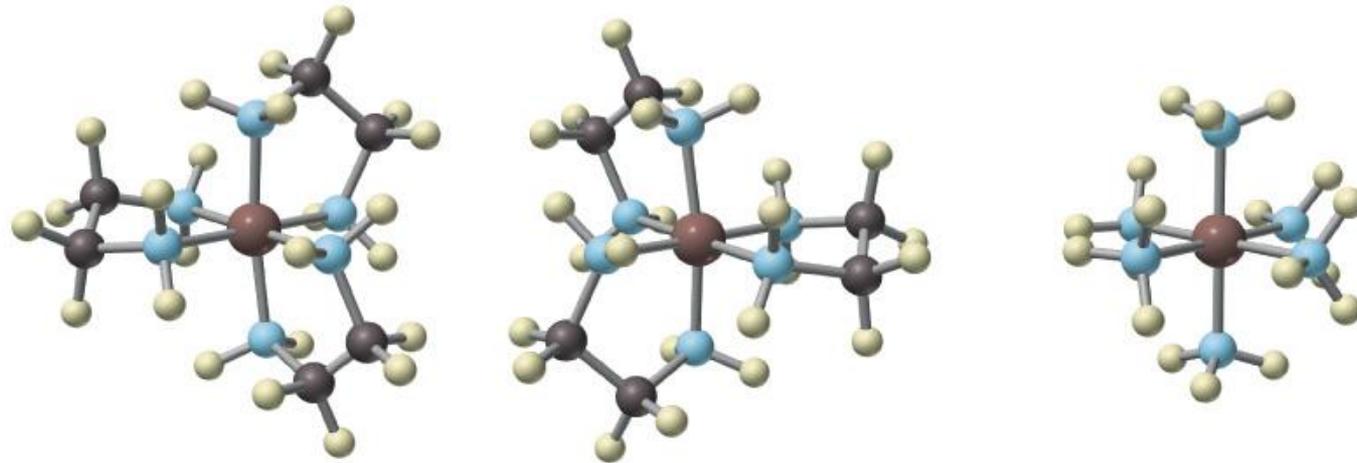




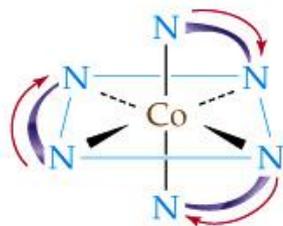
ISOMERÍA ÓPTICA



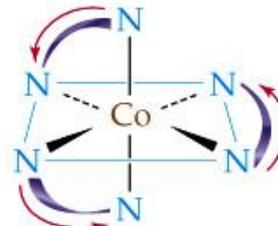
ISOMERÍA ÓPTICA



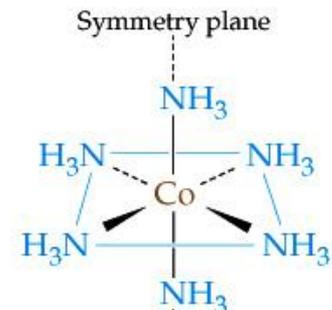
Mirror



"Right-handed"
[Co(en)₃]³⁺



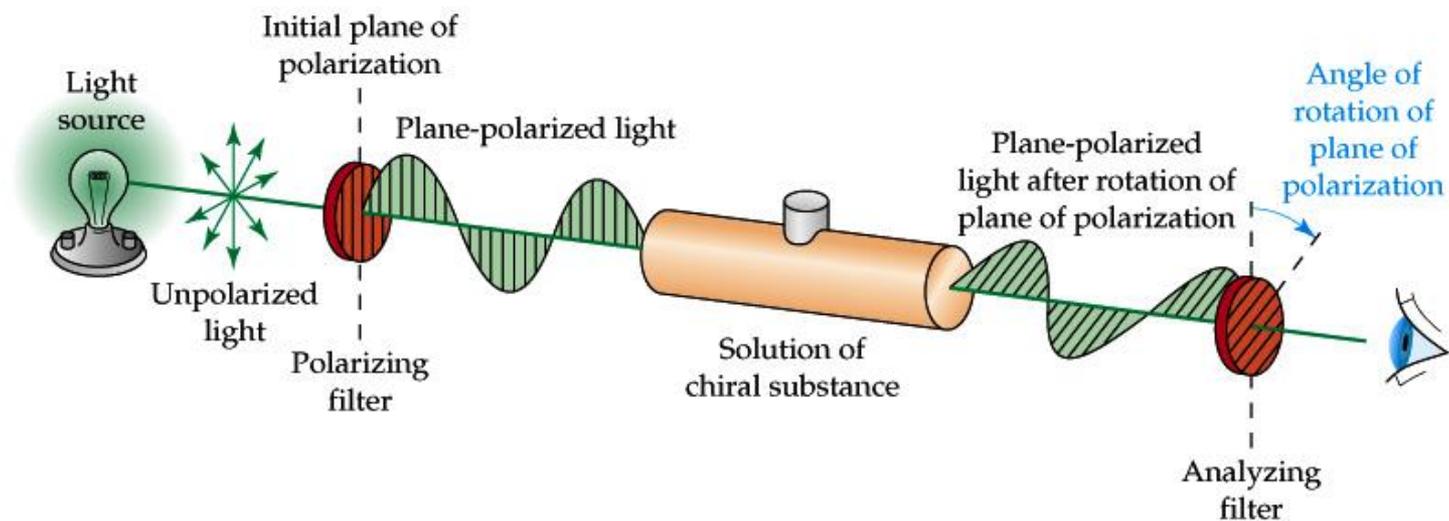
"Left-handed"
[Co(en)₃]³⁺



[Co(NH₃)₆]³⁺ — achiral



ISOMERÍA ÓPTICA





¿Cómo explicar la diversidad de colores, la amplia gama de estereoquímicas y el paramagnetismo de muchos compuestos de coordinación?

Teoría de enlace valencia



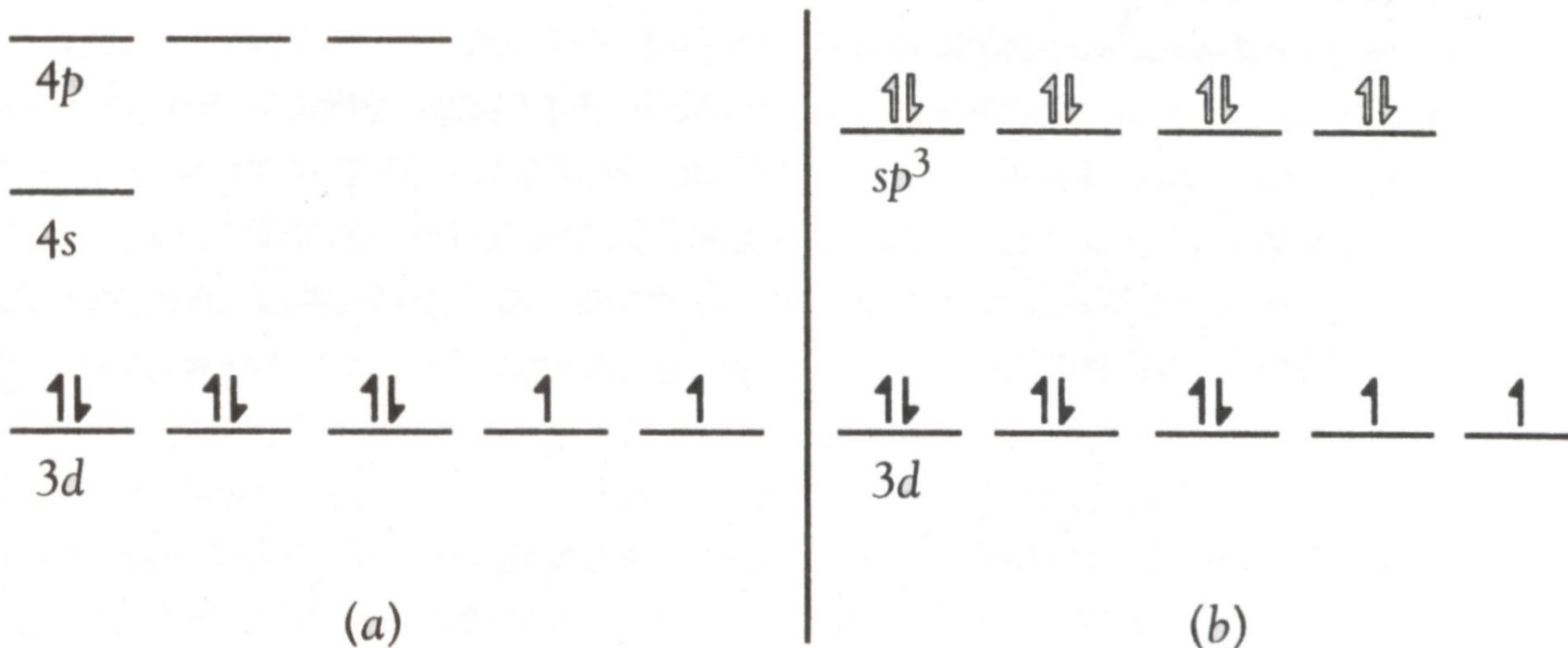
Linus Pauling



TEORÍA DE ENLACE VALENCIA (TEV)

Considera la interacción entre el ion metálico y sus ligantes como aquella entre un ácido y unas bases de Lewis, pero los pares de e^- de los ligantes se colocan en orbitales superiores vacíos del ion metálico.

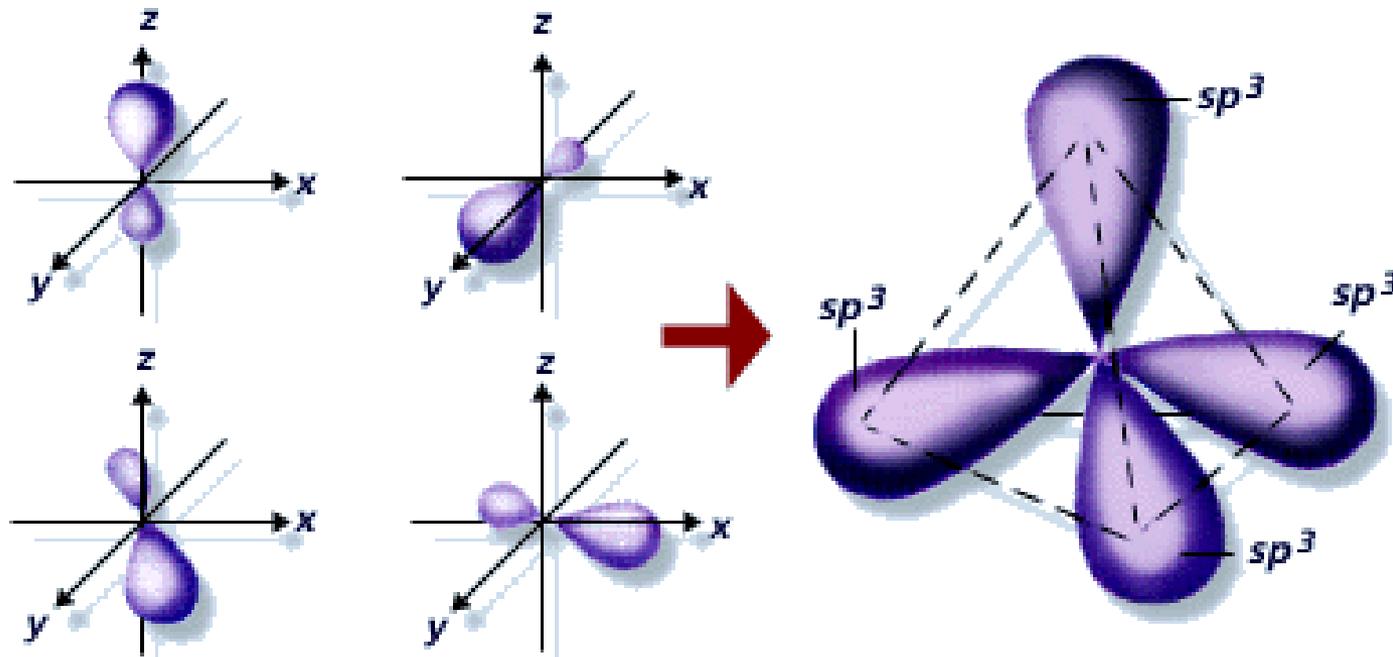
Ejemplo: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ion tetracloroniquelato(II)
 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ion tetracloroniquelato(II)





TEORÍA DE ENLACE VALENCIA (TEV)

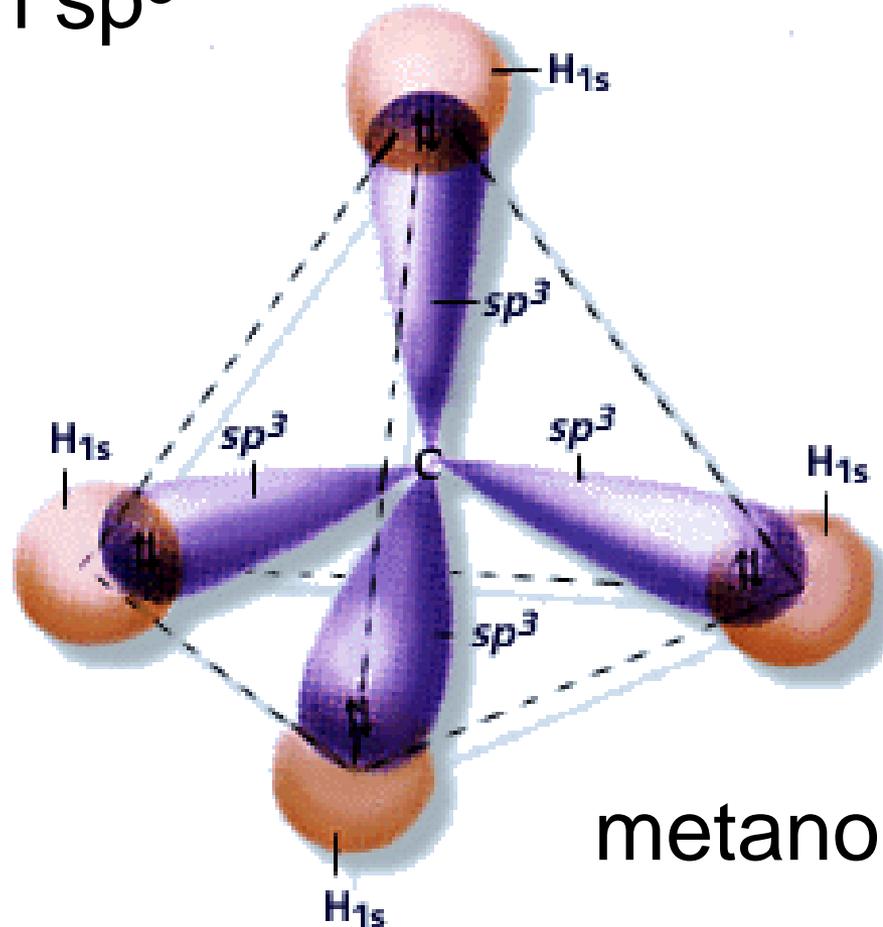
Hibridación sp^3





TEORÍA DE ENLACE VALENCIA (TEV)

Hibridación sp^3

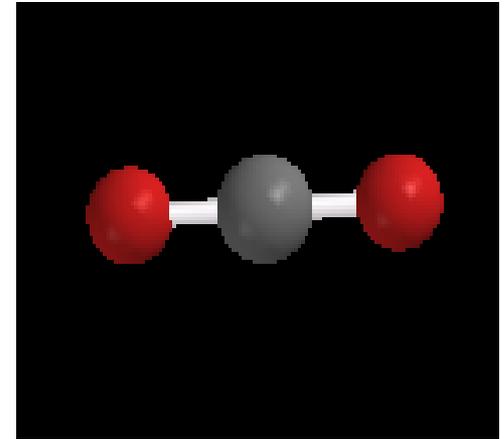


metano: CH_4

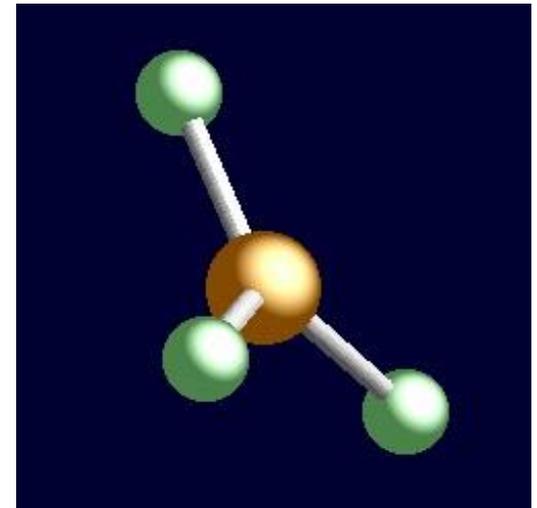
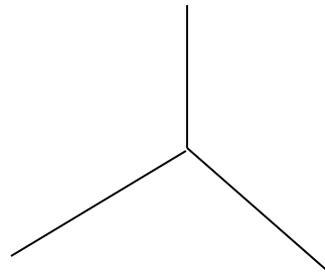


TEORÍA DE ENLACE VALENCIA: geometría

Lineal: ***sp***



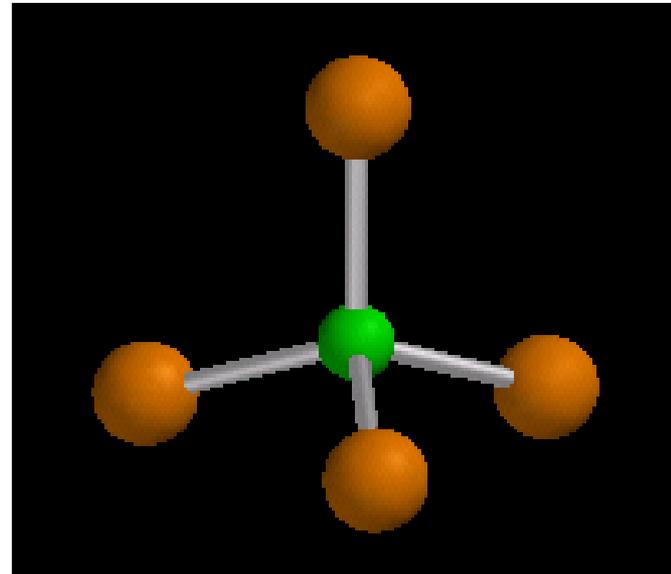
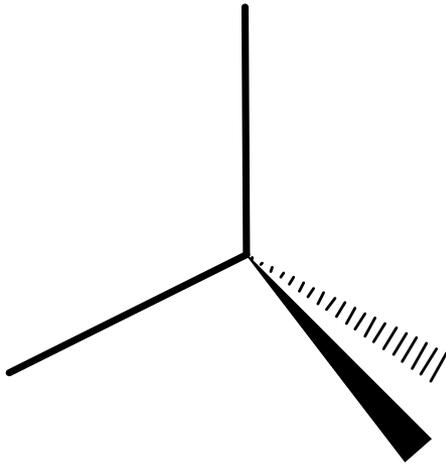
Trigonal: ***sp²***





TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

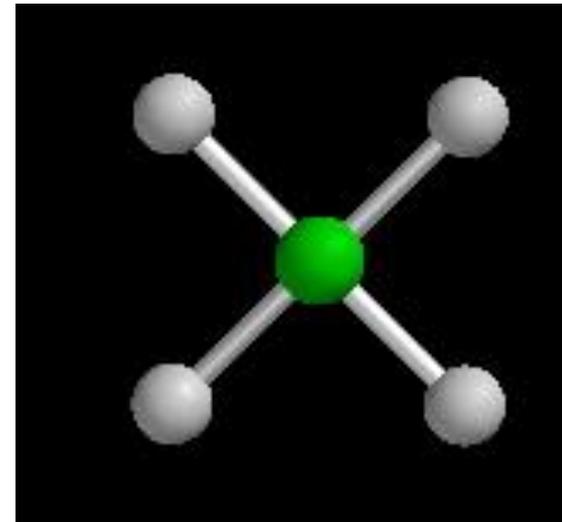
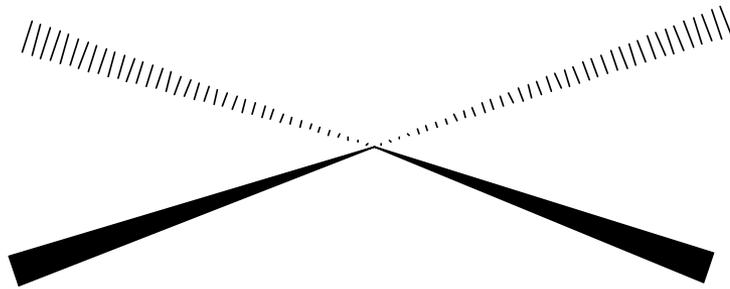
Tetraédrica: sp^3





TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

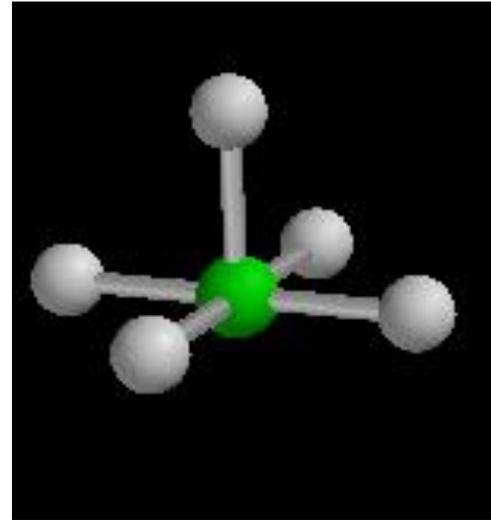
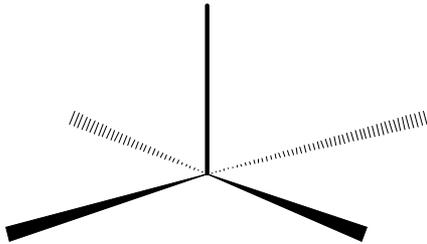
Cuadrada: dsp^2



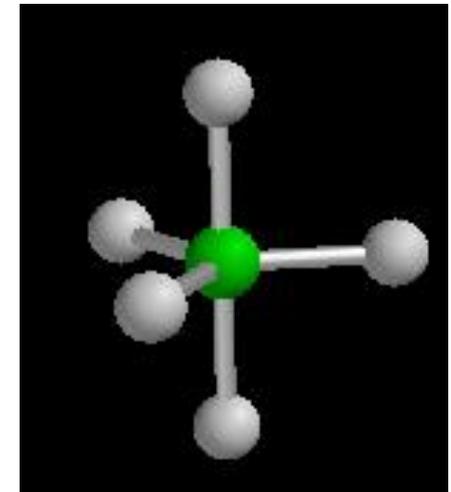
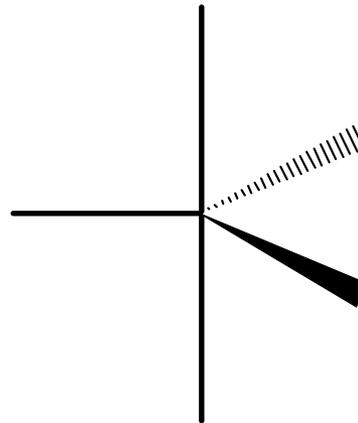


TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

Pirámide base cuadrada: dsp^3



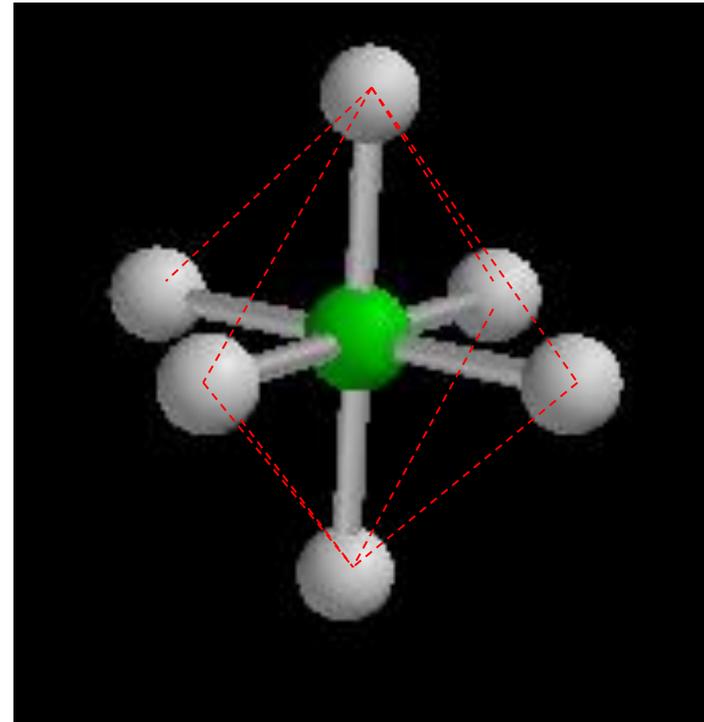
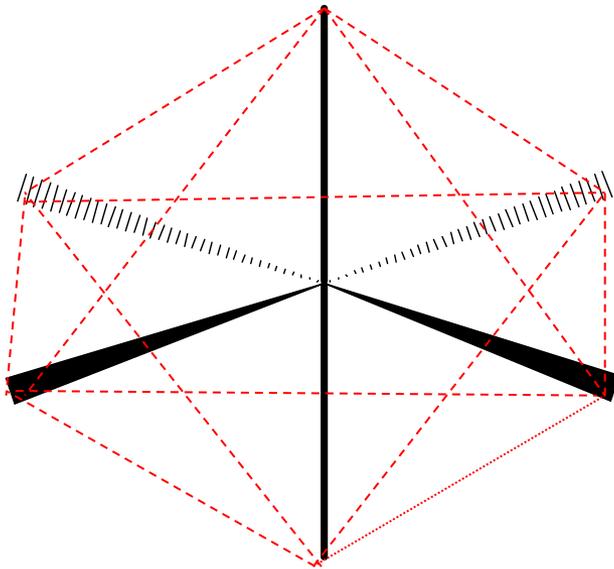
Bipirámide trigonal: dsp^3





TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

Octaédrica: d^2sp^3



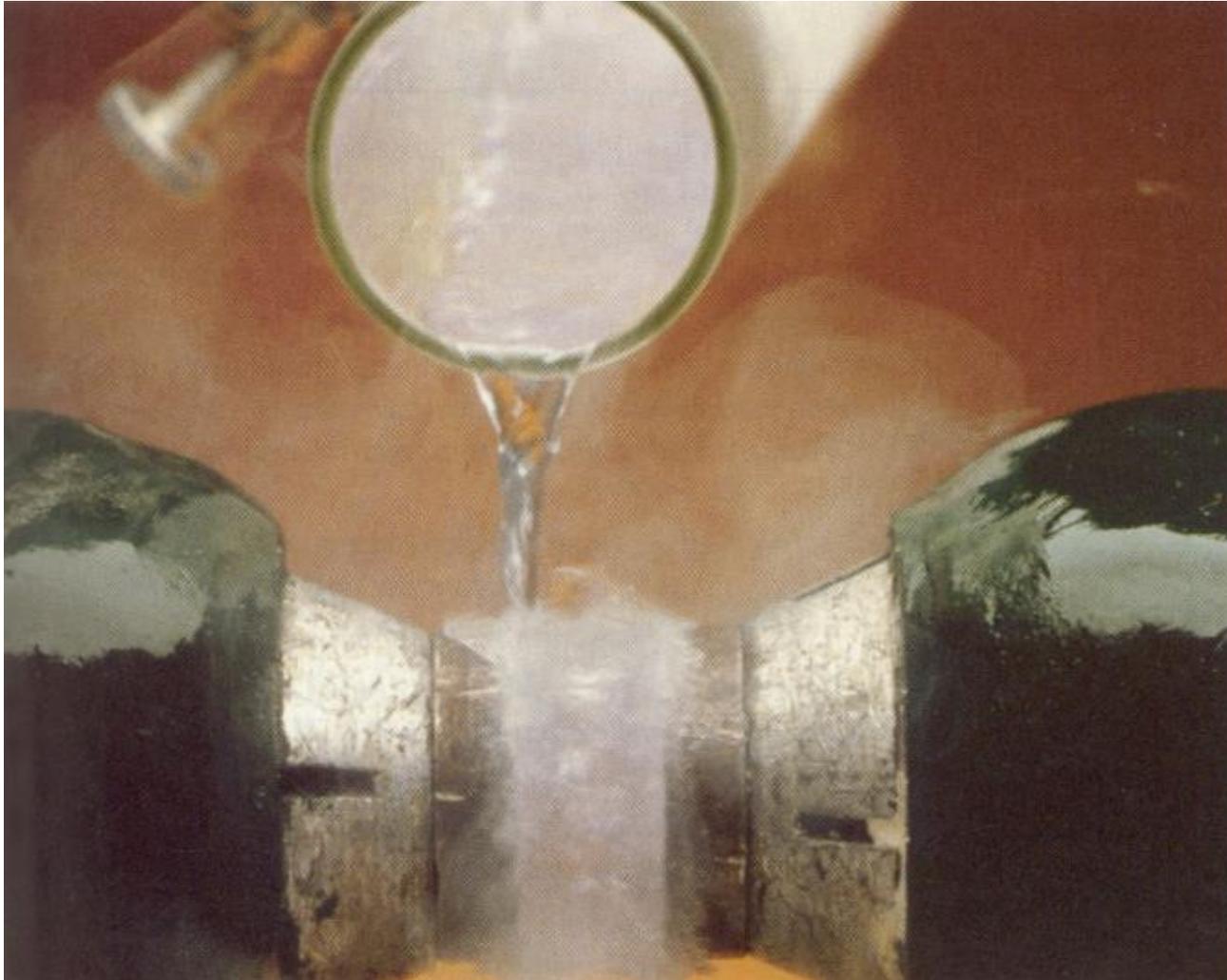


Limitaciones de la TEV

- ✿ No explica el color de los complejos.
- ✿ Además, para poderse aplicar debe conocerse la geometría del compuesto y el número de electrones desapareados.



La evidencia experimental y el modelo



Oxígeno líquido “atrapado” entre los polos de un potente magneto



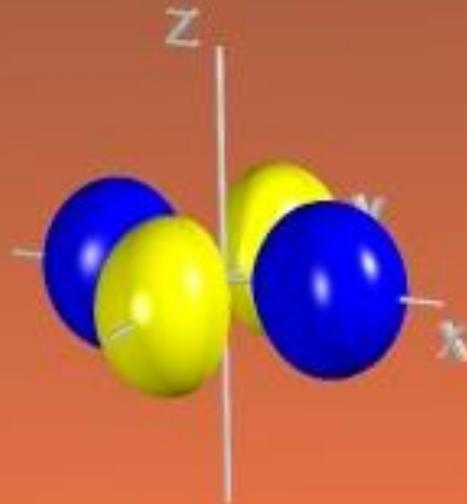
Teoría de campo cristalino (TCC)

Esta teoría surge para poder explicar lo que la TEV no podía. Por ejemplo, por qué los iones hexaacuohierro(II) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ y hexacloro hierro(II) $[\text{FeCl}_6]^{2+}$ tienen cuatro electrones desapareados, mientras que el ion hexacianoferrato(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no tiene electrones desapareados.

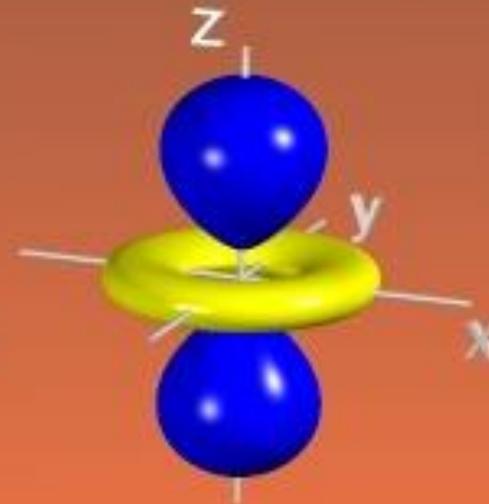
- Ⓜ Esta teoría se basa en un modelo electrostático
- Ⓜ La teoría supone que el ion metálico está libre y gaseoso
 - Ⓜ Los ligantes se comportan como cargas puntuales
- Ⓜ No hay superposición entre los orbitales del metal y los orbitales del ligante



Orbitales “d”



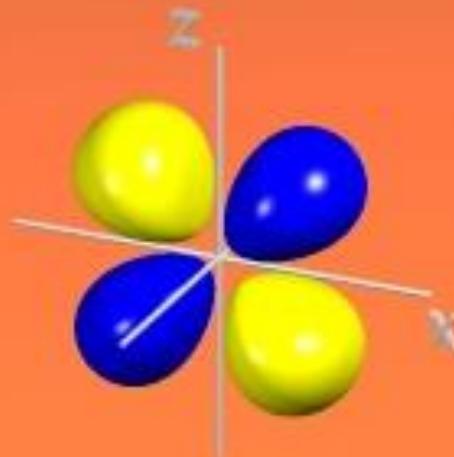
orbital dx^2-y^2



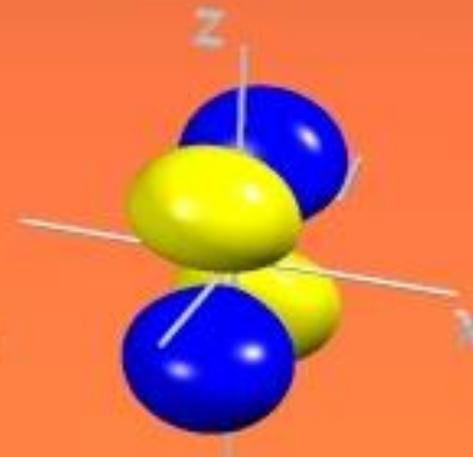
orbital dz^2



orbital dxy



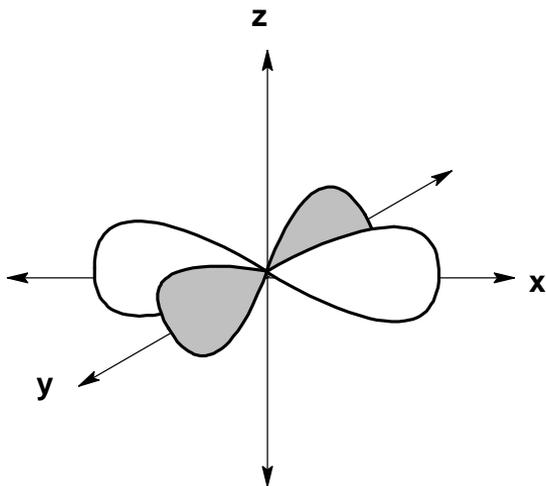
orbital dxz



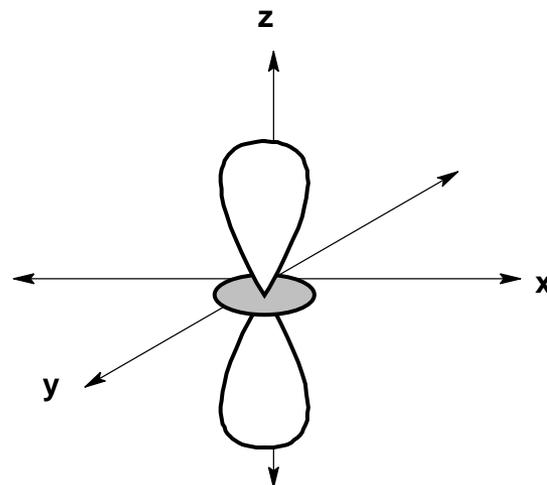
orbital dyz



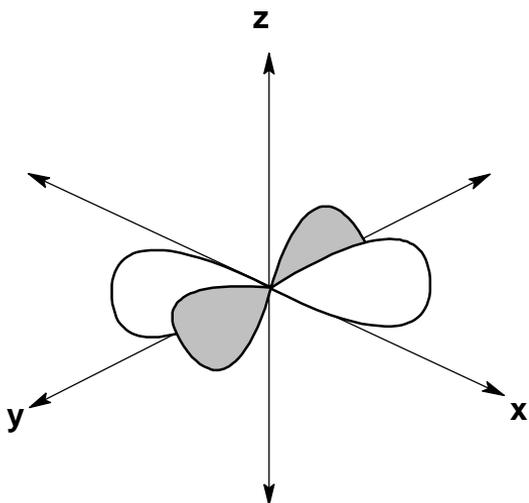
Orbitales “d”



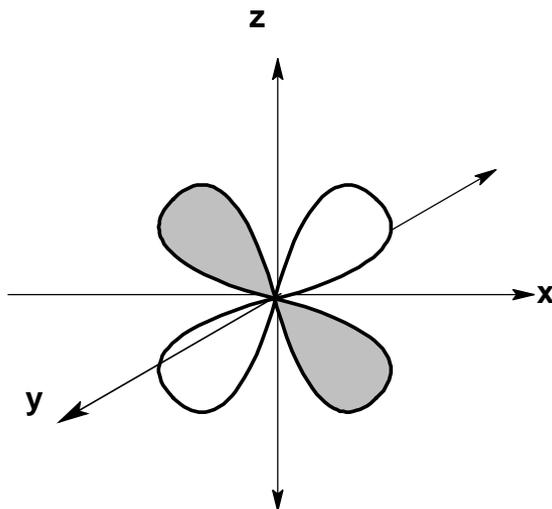
orbital dx^2-y^2



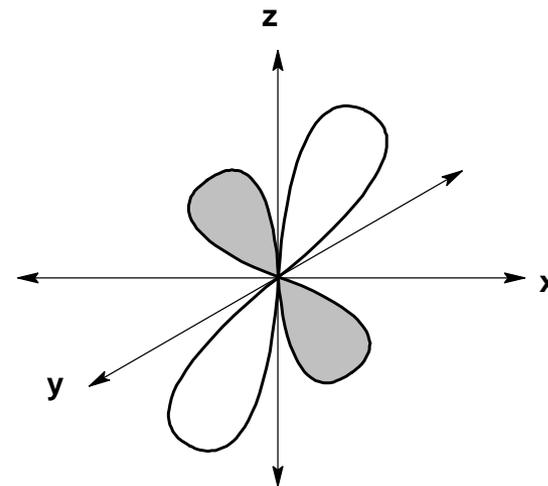
orbital dz^2



orbital dxy



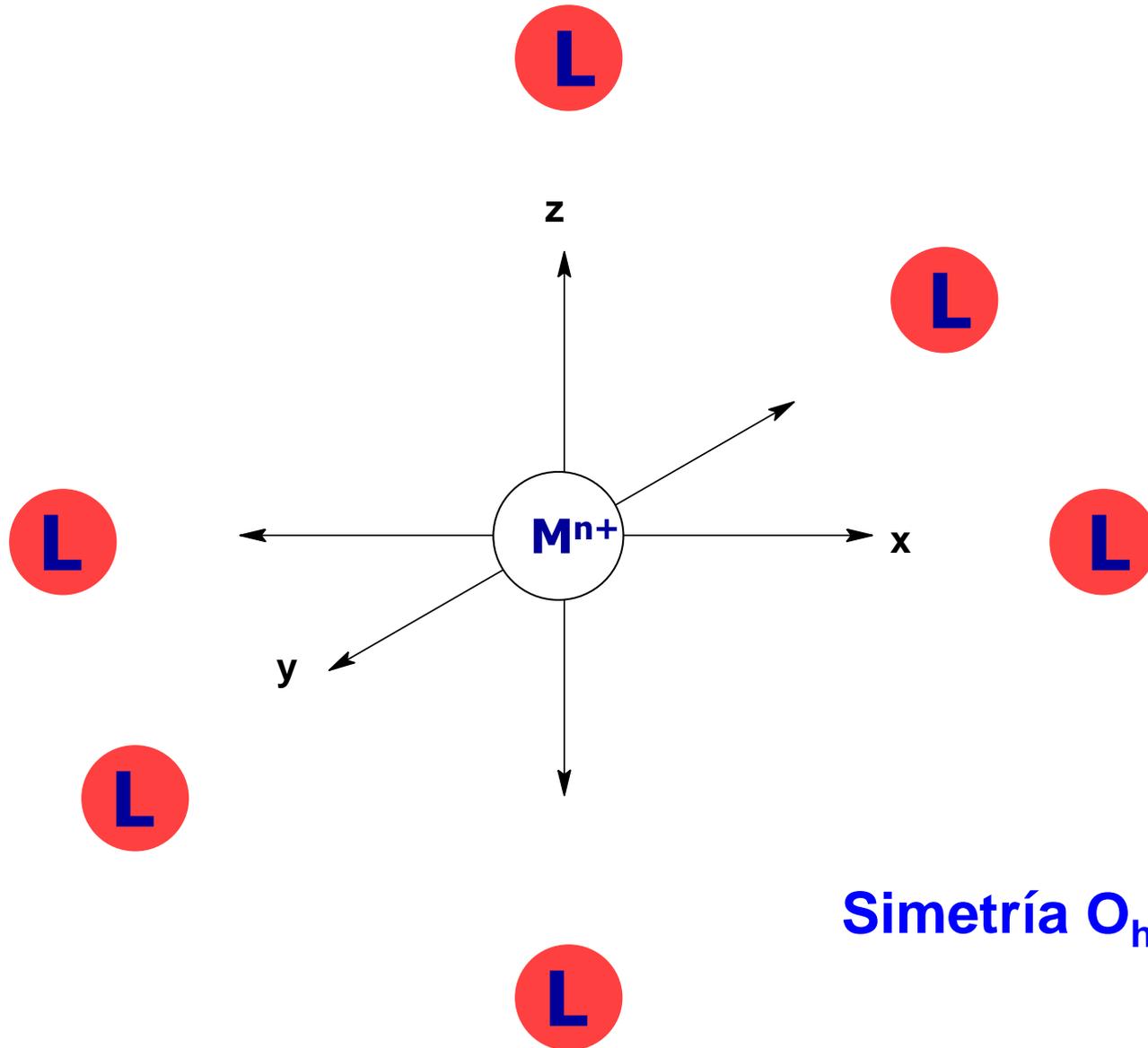
orbital dxz



orbital dyz

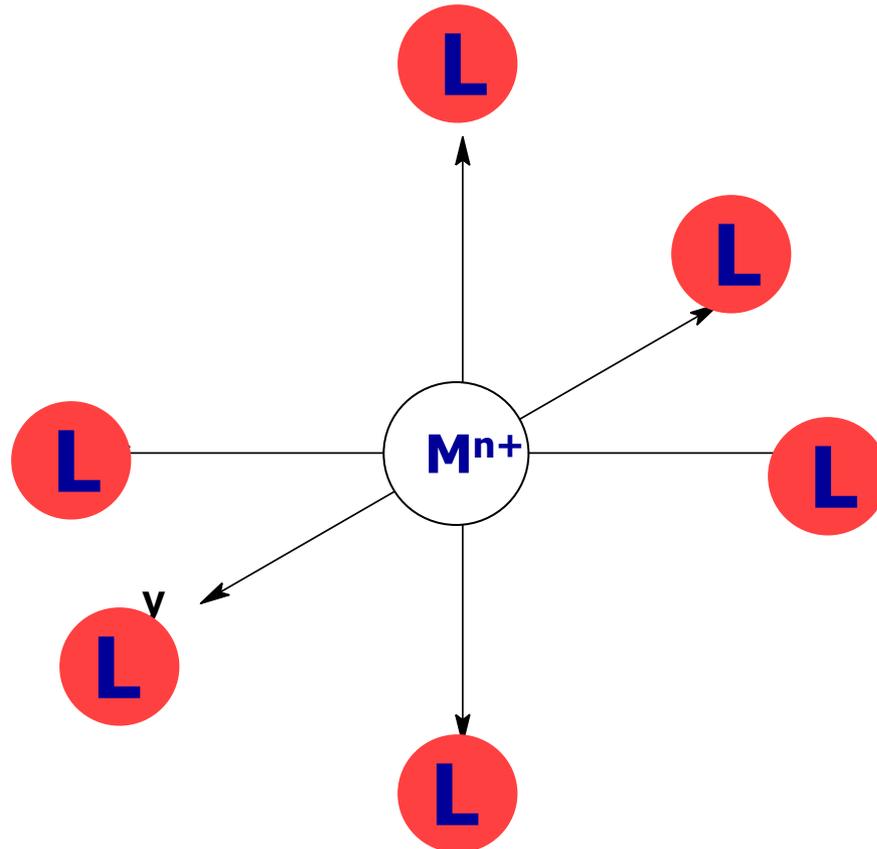


Teoría de campo cristalino





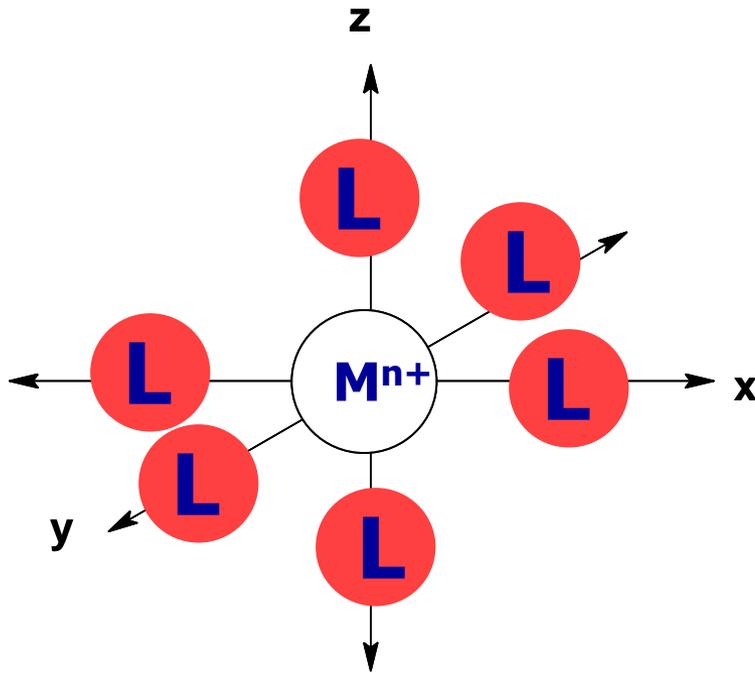
Teoría de campo cristalino



Simetría O_h



Teoría de campo cristalino

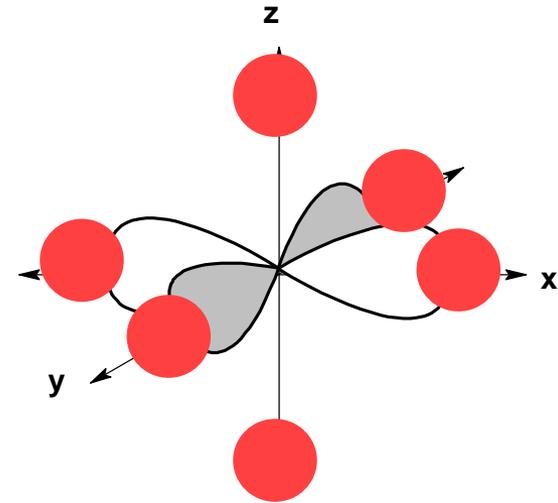
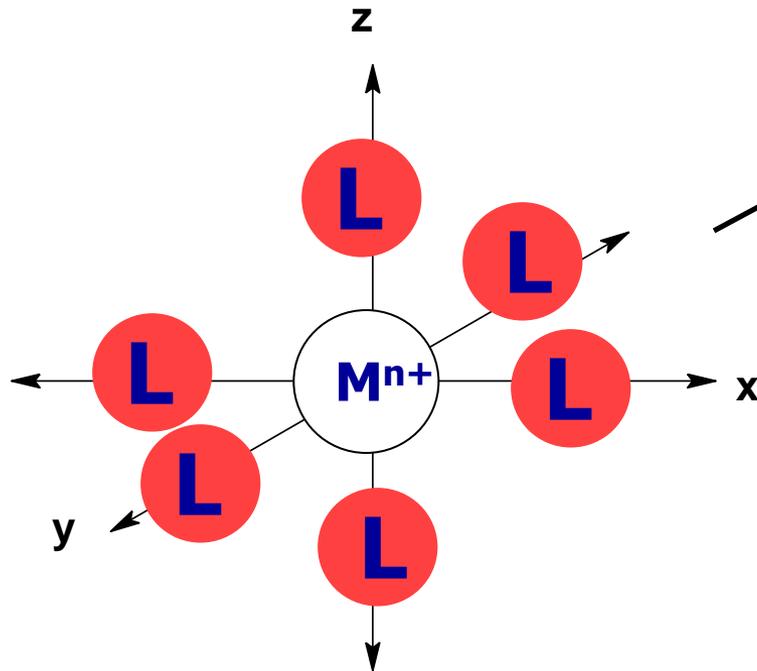


Simetría O_h

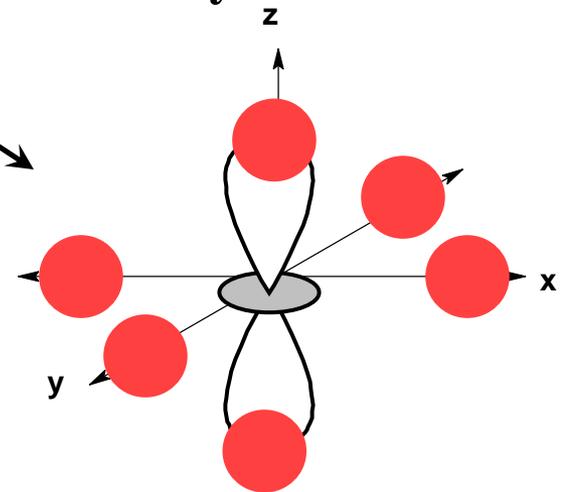


Teoría de campo cristalino

Simetría O_h



Orbital dx^2-y^2



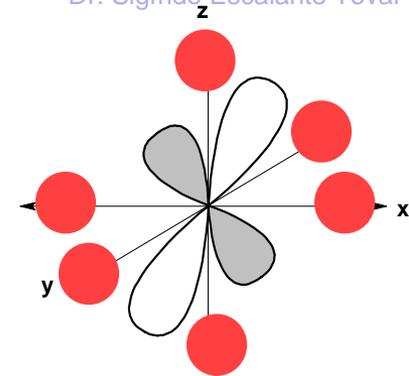
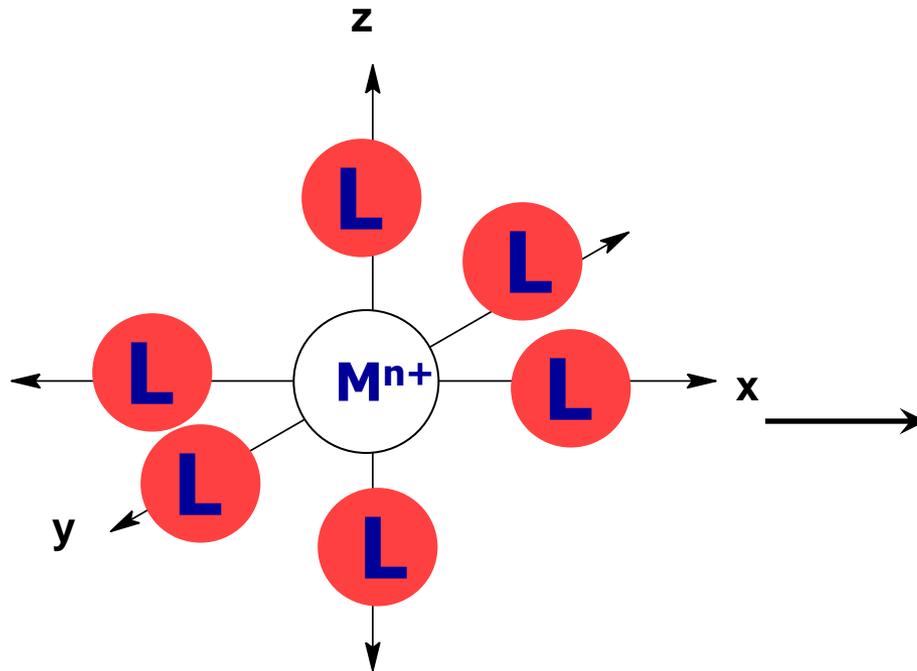
Orbital

Interacción con dz^2 y dx^2-y^2

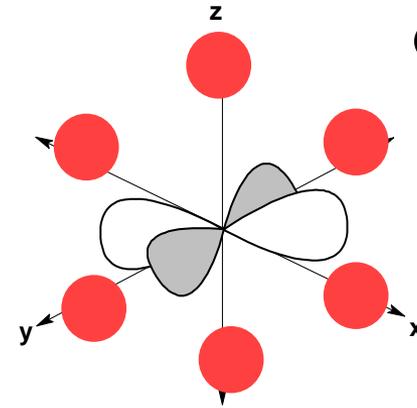


Teoría de campo cristalino

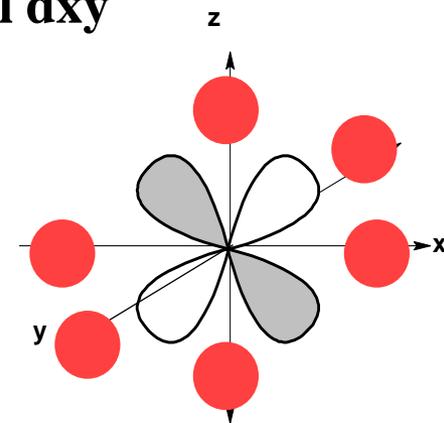
Simetría O_h



Orbital d_{z^2}



Orbital d_{xy}

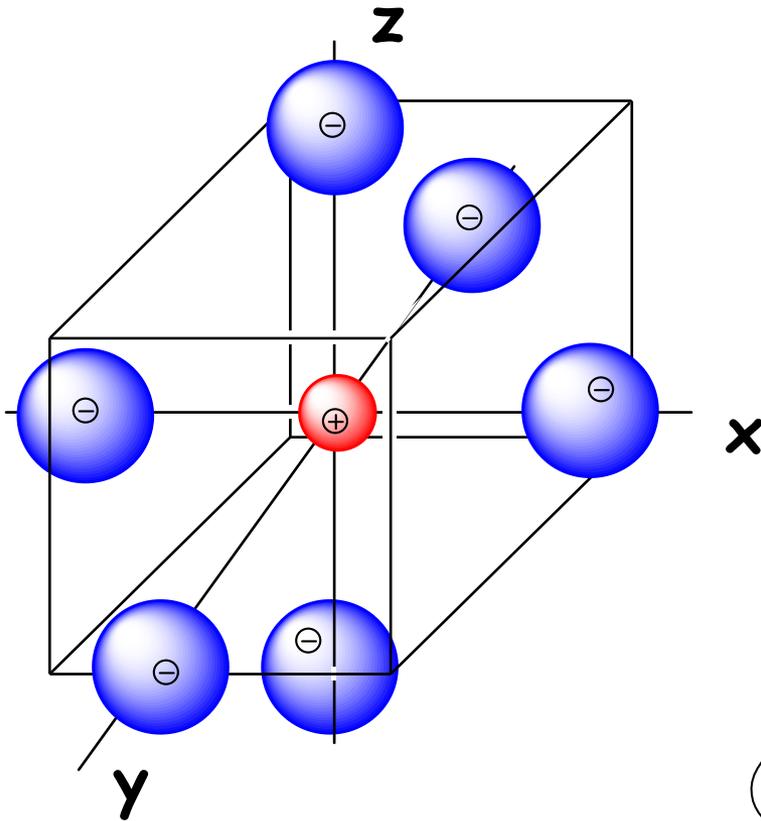


Orbital d_{xz}

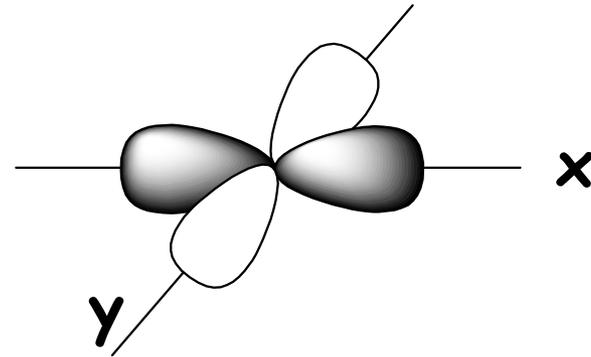
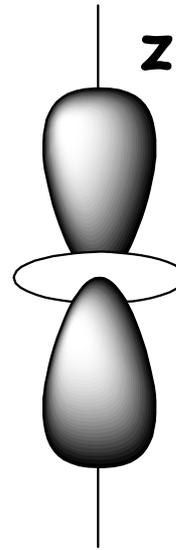
Sin interacción con d_{xy} d_{xz} d_{yz}



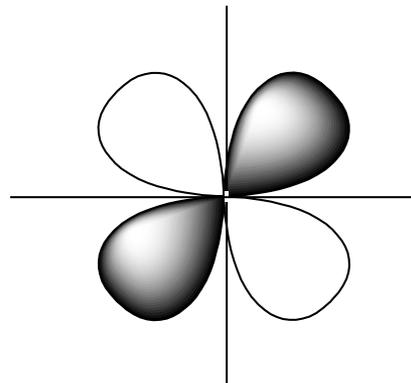
TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO



entorno octaédrico
(O_h)



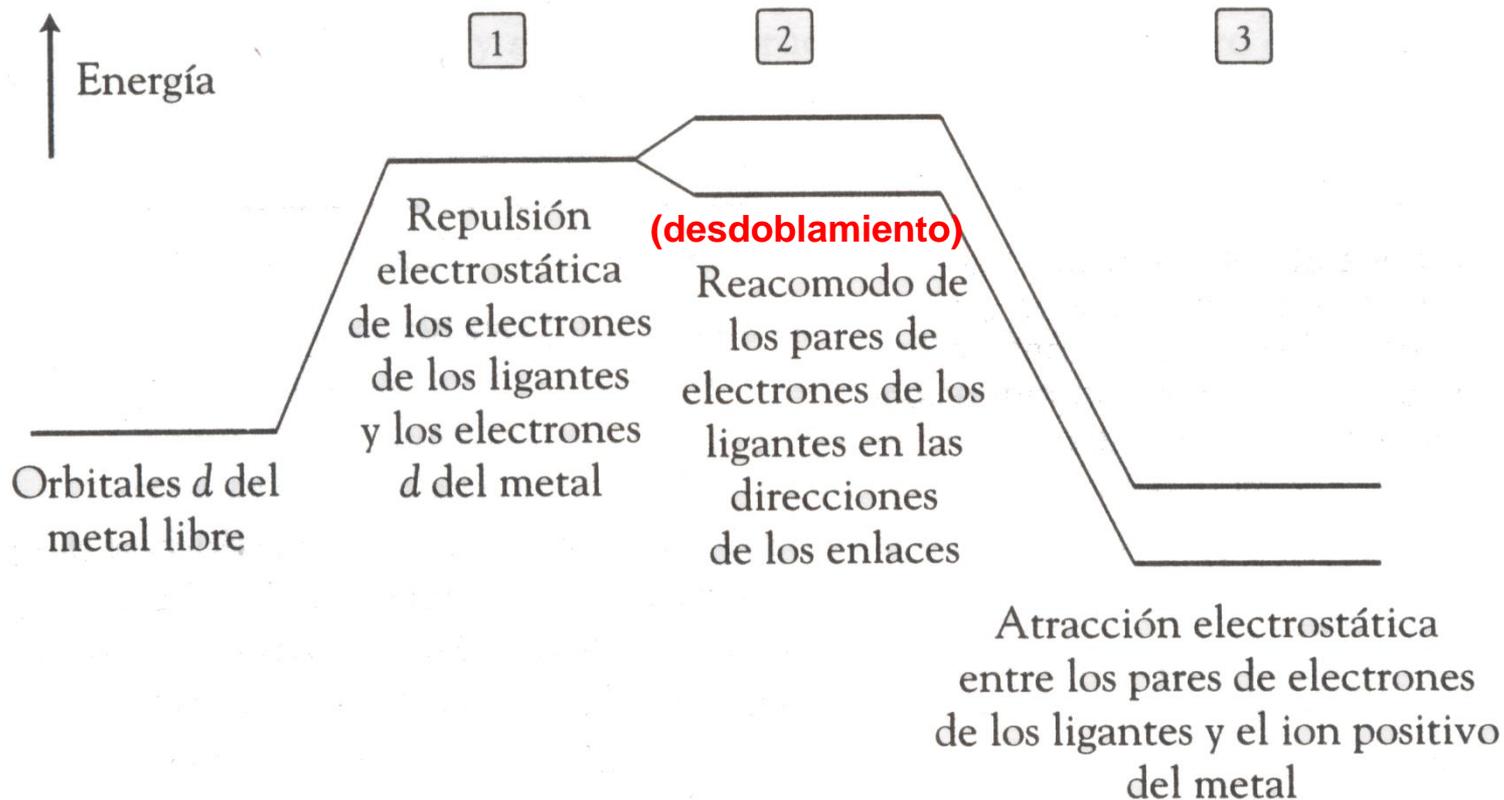
se desestabilizan: d_{z^2}
 $d_{x^2-y^2}$



se estabilizan:
 d_{xy}
 d_{xz}
 d_{yz}



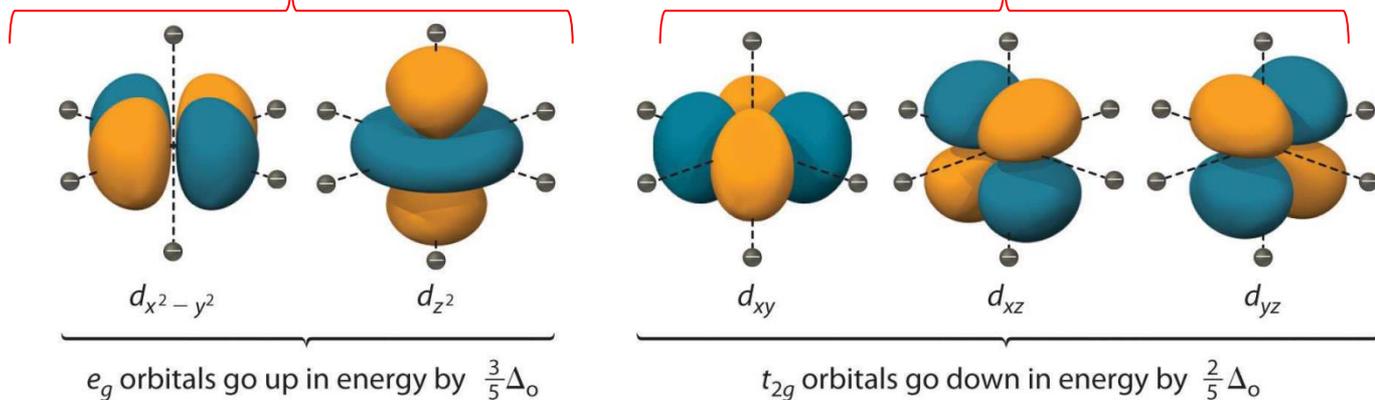
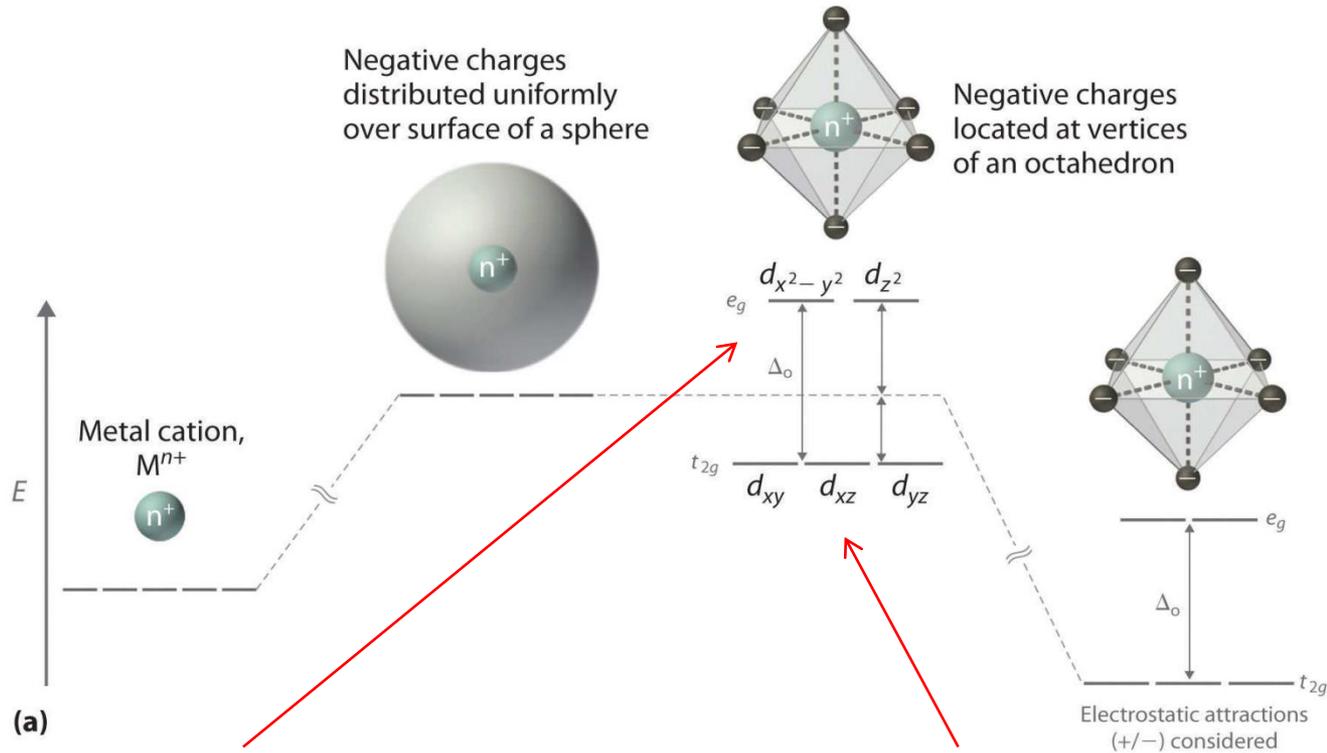
Teoría de campo cristalino ... cont.



Simetría O_h



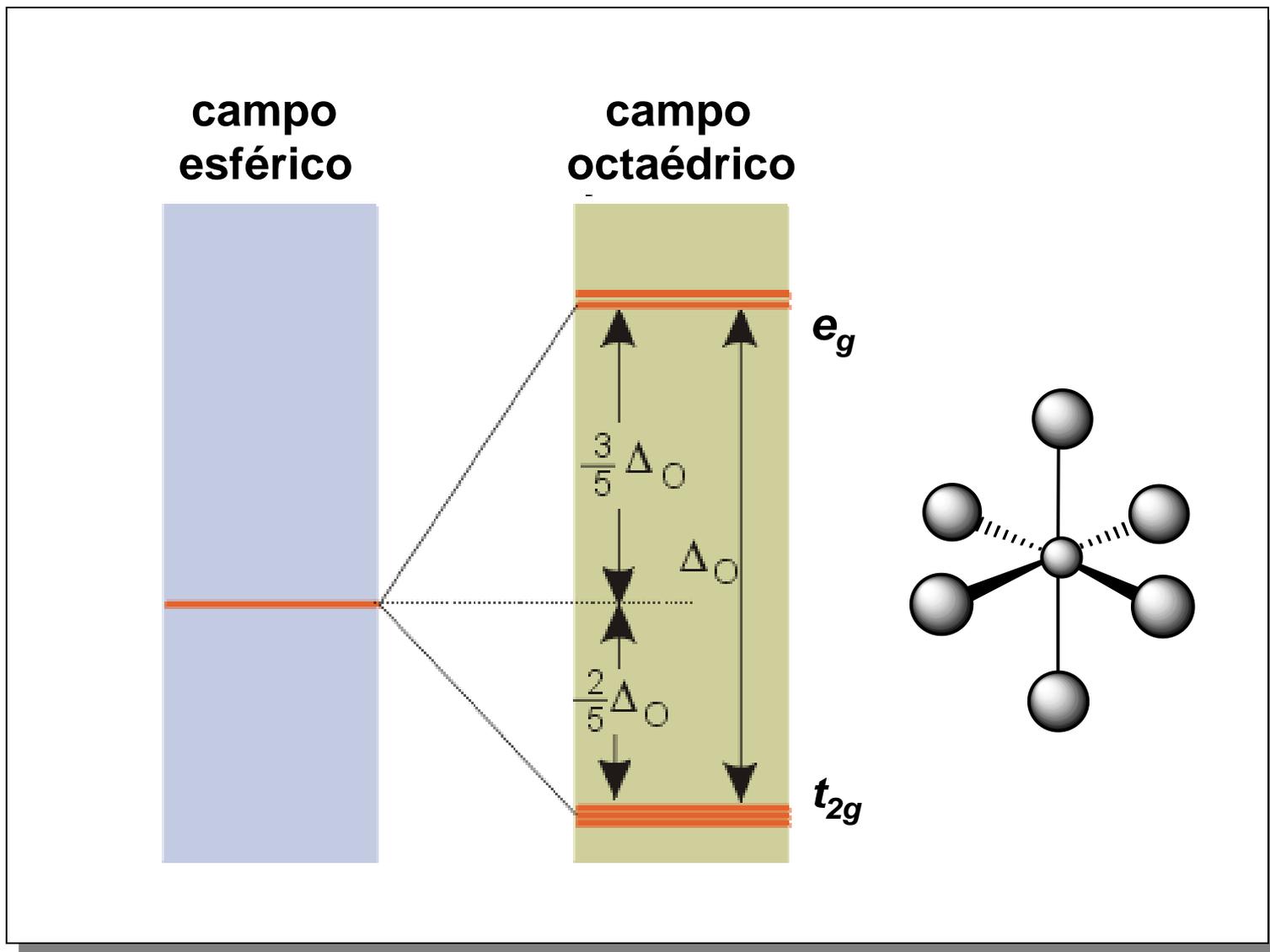
Teoría de campo cristalino ... cont.



(b)



TCC: desdoblamiento octaédrico (O_h)



La serie espectroquímica



$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N^{3-} < F^- < urea < OH^- < ox \sim O^{2-} < H_2O < NCS^- < pi < NH_3 < en < bipi < fen < NO_2^- < CH_3^- < C_6H_6^- < CN^- < CO$

campo débil
(menor Δ_0)

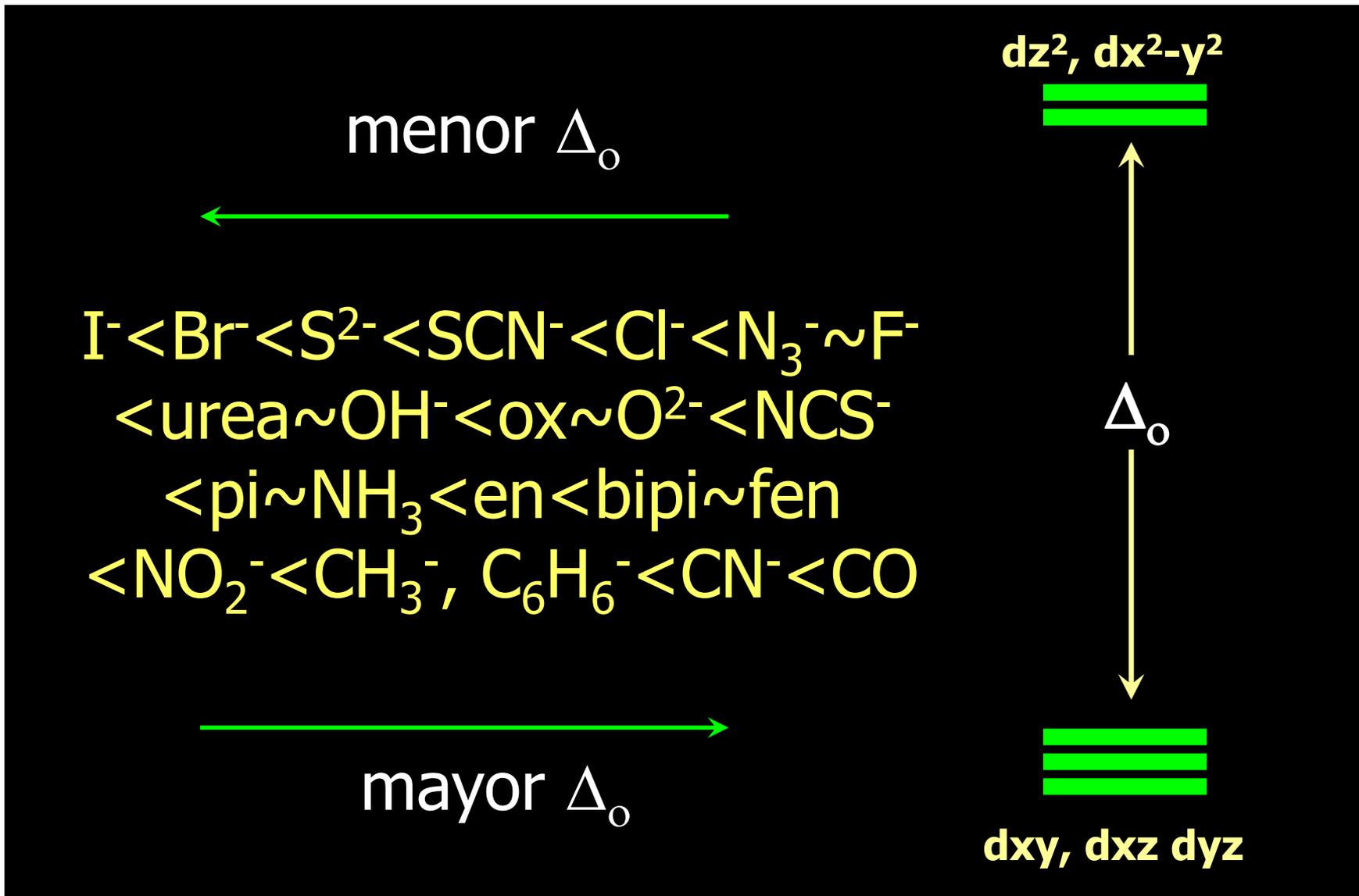


campo fuerte
(mayor Δ_0)

El valor de la energía de desdoblamiento Δ_0 depende, entre otros factores, del tipo de ligante que se coordine como se puede ver en la serie espectroquímica.

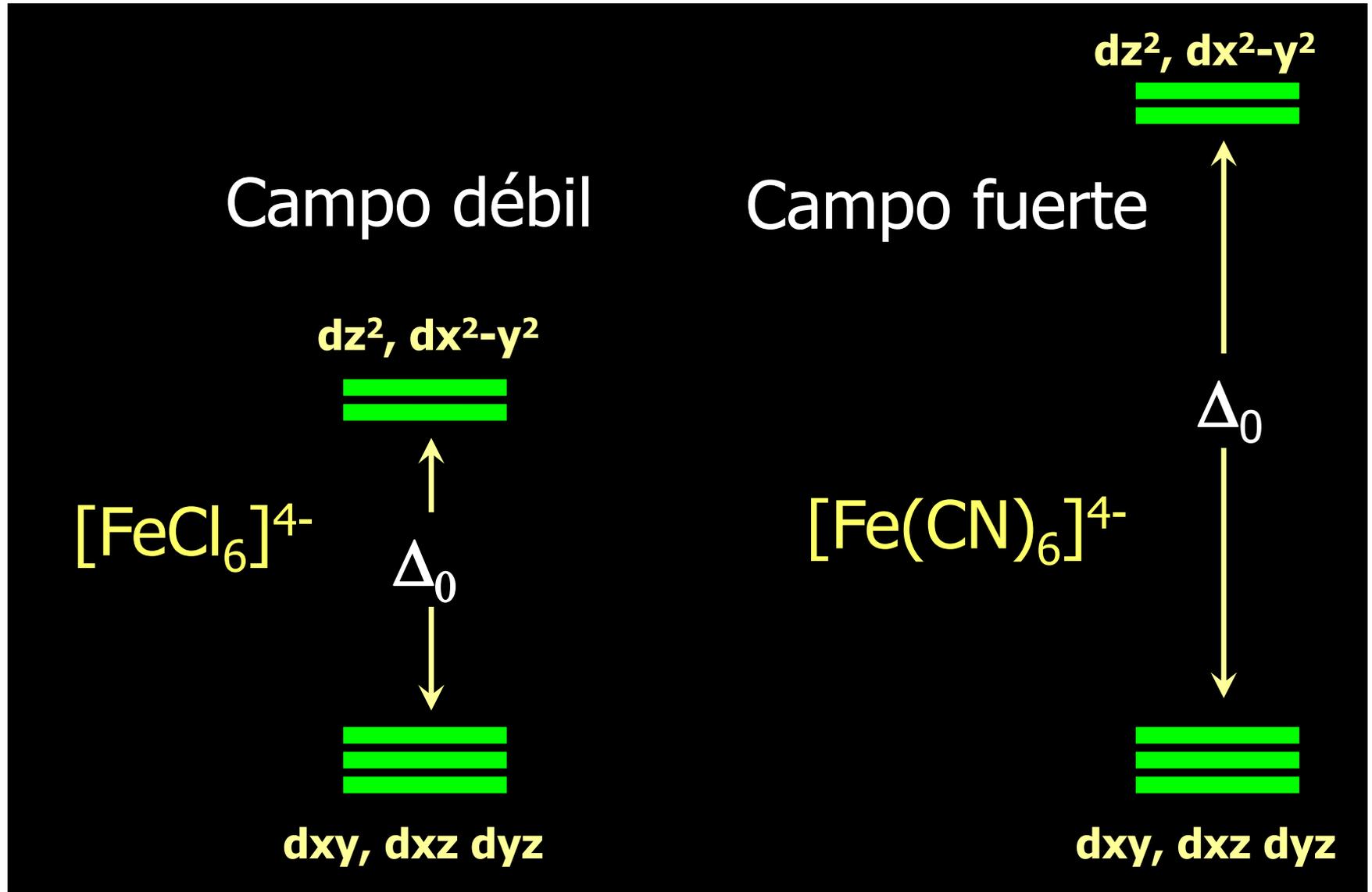


La serie espectroquímica



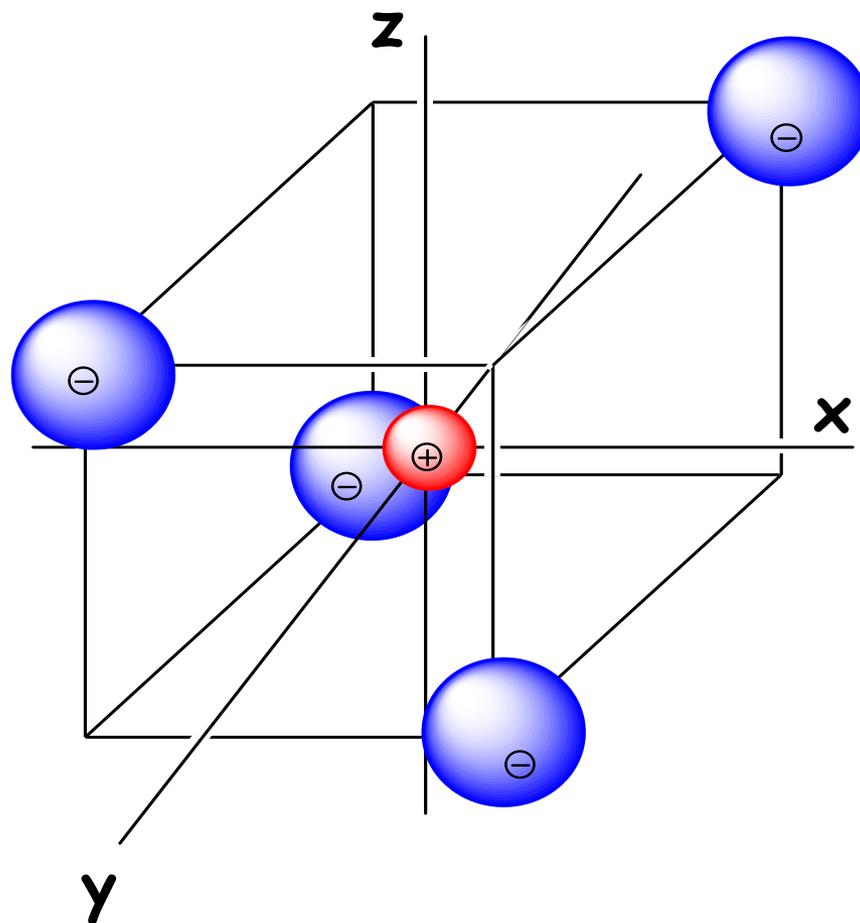


TCC: desdoblamiento octaédrico (O_h)





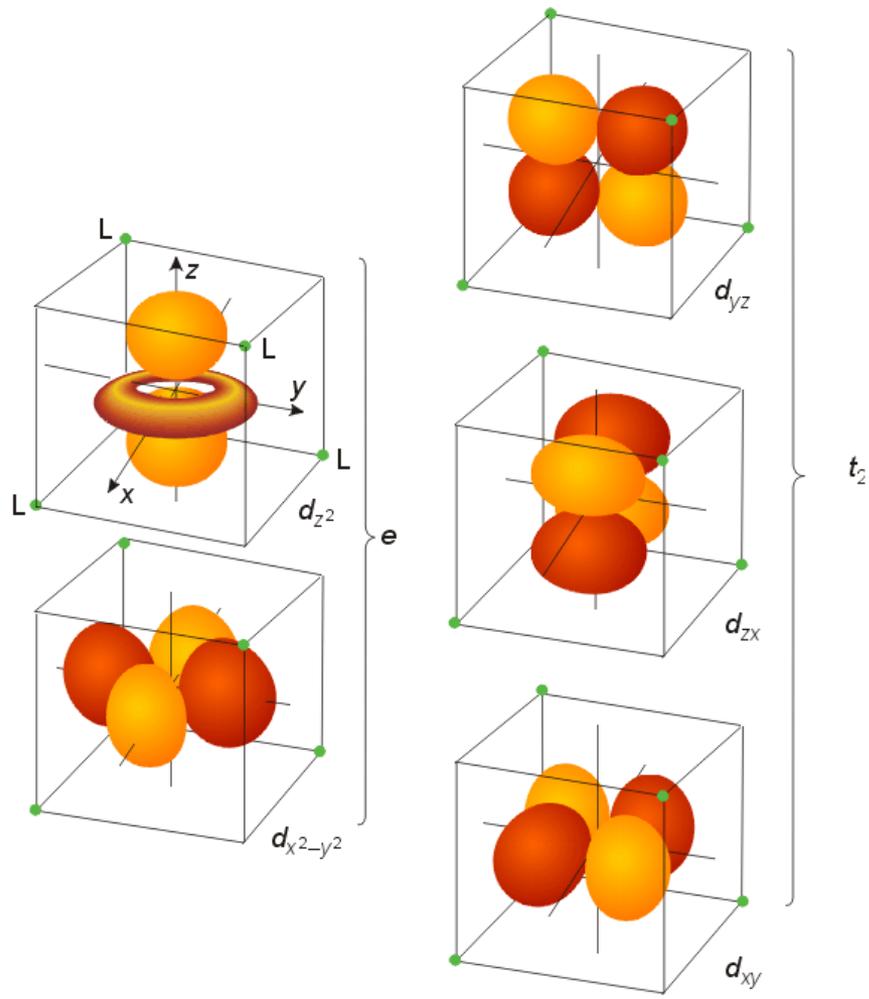
TCC: desdoblamiento tetraédrico (T_d)



Entorno tetraédrico (T_d)

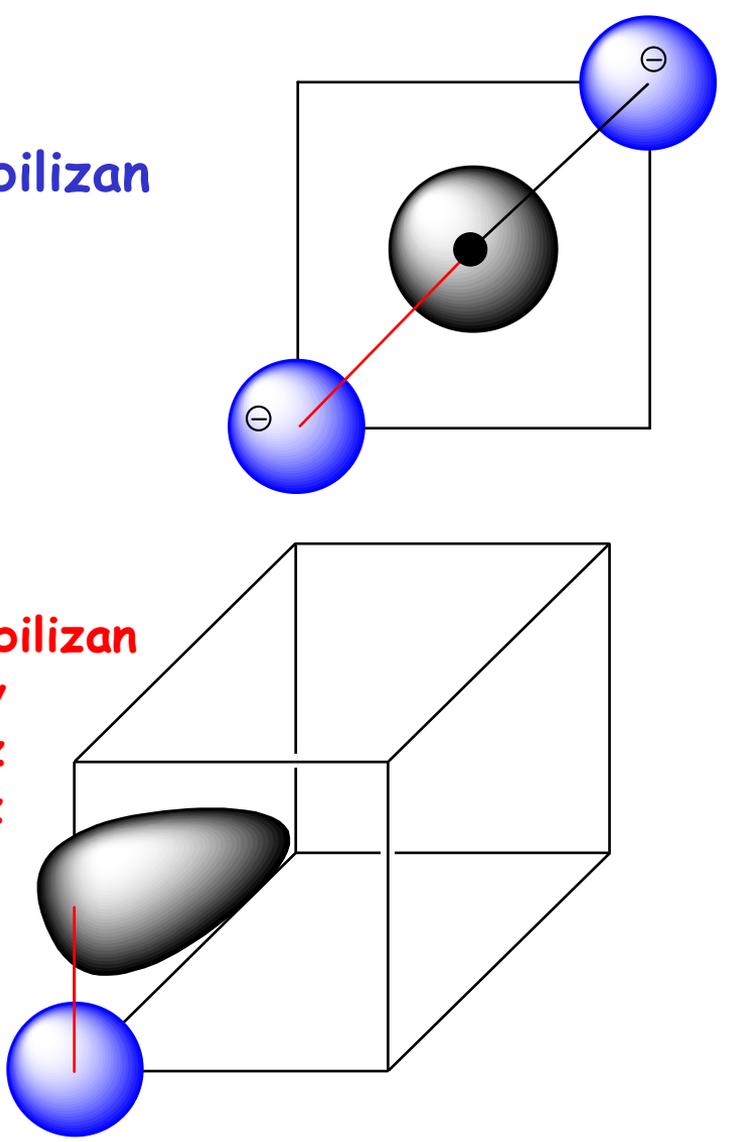


TCC: desdoblamiento tetraédrico (T_d)



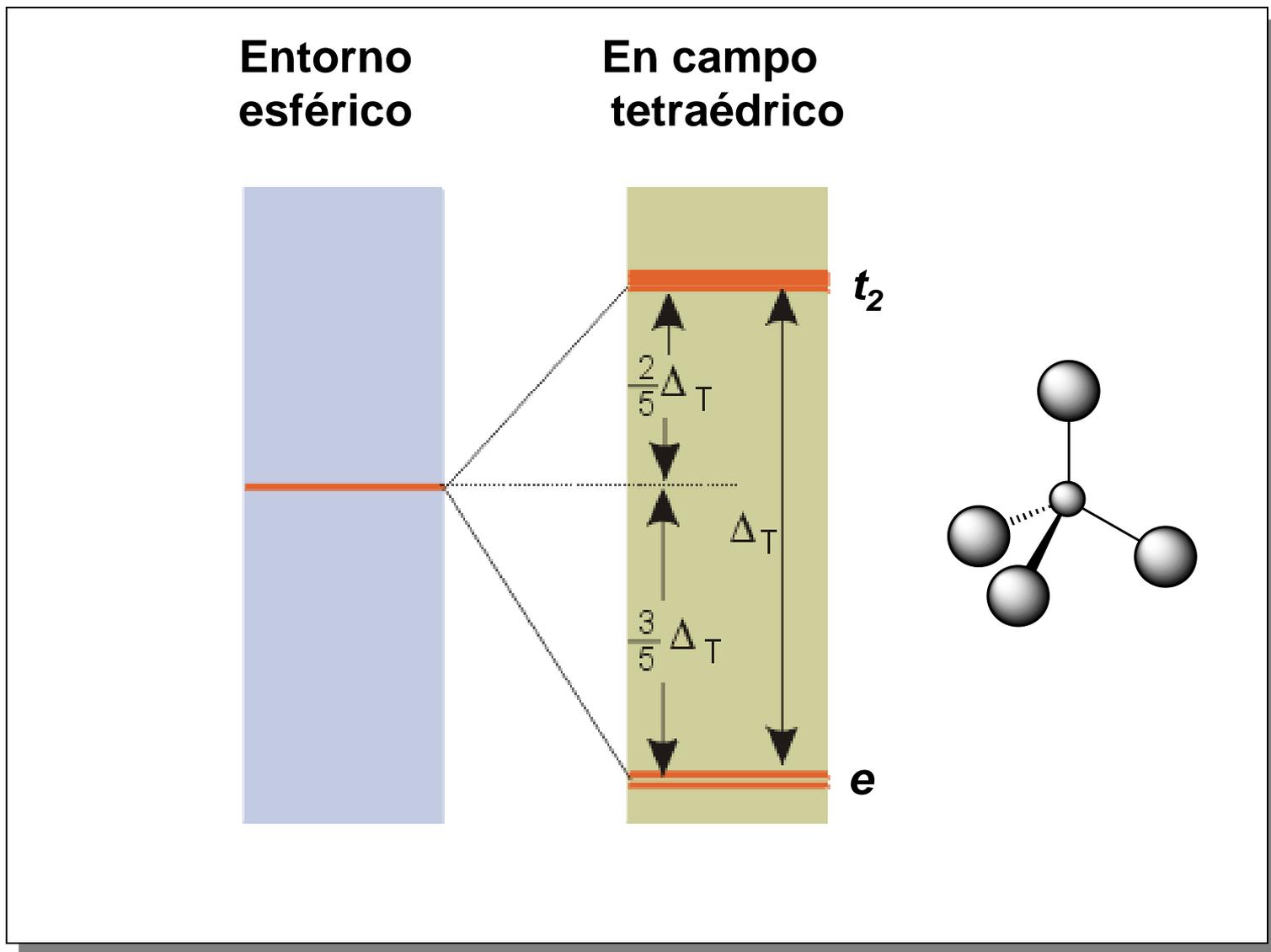
Se estabilizan
 d_{z^2}
 $d_{x^2-y^2}$

Se desestabilizan
 d_{xy}
 d_{xz}
 d_{yz}



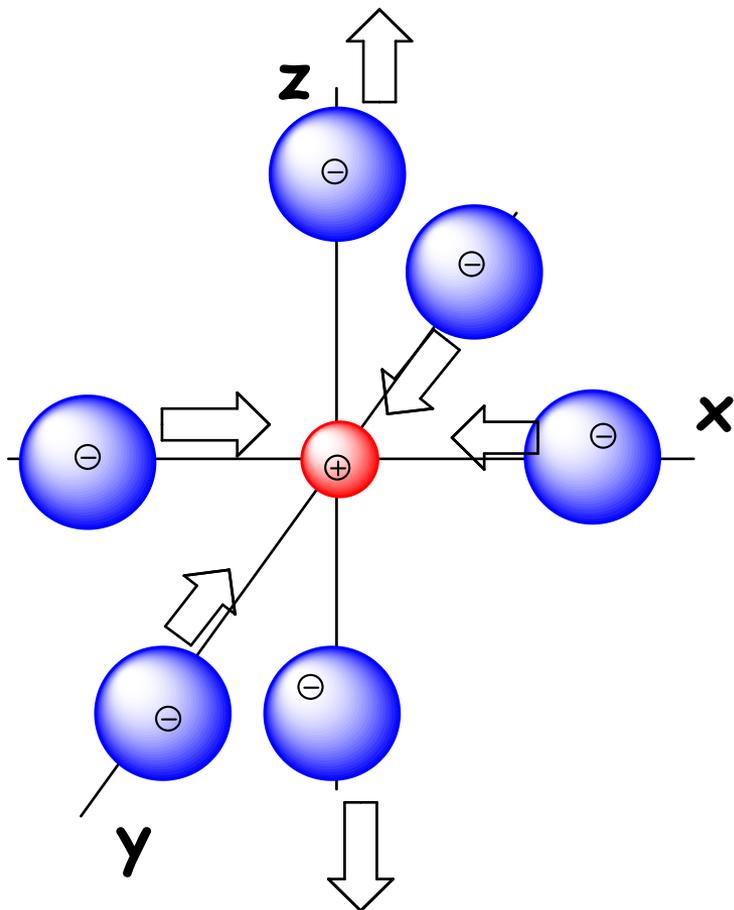


TCC: desdoblamiento tetraédrico (T_d)





TCC: desdoblamiento cuadrado (D_{4h})



Se estabilizan los orbitales que tienen componente z



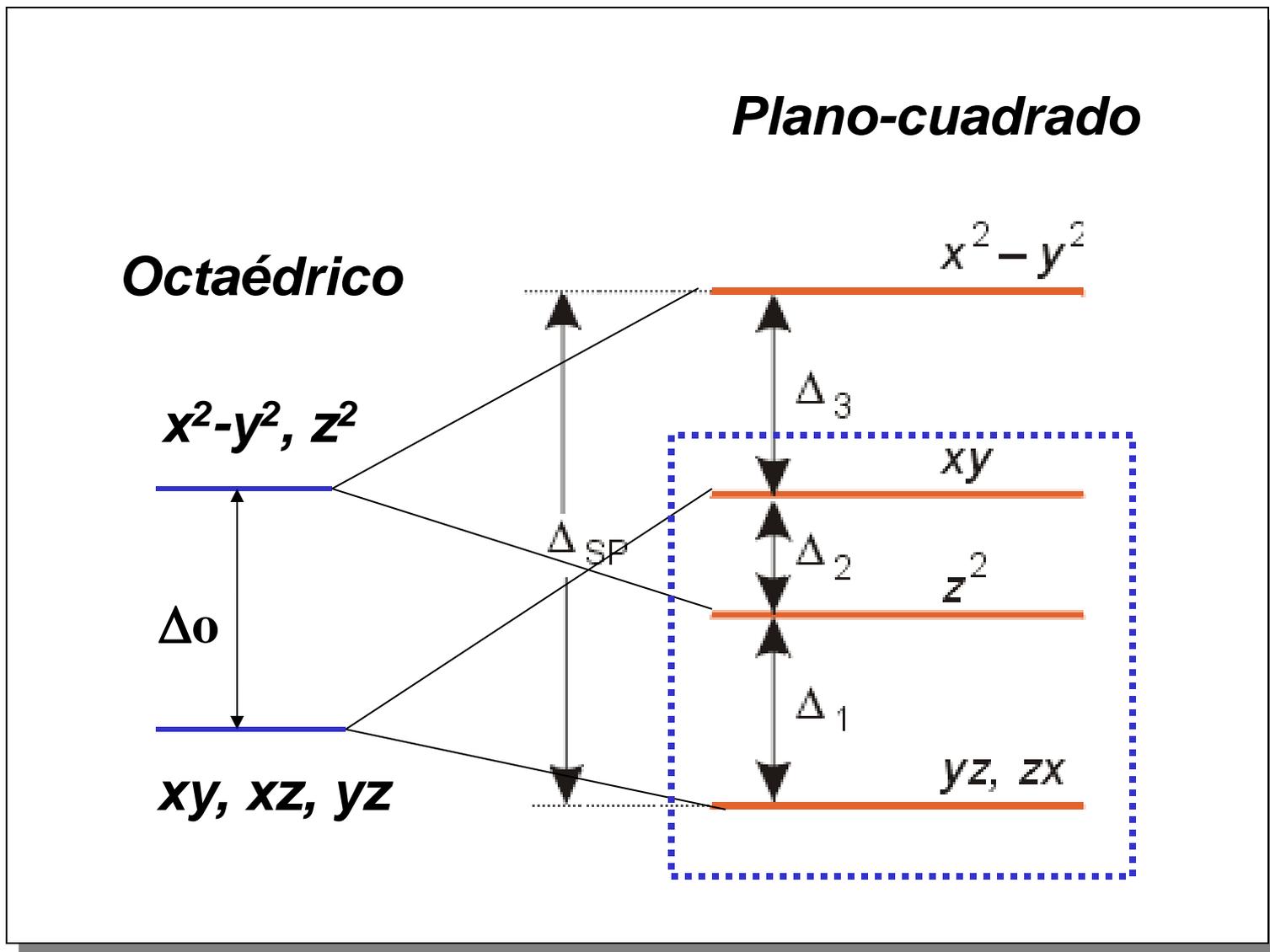
Se desestabilizan los orbitales que tienen componentes x e y



ENTORNO D_{4h} -pc



TCC: desdoblamiento cuadrado (D_{4h})





Teoría de campo cristalino

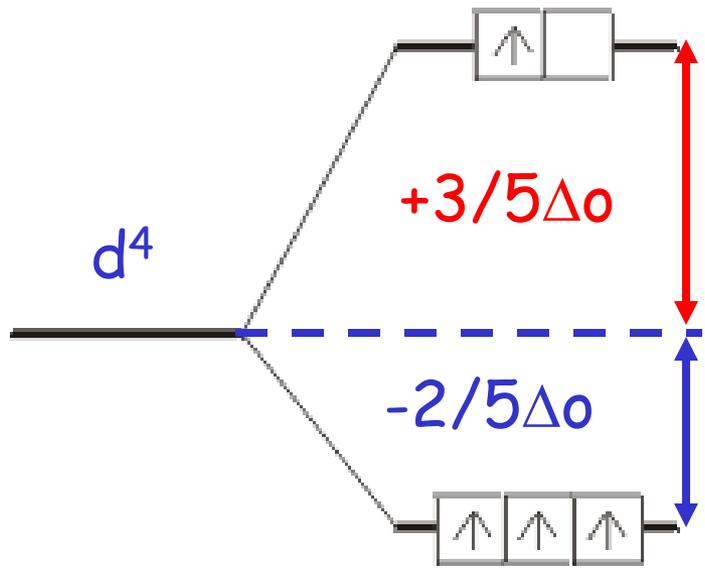
Complejos de alto y bajo espín

Si el valor de la energía de desdoblamiento Δ_o es menor que la energía de apareamiento, de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad, el resultado es un complejo de ***alto espín***.

Si el valor de energía Δ_o es mayor, se ocupan primero los niveles inferiores y luego los superiores. El resultado es un complejo de ***bajo espín***.



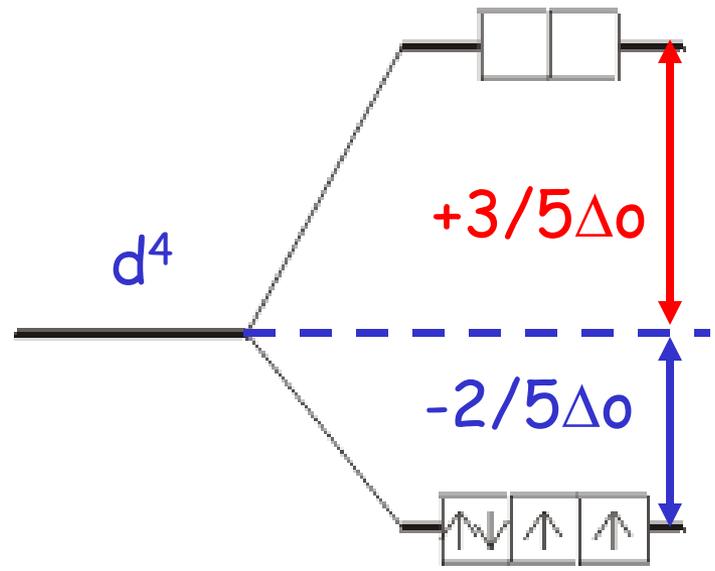
ENERGÍA DE ESTABILIZACIÓN PRODUCIDA POR EL CAMPO. Simetría: O_h



$$E_e = 3 \cdot (-2/5 \Delta_o) + 1 \cdot (3/5 \Delta_o) = -3/5 \Delta_o$$

CAMPO DÉBIL

CONFIGURACIÓN DE ALTO SPIN



$$E_e = 4 \cdot (-2/5 \Delta_o) = -8/5 \Delta_o (+ P)$$

CAMPO FUERTE

CONFIGURACIÓN DE BAJO SPIN



Teoría de campo cristalino

Complejos diamagnéticos y paramagnéticos.

Cuando el complejo presenta electrones desapareados, es paramagnético. Si no, es diamagnético. El momento magnético se calcula con la siguiente ecuación:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ MB}$$

n = número de electrones desapareados

Teoría de campo cristalino

FACTORES QUE AFECTAN AL DESDOBLAMIENTO

1. La serie a la que pertenece el metal en la tabla periódica.

Al bajar en un grupo, aumenta Δ

2. El estado de oxidación (e.o.) del metal influye cuando los ligantes son donadores.

Al aumentar el e.o., aumenta Δ .

3. Geometría del complejo.

$$\Delta_{D4h} > \Delta_{Oh} > \Delta_{Td}$$

$$\Delta_o \approx 9/4 \Delta_t$$



Teoría de campo cristalino

4. Naturaleza del ligante.

Serie espectroquímica (datos experimentales)



DONADORES σ
(DONADORES π)

DONADORES σ
(ACEPTORES π)

Δ_0 aumenta con el carácter aceptor y disminuye con el carácter donador.



COLORES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

Una de las propiedades más llamativas de los compuestos de coordinación es la gran variedad de brillantes e intensos colores que presentan.

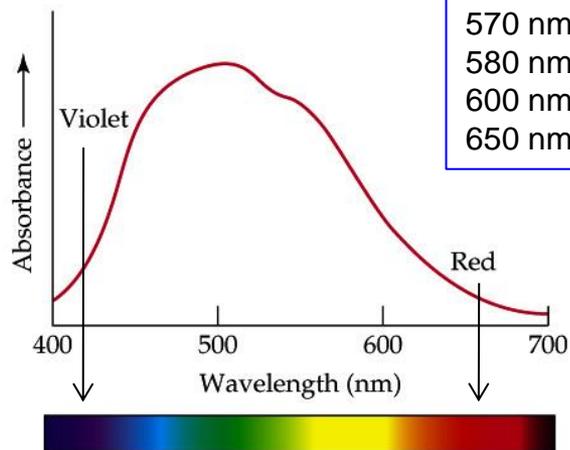
Sabemos que el color es el resultado de la absorción de una parte del espectro visible.

Las frecuencias que no se absorben se reflejan o transmiten desde el objeto hasta nuestros ojos provocando el efecto que denominamos color.

COLORES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS



(a)



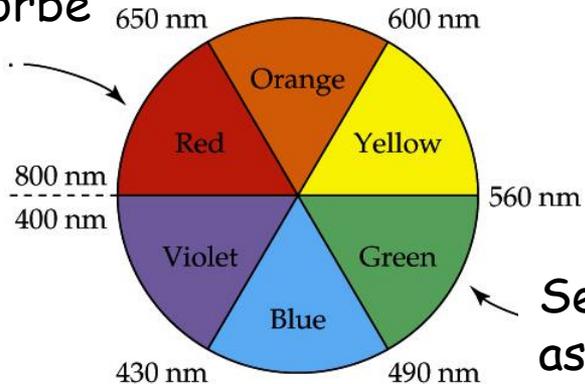
(b)

λ absorbida versus color observado:

- 400 nm Se absorbe violeta, se observa verde-amarillo (λ 560 nm)
- 450 nm Se absorbe azul, se observa amarillo (λ 600 nm)
- 490 nm Se absorbe verde-azul, se observa rojo (λ 620 nm)
- 570 nm Se absorbe verde-amarillo, se observa violeta (λ 410 nm)
- 580 nm Se absorbe amarillo, se observa azul oscuro (λ 430 nm)
- 600 nm Se absorbe naranja, se observa azul (λ 450 nm)
- 650 nm Se absorbe rojo, se observa verde (λ 520 nm)

Si

absorbe
aquí



$$E = h\nu = hc/\lambda$$



COLORES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

Un complejo ML_6 es naranja, mientras que otro con el mismo metal ML'_n es violeta.

Este complejo de color naranja refleja o transmite este color y absorbe luz visible de mayor longitud de onda (azul).



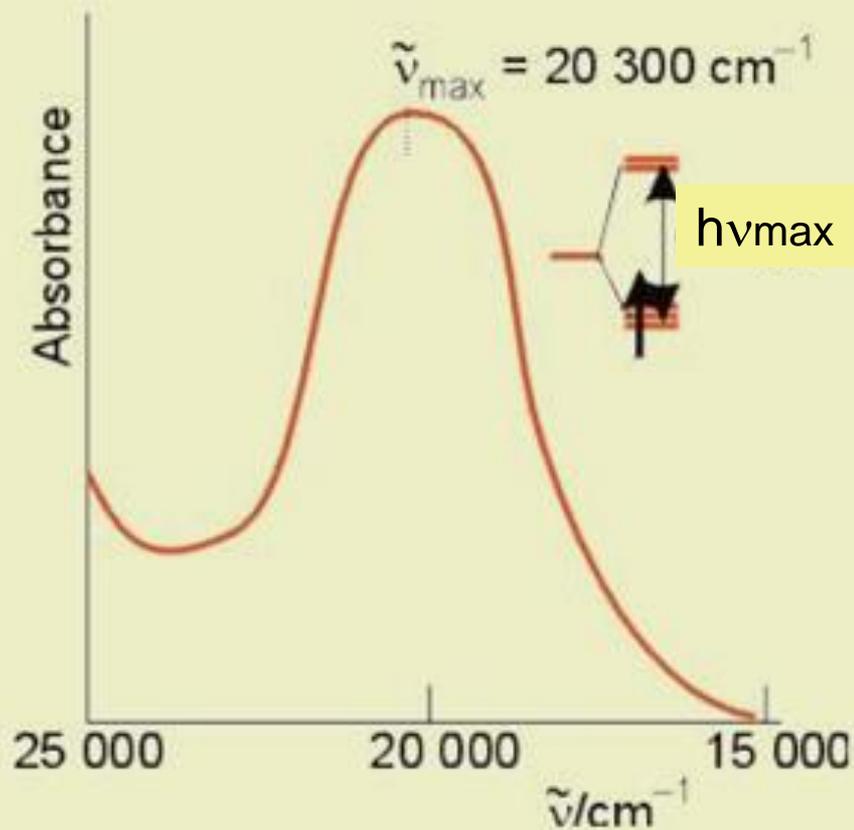


COLORES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

Por otro lado, ML'_n que es de color violeta parece absorber luz de menor energía (amarillo).



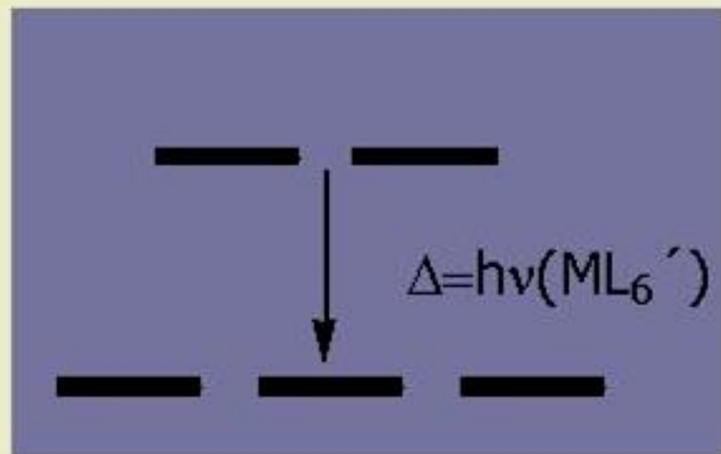
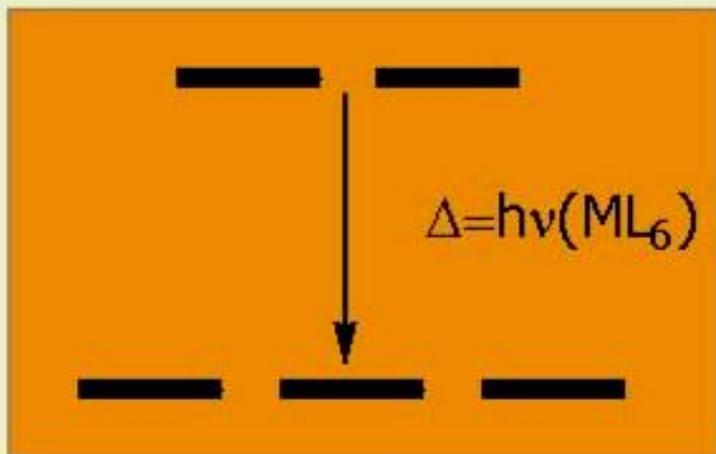
COLORES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS



La absorción de energía en los complejos produce transiciones electrónicas entre los conjuntos de orbitales d cuya diferencia de energía (Δ) puede relacionarse con la longitud de onda de la radiación absorbida.

COLORES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

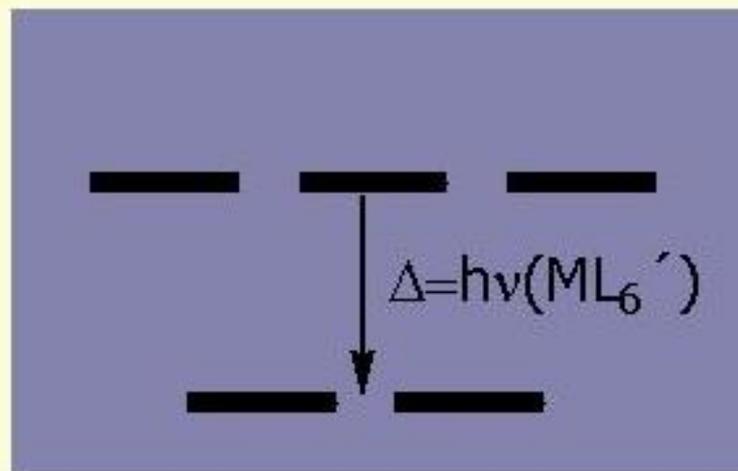
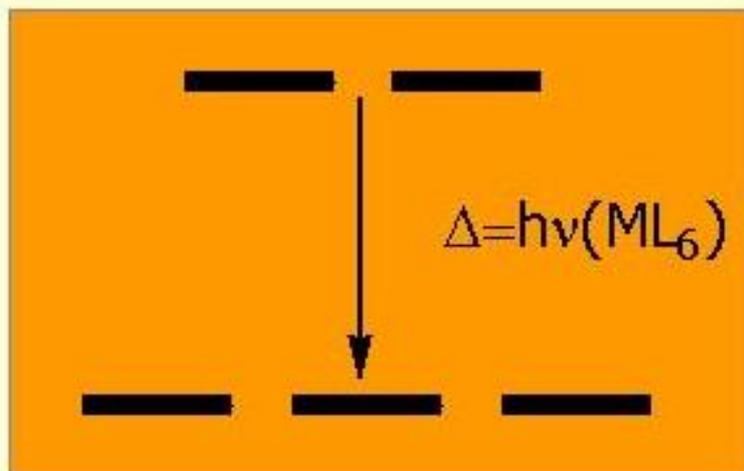
Una explicación de la diferencia de colores podría ser que L' provocase un menor desdoblamiento que L , lo que haría que ML'_6 absorbiese luz de menor frecuencia y por lo tanto también de menor energía.





COLORES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

Otra posible explicación residiría en el cambio de índice de coordinación. Si ML'_n estuviera en un campo tetraédrico (n:4) el desdoblamiento sería menor que el correspondiente a un entorno octaédrico (n:6).



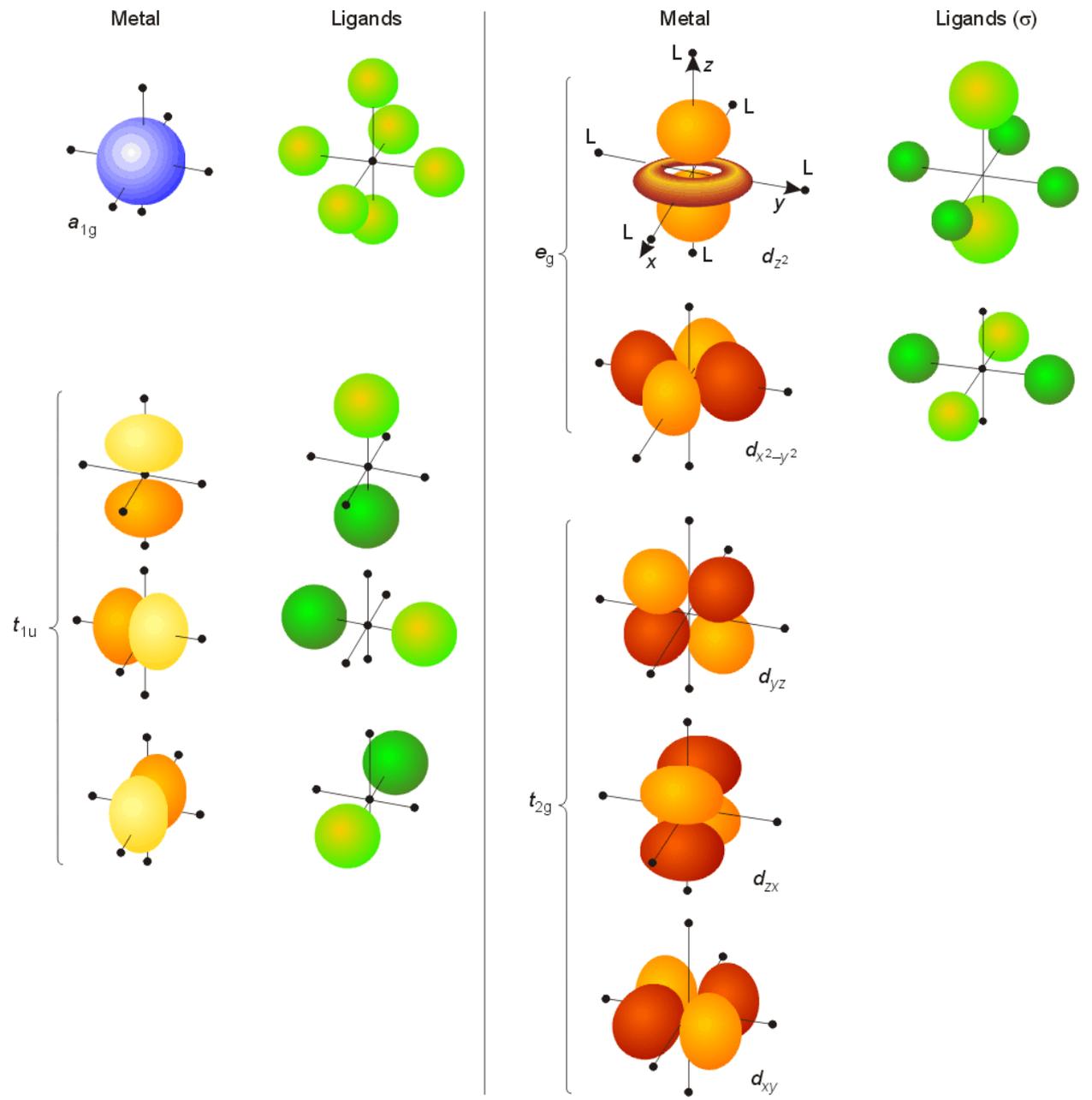


Limitaciones de la TCC

- Como los ligantes son considerados como simples cargas puntuales, la TCC no puede explicar la *serie espectroquímica*.
- Para superar esto se debe recurrir a la **Teoría del Campo Ligante** que toma en consideración la naturaleza de los orbitales de los ligantes además de los del metal.

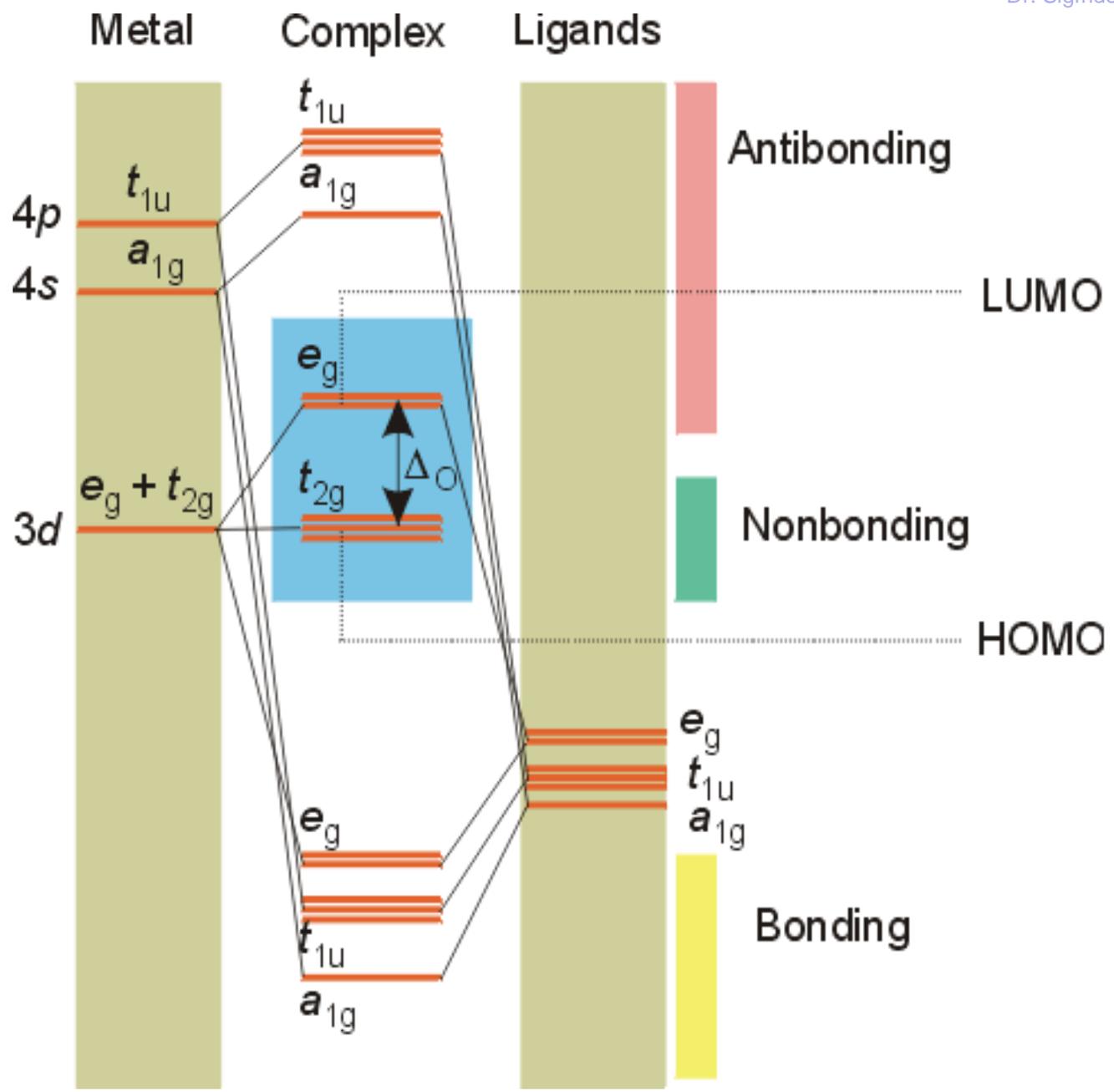


Teoría de Orbitales Moleculares (TOM)



INTERACCIÓN σ

T.O.M.





EFEECTO QUELATO

La adición de un ligante quelatante está favorecida entrópicamente:



$$\Delta S^\circ = +23 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta S^\circ = -8.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

La formación de quelatos estabiliza los complejos. Especialmente favorables los ciclos de 5 y 6 elementos.

¿Recuerdan su práctica?



EFEECTO QUELATO

La eliminación de ligante quelatante también está limitada cinéticamente:

