



# ***QUÍMICA DE COORDINACIÓN***

***Martha E. Sosa Torres***

***mest@unam.mx***

# *¿Qué es un compuesto de coordinación?*

Es un compuesto formado por un **ácido** de Lewis y una **base** de Lewis:



Un **ácido** de Lewis es cualquier **metal** y una **base** de Lewis es un **ligante**, un donador de un par electrónico.

PERÍODO	GRUPO																	18	
	1	2												13	14	15	16	17	2
1	1 <b>H</b> HIDRÓGENO																	2 <b>He</b> HELIO	
2	3 <b>Li</b> LITIO	4 <b>Be</b> BERILIO											5 <b>B</b> BORO	6 <b>C</b> CARBONO	7 <b>N</b> NITRÓGENO	8 <b>O</b> OXÍGENO	9 <b>F</b> FLÚOR	10 <b>Ne</b> NEÓN	
3	11 <b>Na</b> SODIO	12 <b>Mg</b> MAGNESIO											13 <b>Al</b> ALUMINIO	14 <b>Si</b> SILICIO	15 <b>P</b> FÓSFORO	16 <b>S</b> AZUFRE	17 <b>Cl</b> CLORO	18 <b>Ar</b> ARGÓN	
4	19 <b>K</b> POTASIO	20 <b>Ca</b> CALCIO	21 <b>Sc</b> ESCANDIO	22 <b>Ti</b> TITANIO	23 <b>V</b> VANADIO	24 <b>Cr</b> CROMO	25 <b>Mn</b> MANGANESO	26 <b>Fe</b> HIERRO	27 <b>Co</b> COBALTO	28 <b>Ni</b> NIQUEL	29 <b>Cu</b> COBRE	30 <b>Zn</b> ZINC	31 <b>Ga</b> GALIO	32 <b>Ge</b> GERMANIO	33 <b>As</b> ARSÉNICO	34 <b>Se</b> SELENIO	35 <b>Br</b> BROMO	36 <b>Kr</b> CRIPCIÓN	
5	37 <b>Rb</b> RUBIDIO	38 <b>Sr</b> ESTRONCIO	39 <b>Y</b> ITRIO	40 <b>Zr</b> ZIRCONIO	41 <b>Nb</b> NIÓBIO	42 <b>Mo</b> MOLIBDENO	43 <b>Tc</b> TECNOCIO	44 <b>Ru</b> RUTENIO	45 <b>Rh</b> RODIO	46 <b>Pd</b> PALADIO	47 <b>Ag</b> PLATA	48 <b>Cd</b> CADMIO	49 <b>In</b> INDIO	50 <b>Sn</b> ESTAÑO	51 <b>Sb</b> ANTIMONIO	52 <b>Te</b> TELURO	53 <b>I</b> YODO	54 <b>Xe</b> XENÓN	
6	55 <b>Cs</b> CESIO	56 <b>Ba</b> BARIO	57 <b>La</b> LANTANO	72 <b>Hf</b> HAFNIO	73 <b>Ta</b> TANTALO	74 <b>W</b> WOLFRAMIO	75 <b>Re</b> RENIÓ	76 <b>Os</b> OSMIO	77 <b>Ir</b> IRIDIO	78 <b>Pt</b> PLATINO	79 <b>Au</b> ORO	80 <b>Hg</b> MERCURIO	81 <b>Tl</b> TALIO	82 <b>Pb</b> PLOMO	83 <b>Bi</b> BISMUTO	84 <b>Po</b> POLONIO	85 <b>At</b> ASTATO	86 <b>Rn</b> RADÓN	
7	87 <b>Fr</b> FRANCIO	88 <b>Ra</b> RADIO	89 <b>Ac</b> ACTINIO	104 <b>Rf</b> RUFONIO	105 <b>Db</b> DUBNIO	106 <b>Sg</b> SUBORCIO	107 <b>Bh</b> BOHNIO	108 <b>Hs</b> HASSIO	109 <b>Mt</b> METELIO	110 <b>Uun</b> UNUNIO	111 <b>Uuu</b> UNUNUNIO	112 <b>Uub</b> UNUNBIO		114 <b>Uuq</b> UNUNQUIO		116 <b>Uuh</b> UNUNHELIO		118 <b>Uuo</b> UNUNOCTO	

NÚMERO ATÓMICO — 26

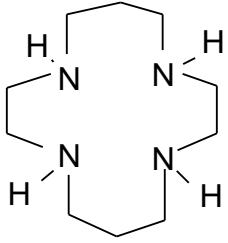
**Fe** — SÍMBOLO

HIERRO — NOMBRE DEL ELEMENTO



LANTÁNIDOS	6	58 <b>Ce</b> CERIO	59 <b>Pr</b> PRASODIMIO	60 <b>Nd</b> NEODIMIO	61 <b>Pm</b> PROMETIO	62 <b>Sm</b> SAMARIO	63 <b>Eu</b> EUROPIO	64 <b>Gd</b> GADOLINIO	65 <b>Tb</b> TERBIO	66 <b>Dy</b> DISPROSIO	67 <b>Ho</b> HOLMIO	68 <b>Er</b> ERBIO	69 <b>Tm</b> TULIO	70 <b>Yb</b> YTERBIO	71 <b>Lu</b> LUTECIO
ACTÍNIDOS	7	90 <b>Th</b> TORIO	91 <b>Pa</b> PROTACTINIO	92 <b>U</b> URANIO	93 <b>Np</b> NEPTUNIO	94 <b>Pu</b> PLUTONIO	95 <b>Am</b> AMERICIO	96 <b>Cm</b> CURIO	97 <b>Bk</b> BERKELIO	98 <b>Cf</b> CALIFORNIO	99 <b>Es</b> EINSTEINIO	100 <b>Fm</b> FERMIÓ	101 <b>Md</b> MENDELÉVIO	102 <b>Np</b> NOBELIO	103 <b>Lr</b> LAURENCIO

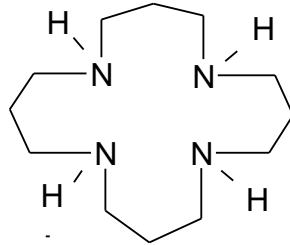
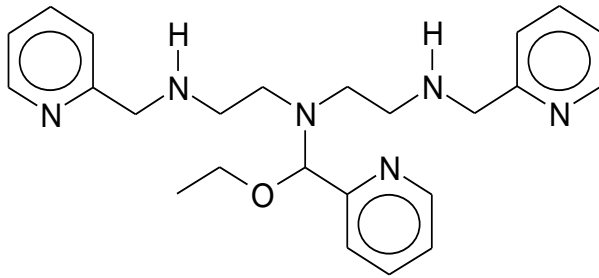
# Tipos de ligantes



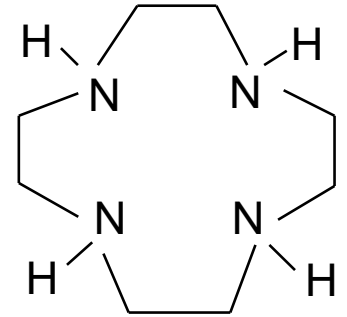
$O_2$

CO

$N_2$

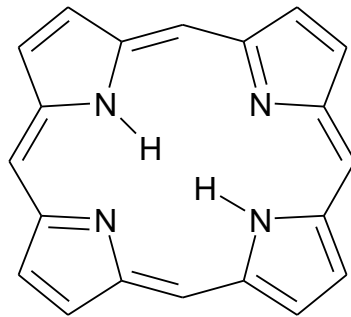


$NH_3$

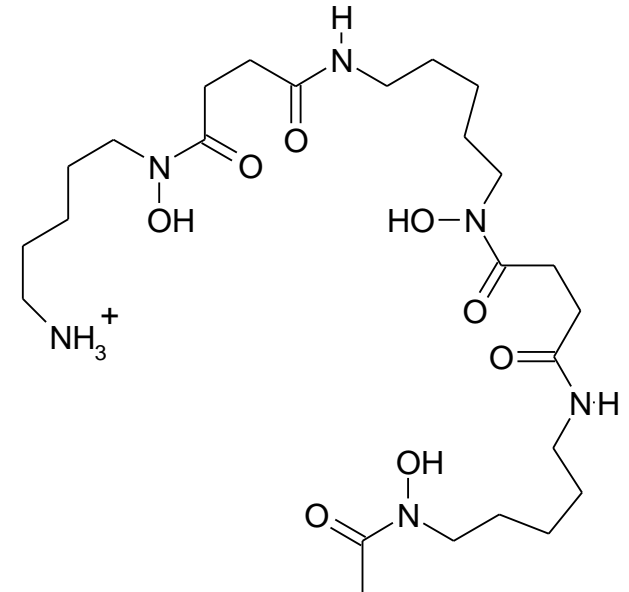


$Cl^-$

$CN^-$

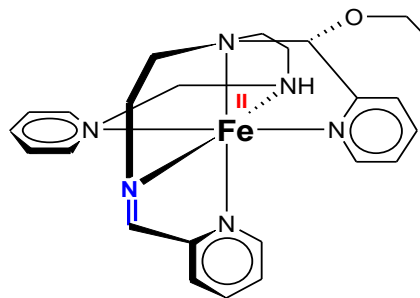
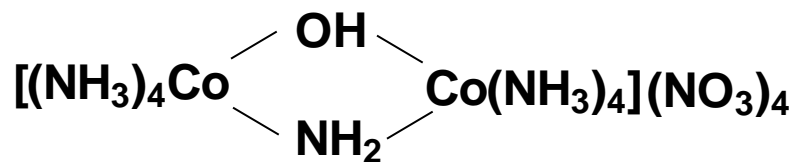
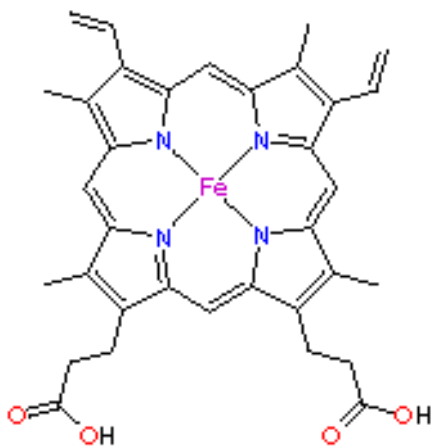
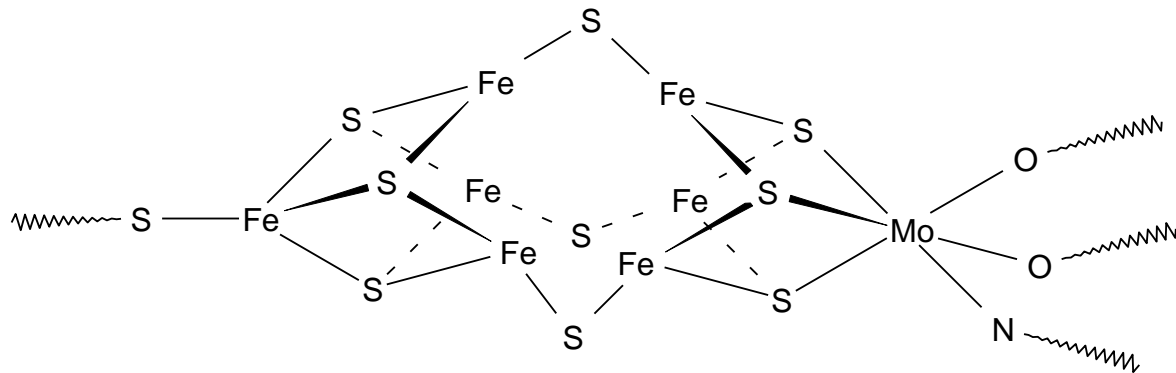
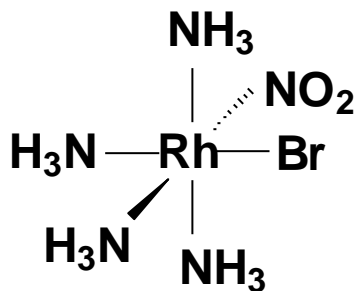


$NO\bullet$



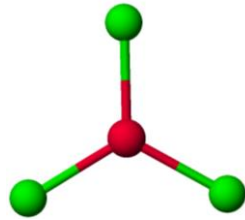
Bases of Lewis

# Compuestos de coordinación

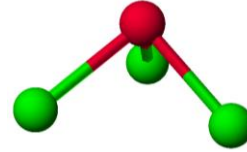


# Geometrías de coordinación más comunes

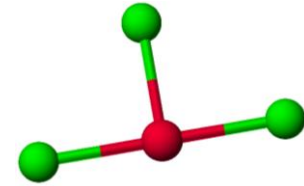
3



Trigonal

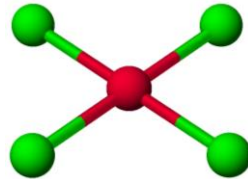


Trigonal piramidal

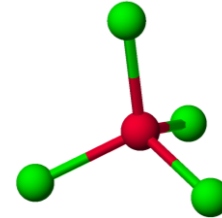


Forma-T

4

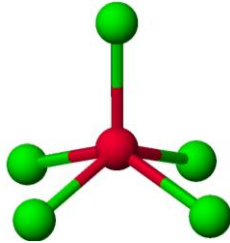


Plana cuadrada

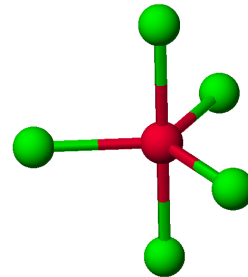


Tetraédrica

5

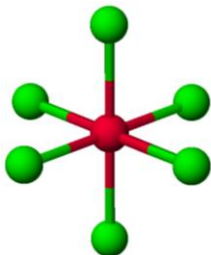


Pirámide cuadrada



Bipirámide trigonal

6

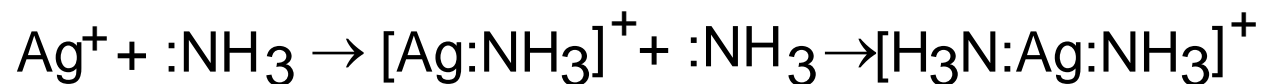


Octahédrica

**G. N. Lewis**, profesor de química de la Universidad de California en Berkeley, postuló en 1916 que el enlace entre dos átomos A y B surge de la compartición de un par de electrones, y que cada átomo aporta un electrón del enlace.



Sin embargo, en la molécula de amoníaco,  $\text{:NH}_3$  el átomo de nitrógeno posee un par de electrones libre que puede utilizar para enlazarse con otro átomo, ion o molécula. El enlace formado se conoce como **Enlace Covalente Coordinado**.



Reacción entre un ácido y una base de Lewis

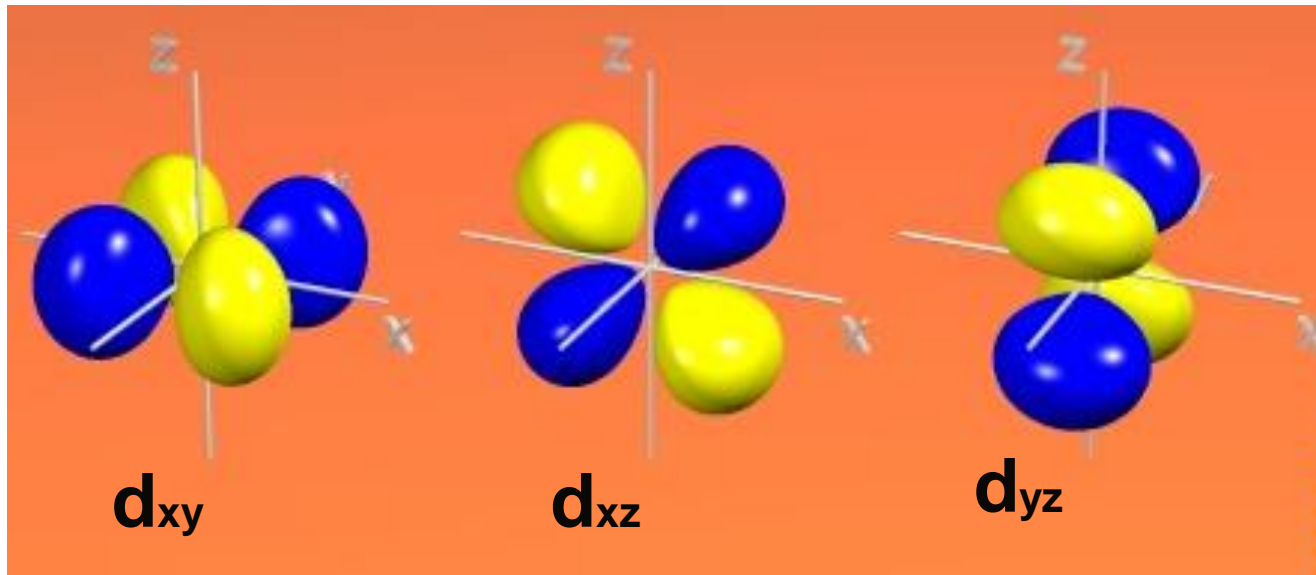
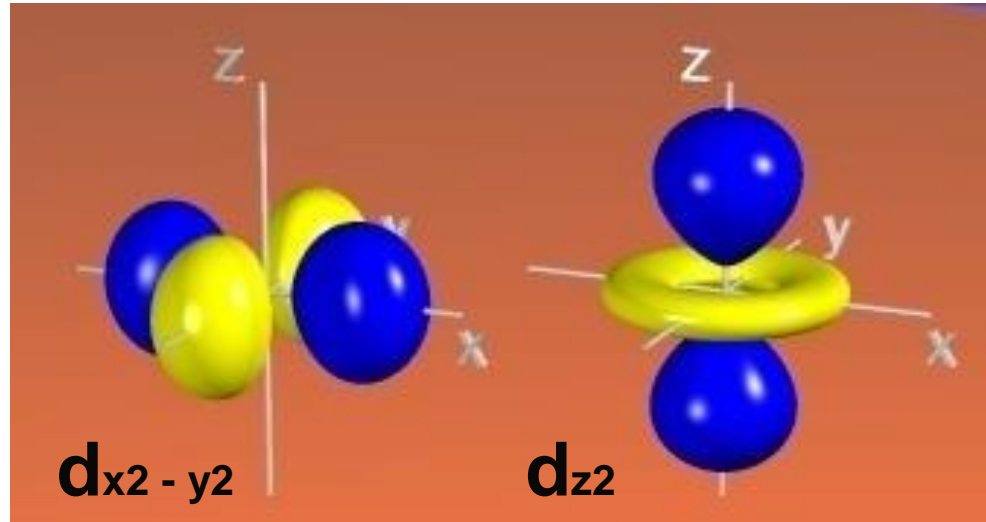


# ***Química de coordinación***

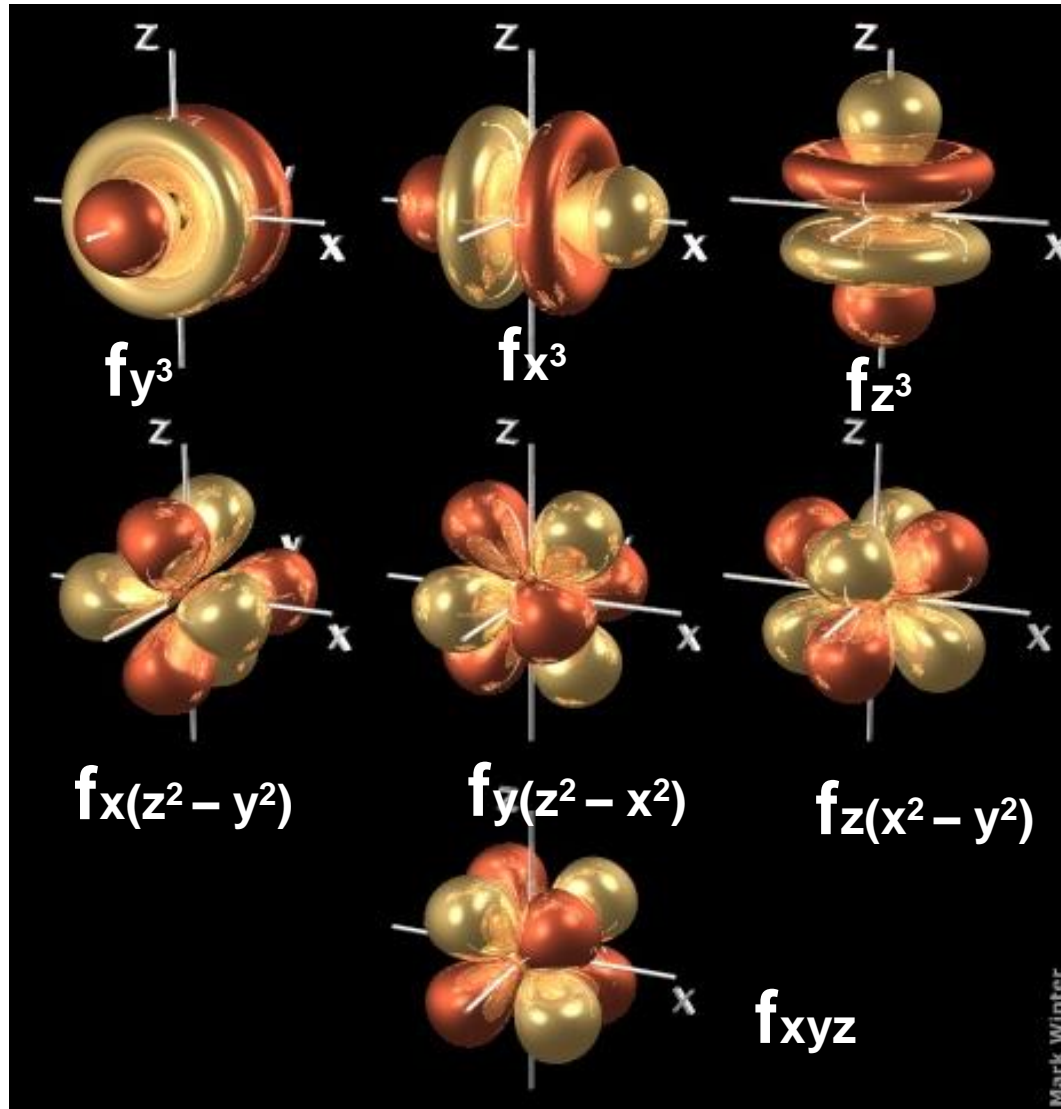
Puede ser explicada por diferentes teorías:

- ***a) Teoría de Unión Valencia***
- ***b) Teoría del Campo Cristalino***
- ***c) Teoría del Orbital Molecular***

# Orbitales *d*



# Orbitales $f$



## Contribución sólo espín

$$\mu = g[S(S+1)]^{1/2}$$

$$g \cong 2$$

$g$  es la constante giromagnética del electrón

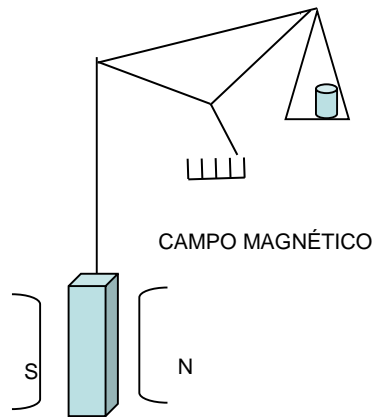
$\mu$  se expresa en magnetones de Bohr, MB

$$1\text{MB} = eh/4\pi m$$

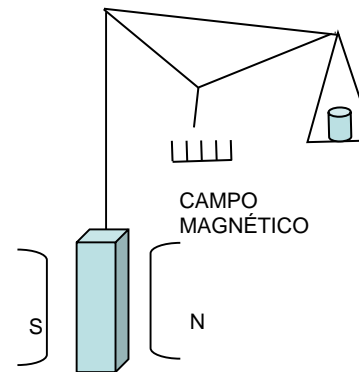
# Momentos magnéticos calculados para un número diferente de electrones desapareados

<i>Número de electrones desapareados</i>	<i>Momento magnético calculado (M.B.)</i>
<b>1</b>	<b>1.73</b>
<b>2</b>	<b>2.83</b>
<b>3</b>	<b>3.87</b>
<b>4</b>	<b>4.90</b>
<b>5</b>	<b>5.92</b>

# Susceptibilidad magnética de sustancias paramagnéticas y diamagnéticas



La sustancia **paramagnética** será **atraída** dentro del campo y parecerá que **pesa mas**. La susceptibilidad magnética será **positiva**.



La sustancia **diamagnética** será **repelida** dentro del campo y parecerá que **pesa menos**. La susceptibilidad magnética será **negativa**.

## **Momento magnético obtenido con la susceptibilidad experimental:**

$$\mu = 2.84(\chi_M T)^{1/2}$$

$\chi_M$  = susceptibilidad magnética molar,  
corregida por contribuciones diamagnéticas

T = temperatura absoluta

$\mu$  = se expresa en magnetones de Bohr M.B.

## Momentos magnéticos calculados y observados para algunos compuestos de coordinación

<i>Ion</i>	<i>Número de electrones desapareados</i>	<i>Momento magnético calculado (M.B.)</i>	<i>Momento magnético observado (M.B)</i>
<b>V<sup>4+</sup></b>	<b>1</b>	<b>1.73</b>	<b>1.7-1.8</b>
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>1</b>	<b>1.73</b>	<b>1.7-2.2</b>
<b>V<sup>3+</sup></b>	<b>2</b>	<b>2.83</b>	<b>2.6-2.8</b>
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>2</b>	<b>2.83</b>	<b>2.8-4.0</b>
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	<b>3</b>	<b>3.87</b>	<b>≈ 3.8</b>
<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>3</b>	<b>3.87</b>	<b>4.1-5.2</b>
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>4</b>	<b>4.9</b>	<b>5.1-5.5</b>
<b>Co<sup>3+</sup></b>	<b>4</b>	<b>4.90</b>	<b>≈ 5.4</b>
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>5</b>	<b>5.92</b>	<b>≈ 5.9</b>
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>5</b>	<b>5.92</b>	<b>≈ 5.9</b>



## Contribución sólo espín

$$\mu = g[S(S+1)]^{1/2}$$

## Contribución espín-órbita

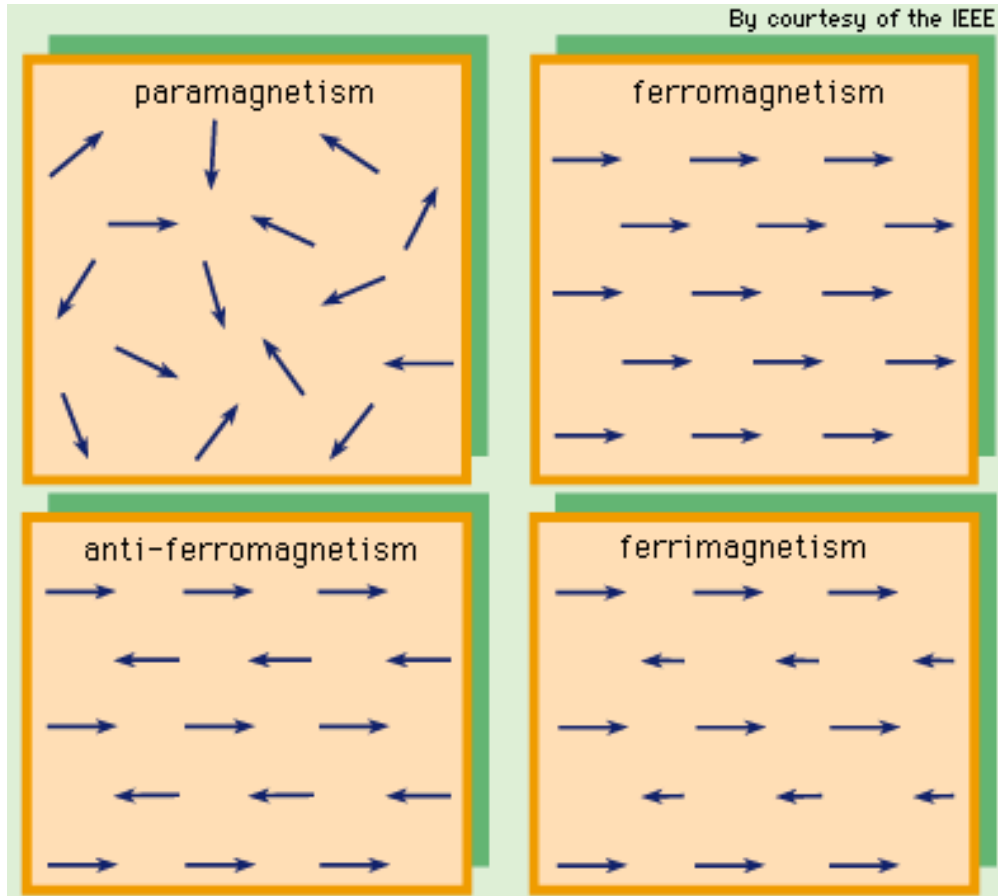
$$\mu = g[S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$$

## Contribución órbita-órbita

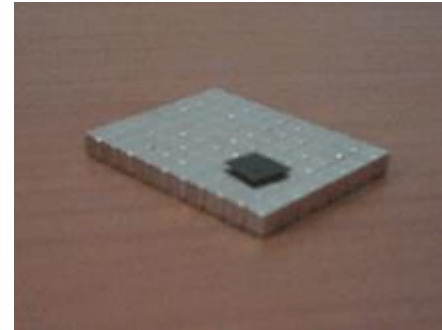
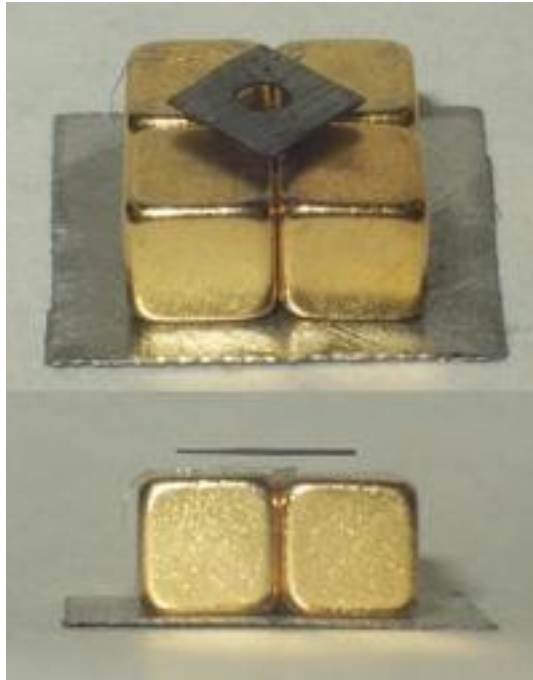
$$\mu = g[J(J+1)]^{1/2}$$

# ***Propiedades Magnéticas***

- Arreglos de los dipolos magnéticos -



- **diamagnetismo** es la propiedad de los materiales que consiste en ser repelidos por los imanes o campos magnéticos externos-



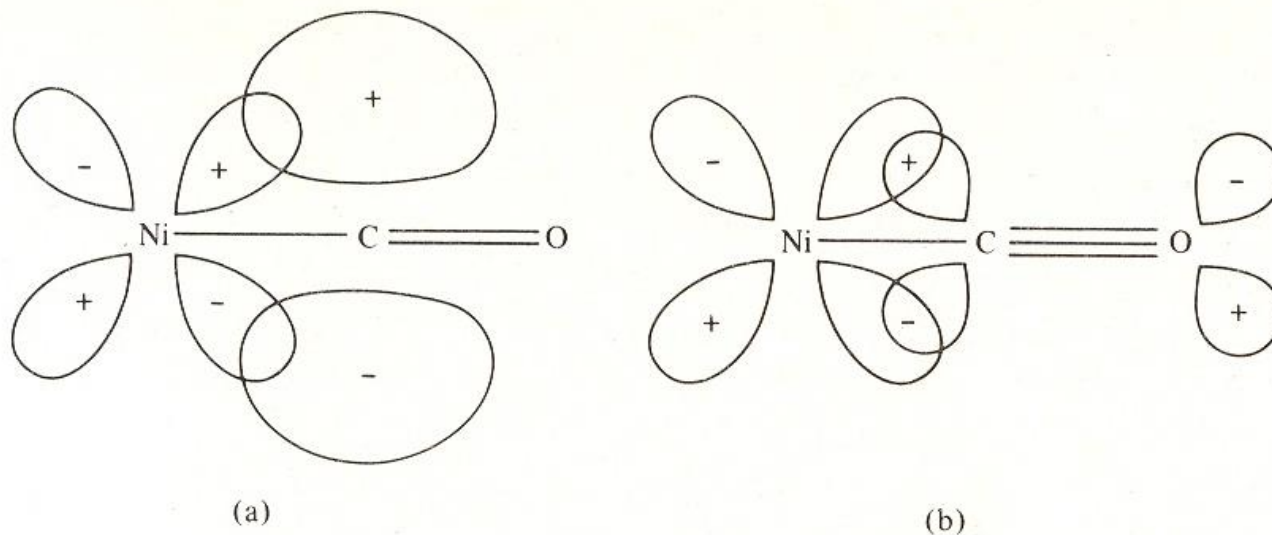
Grafito diamagnético levitando sobre un imán permanente de neodimio

## PRINCIPIO DE ELECTRONEUTRALIDAD Y RETRODONACION

Un compuesto de coordinación es más estable cuando el metal está unido a ligantes electronegativos, así, el metal alcanza condición de neutralidad.

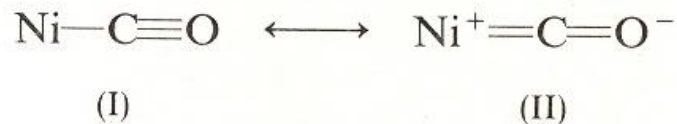
Los ligantes muy electronegativos como el **fluoruro estabilizan altos estados de oxidación** del ion central.

Los compuestos de coordinación con ligantes **carbonilo o nitrosilo, estabilizan bajos estados de oxidación**. Los electrones donados por los ligantes en los enlaces  $\sigma$  al átomo metálico, aumentan la densidad electrónica alrededor del metal. Pauling sugirió que el metal podía devolver al ligante, densidad electrónica a través de un enlace  $\pi$  y así el compuesto se estabilizaría. Esta donación del metal al ligante se le conoce como **retrodonación**.



**Fig. 9.1** Effect of metal  $\rightarrow$  ligand  $\pi$  bonding on increasing the bond order of the Ni—C bond and decreasing the bond order of the C—O bond. (a) VB viewpoint:  $\pi$  bond between  $d$  orbital on Ni atom and  $p$  orbital on C atom. (b) MO viewpoint:  $\pi$  bond between  $d$  orbital on Ni atom and antibonding orbital ( $\pi^*$ ) on the carbonyl group.

double bond resonance:



# Frecuencias en el i.r. de compuestos organometálicos en la región de los carbonilos

**Compuesto**                      **Frecuencia**  
**( $cm^{-1}$ )**



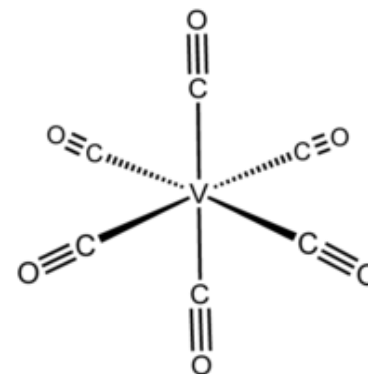
**2090**



**2000**



**1860**



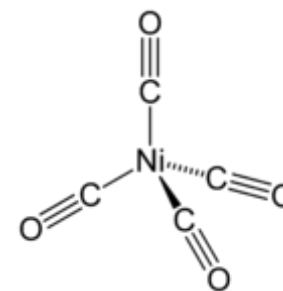
**2060**



**1890**



**1790**

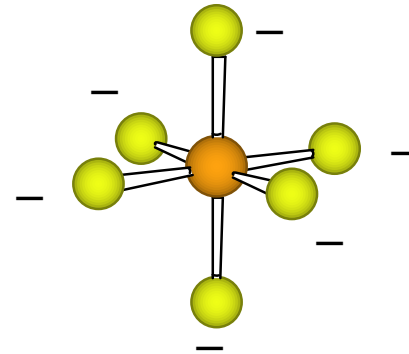


# **Teoría de Campo Cristalino**

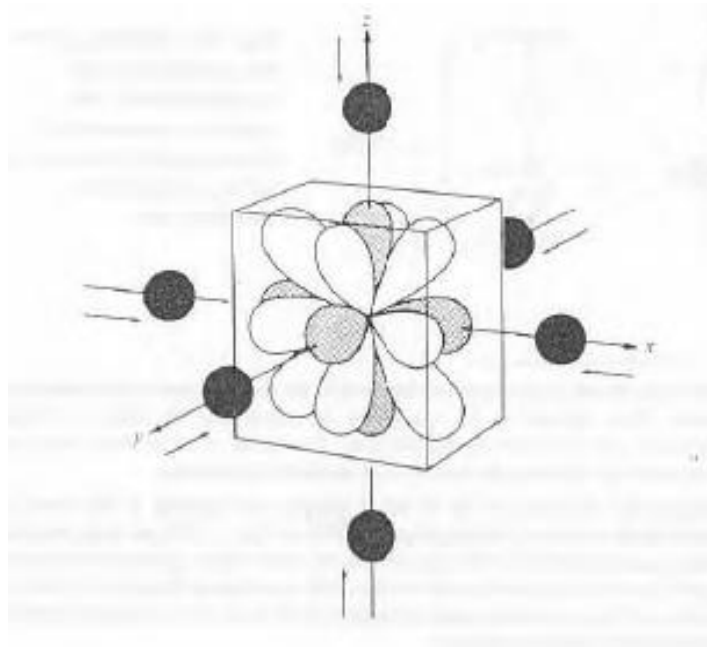
*Bethe (1929) interacciones electrostáticas puntuales*

*y Van Vleck (1935) cierta covalencia*

**Teoría de Campo Ligante**



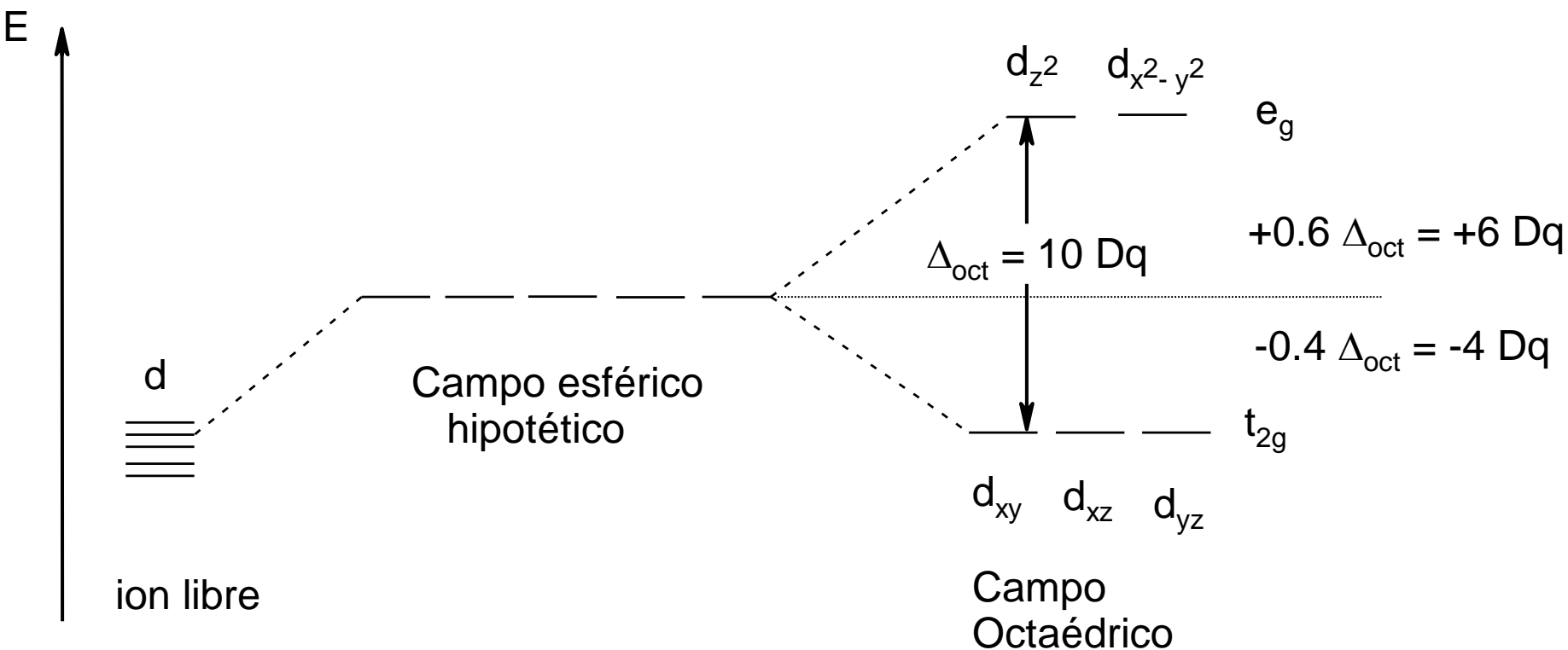
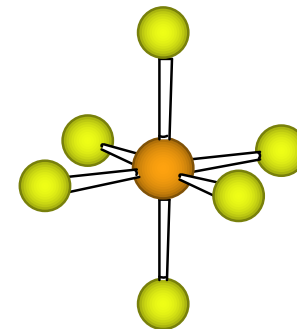
## *Campo cristalino en una simetría octaédrica*



Conjunto de orbitales d en un campo cristalino octaédrico producido por seis ligantes. Los orbitales  $e_g$  están sombreados mientras que los  $t_{2g}$  se encuentran sin sombrear.



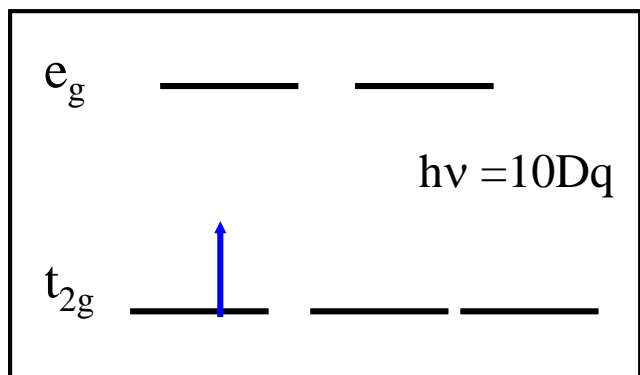
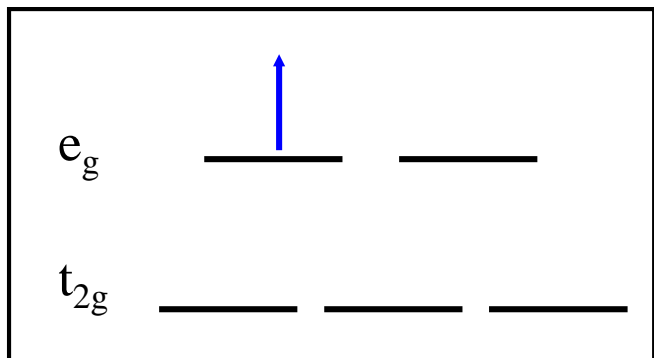
# Teoría de Campo Cristalino



# Explicación del color en términos de la TCC

Mediciones ópticas del  $10Dq \equiv \Delta_{Oct}$  Transiciones electrónicas

Estado excitado



Estado basal

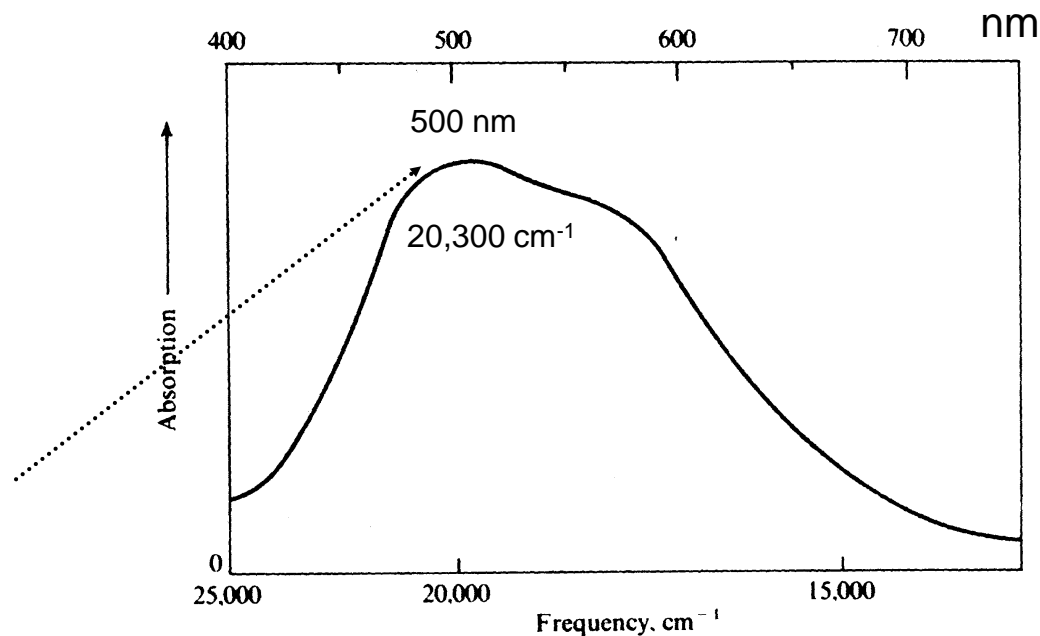


$$E = h\nu$$

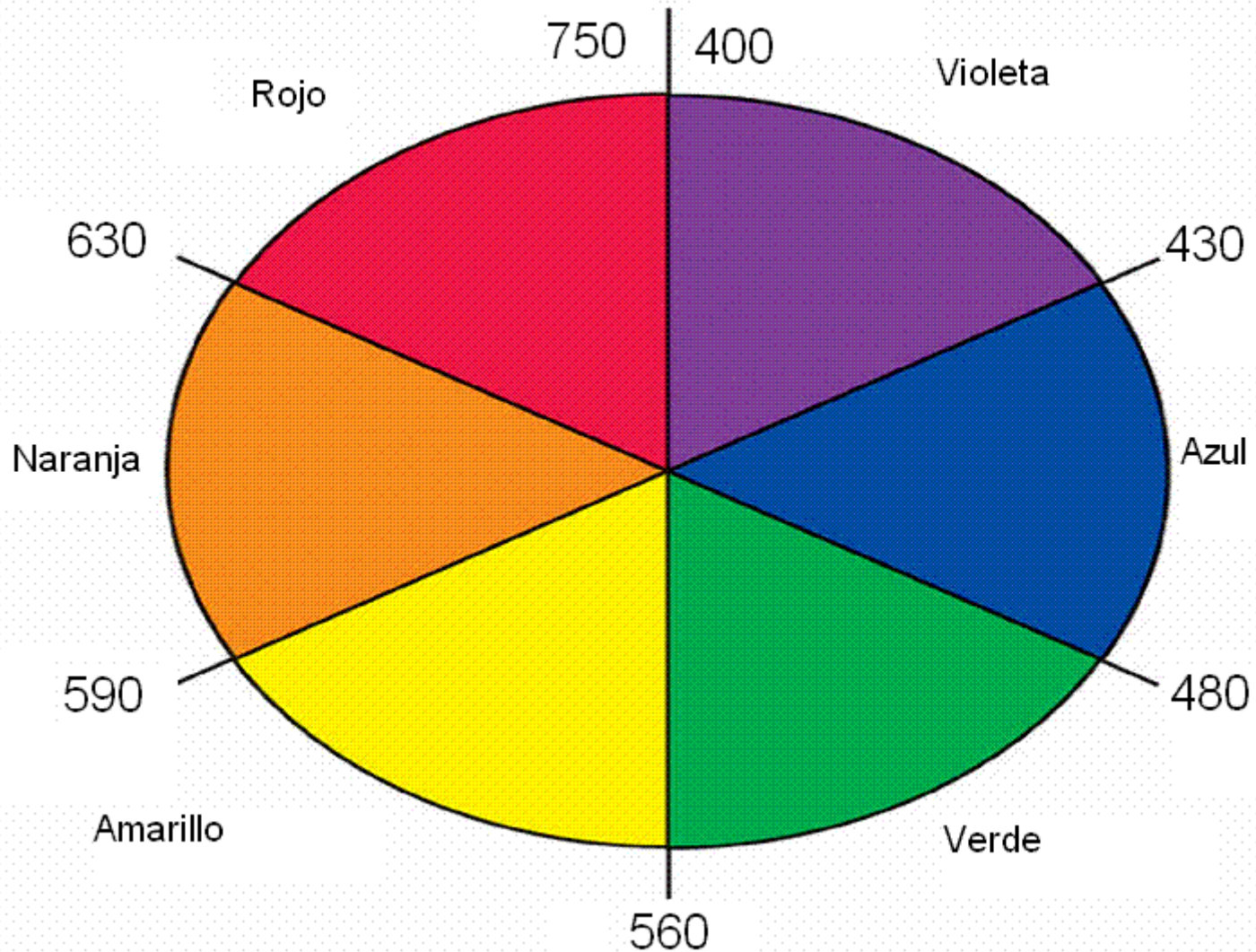
$$c = \lambda\nu$$

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$d^1$



# Círculo cromático



## ENERGÍA DE ESTABILIZACIÓN DEL CAMPO CRISTALINO (EECC)

La diferencia entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  se define como  $10Dq$ , y es la energía de los orbitales con respecto al baricentro de los orbitales  $d$  sin perturbar.

En el caso  $d^1$  que se discutió la **energía de estabilización del campo cristalino (ESCC) es  $-4Dq$ .**

El acomodo de los electrones sigue la regla de Hund, es decir, permanecen desapareados en orbitales degenerados.

El concepto **Multiplicidad** originalmente se derivó del número de líneas observadas en un espectro.

Esta relacionada al **número de electrones desapareados** y está dada por la expresión:

$$2S+1$$

Si  $S = 0$ , la multiplicidad es **1** y se dice que es un estado **singulete**

Si  $S = \frac{1}{2}$ , la multiplicidad es **2** y se dice que el estado es un **doblete**

Si  $S = 1$ , la multiplicidad es **3** y se dice que es un estado **triplete**.

***La regla de la máxima multiplicidad de Hund*** establece que el estado basal de un átomo será aquél con mayor multiplicidad, o sea con el mayor valor de  $S$ .

Energía de Estabilización de Campo Cristalino (EECC) para complejos octaédricos: **Campo débil o espín alto.**

Número de electrones en orbitales d	Configuración	Electrones desapareados	EECC
1	$t_{2g}^1$	1	$-4Dq$
2	$t_{2g}^2$	2	$-8Dq$
3	$t_{2g}^3$	3	$-12Dq$
4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6Dq$
5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0Dq$
6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4Dq + P$
7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8Dq + 2P$
8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$
9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$
10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq$

Energía de Estabilización de Campo Cristalino (EECC) para complejos octaédricos: **Campo fuerte o espín bajo.**

Número de electrones en orbitales d	Configuración	Electrones desapareados	EECC
1	$t_{2g}^1$	1	$-4Dq$
2	$t_{2g}^2$	2	$-8Dq$
3	$t_{2g}^3$	3	$-12Dq$
4	$t_{2g}^4$	2	$-16Dq + P$
5	$t_{2g}^5$	1	$-20Dq + 2P$
6	$t_{2g}^6$	0	$-24Dq + 3P$
7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18Dq + 3P$
8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$
9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$
10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0 + 5P$

Cuando se llega a la configuración  $d^4$ , hay dos posibilidades que el electrón entre en  $t_{2g}$  o en  $e_g$ :

-Si entra en  $e_g$ , el desdoblamiento en energía es menor que la energía de apareamiento: **CAMPO DÉBIL O ALTO ESPIN.**

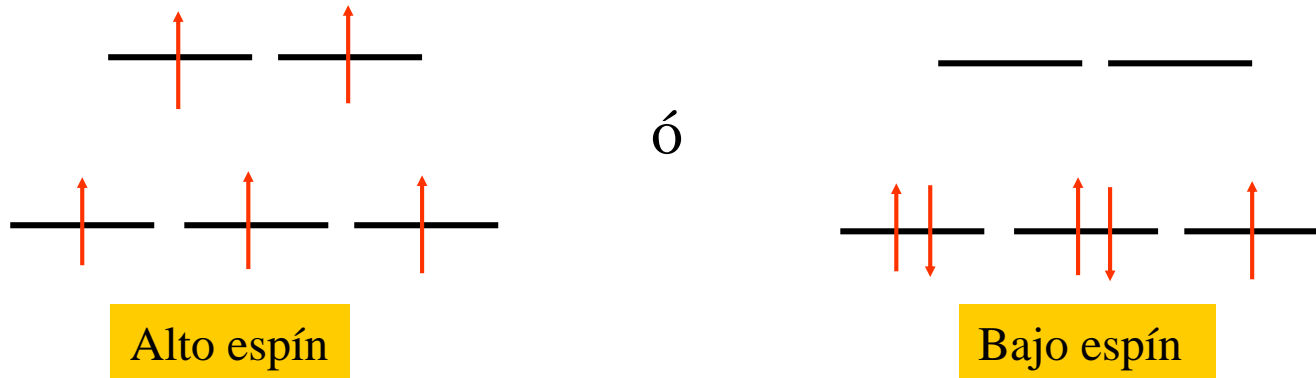
$$EECC = (3 \times -4Dq) + (1 \times +6Dq) = -6Dq$$

-Si entra en  $t_{2g}$ , el desdoblamiento del campo es mayor que la energía de apareamiento: **CAMPO FUERTE O BAJO ESPIN.**

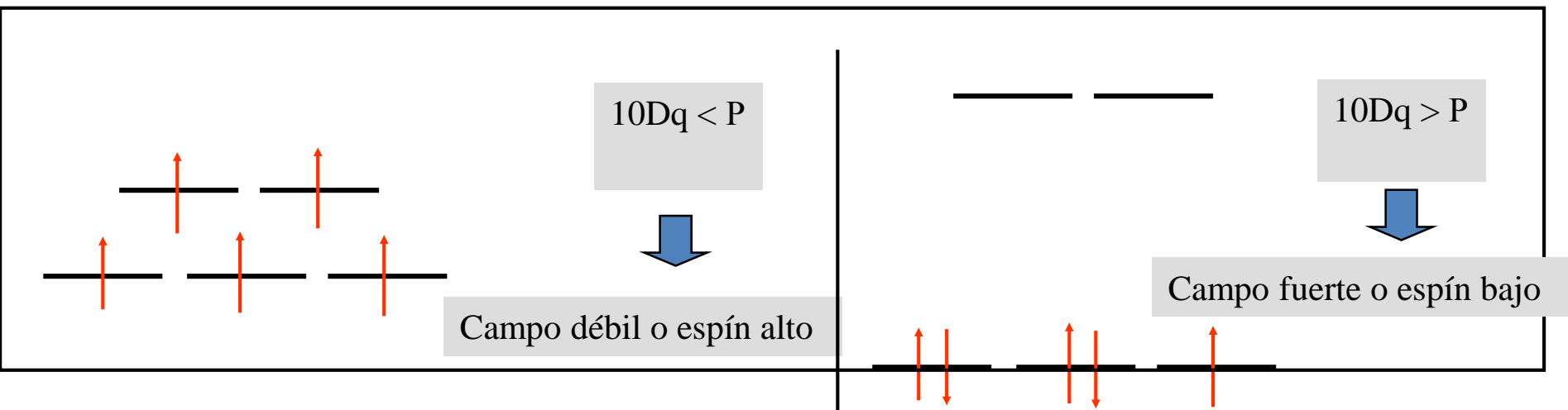
$$EECC = (4 \times -4Dq) = 16Dq$$



# Alto espín y bajo espín para una configuración $d^5$



El balance del desdoblamiento de campo cristalino,  $10Dq$  y la energía de apareamiento,  $P$



# Qué determina el valor del $10 Dq$ ?

- 1) *Estado de oxidación del metal central.* La magnitud del  $10Dq$  aumenta conforme aumenta la carga iónica del metal central. Por ejemplo:  $10Dq \text{ Co(III)} > 10Dq \text{ Co(II)}$
- 2) *Naturaleza del ion metálico.* Diferencias significativas en el  $10Dq$  también ocurren para complejos análogos dentro de un grupo, la tendencia es:  $3d < 4d < 5d$ . Al ir de Cr a Mo a W el valor del  $10 Dq$  aumentará al menos 50% cada vez.
- 3) *Número y geometría de los ligantes.* El modelo de carga puntual predice, por ejemplo, que el  $10 Dq$  para un complejo tetraédrico será alrededor del 50% más pequeño que aquél de un complejo octaédrico.

# ¿Qué determina el valor del $10 Dq$ ?

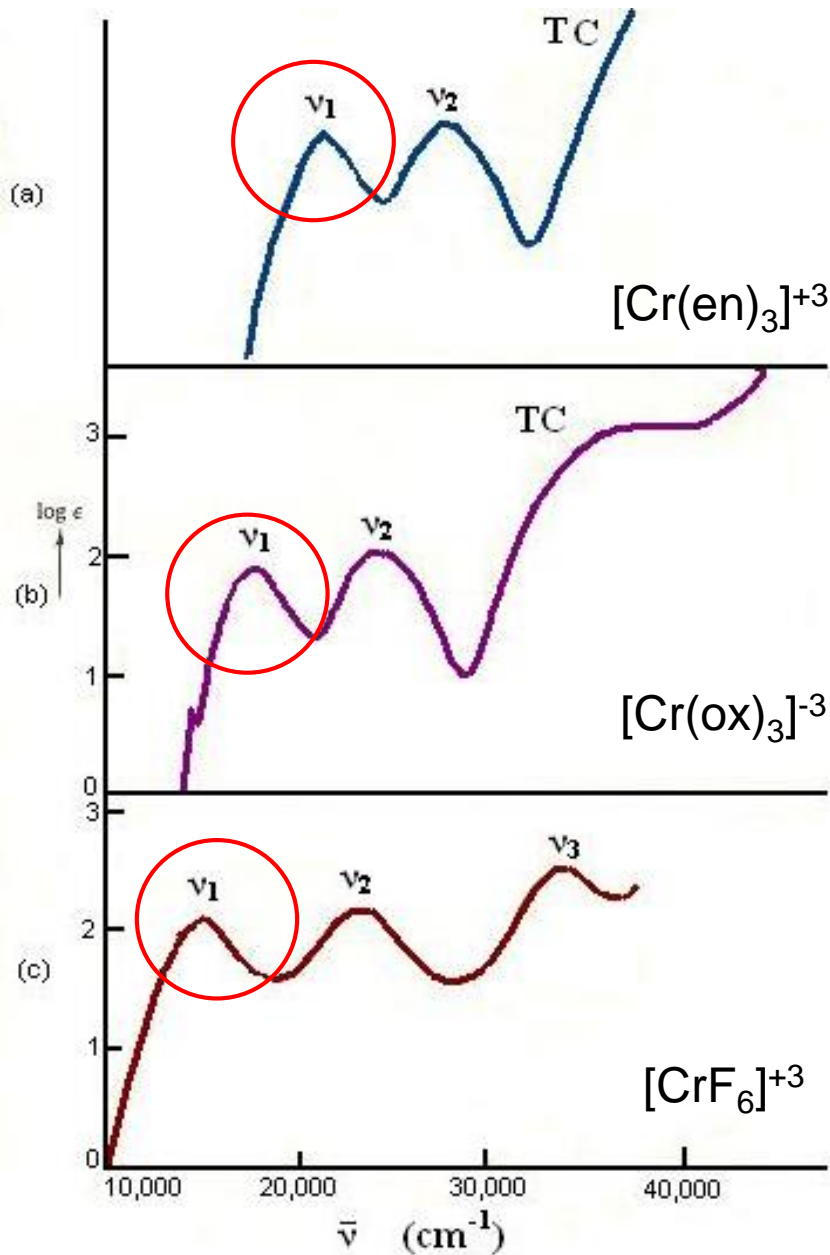
4) *Naturaleza de los ligantes*. El efecto en el desdoblamiento del  $10Dq$  depende de la naturaleza de los ligantes del complejo de acuerdo a la **serie espectroquímica**:

Pequeño  $10 Dq$

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < \text{urea}, OH^- < \text{ox}, O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < en < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO \sim NO < NO^+$

Grande  $10Dq$

# Serie espectroquímica



Serie empírica, nace de la observación de los espectros electrónicos UV-VIS

# - Energías de estabilización de campo cristalino, **EECC** -

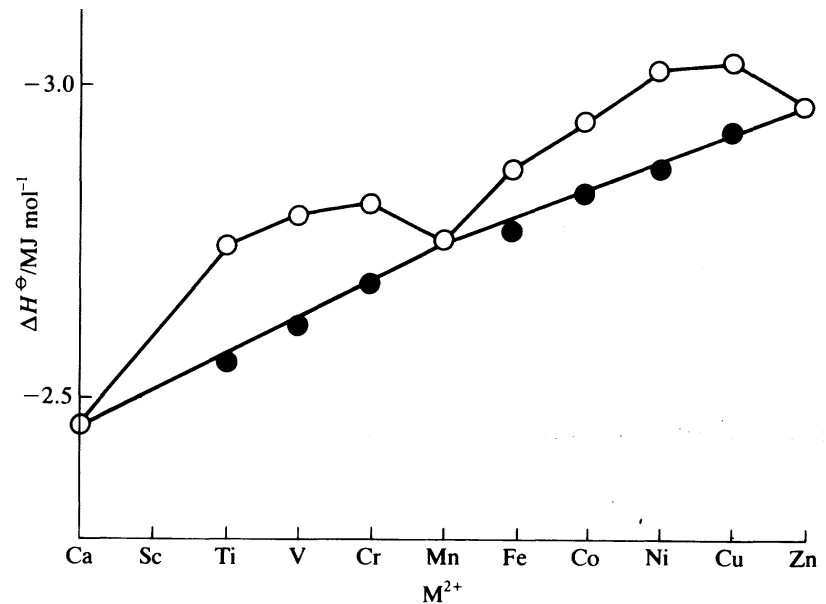
## Teoría

- La ocupación de los orbitales  $t_{2g}$  estabiliza el compuesto,
- mientras que la ocupación de los orbitales  $e_g$  lo desestabiliza.

Ne <sup>-</sup>	<b>EECC</b>
1	$-2/5\Delta$
2	$-4/5\Delta$
3	$-6/5\Delta$
4	$-3/5\Delta$
5	<b>0</b>
6	$-2/5\Delta$
7	$-4/5\Delta$
8	$-6/5\Delta$
9	$-3/5\Delta$
10	<b>0</b>

## Experimento

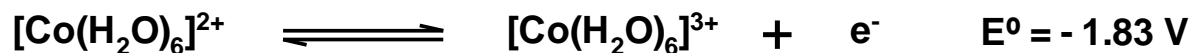
- Energías de hidratación de los iones hexaacuo  $M^{2+}$



# Consecuencias de la EECC

-Estabilidad de particulares estados de oxidación-

Valores de fem ( en volts):



# ***Fuerza electromotriz***

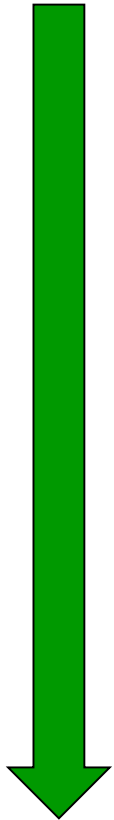
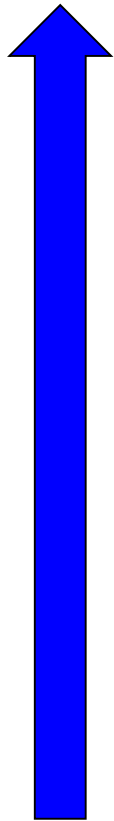
*fem*: fuerza electromotriz o potencial de celda  
*emf*: electromotive force

$$\mathcal{E}(\text{V})$$

$$\Delta G = -nF\mathcal{E}$$

Así un valor positivo de  $\mathcal{E}$ , lleva a un valor negativo de  $\Delta G$  indicando que la reacción es espontánea

Más reductor

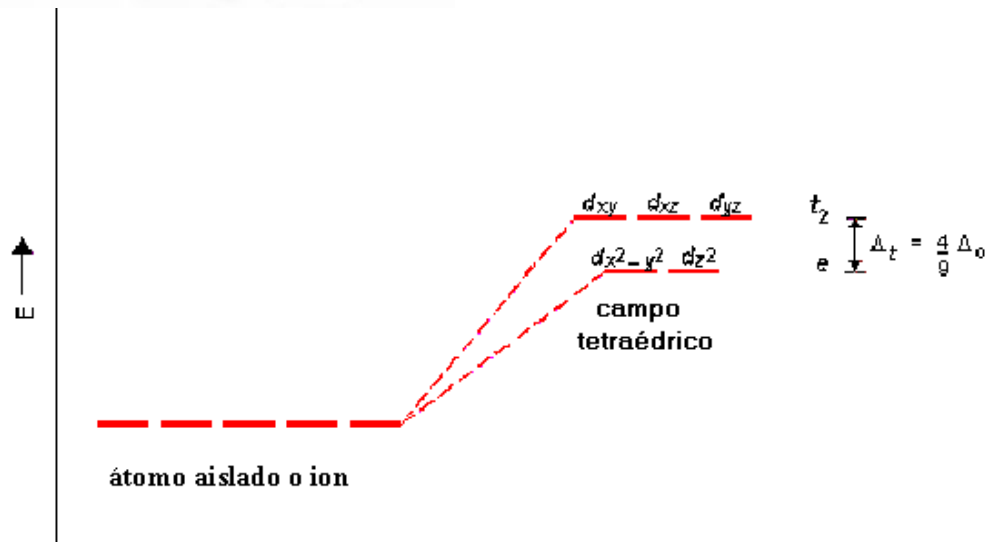
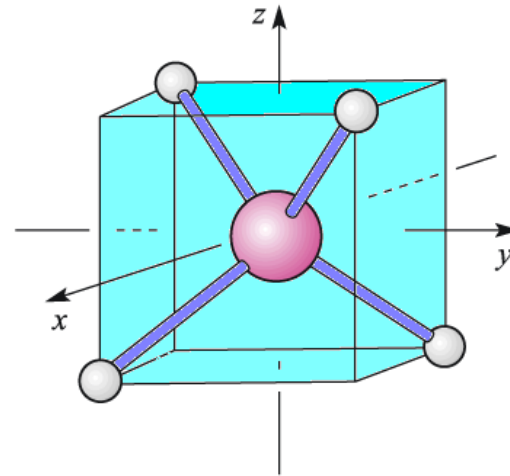
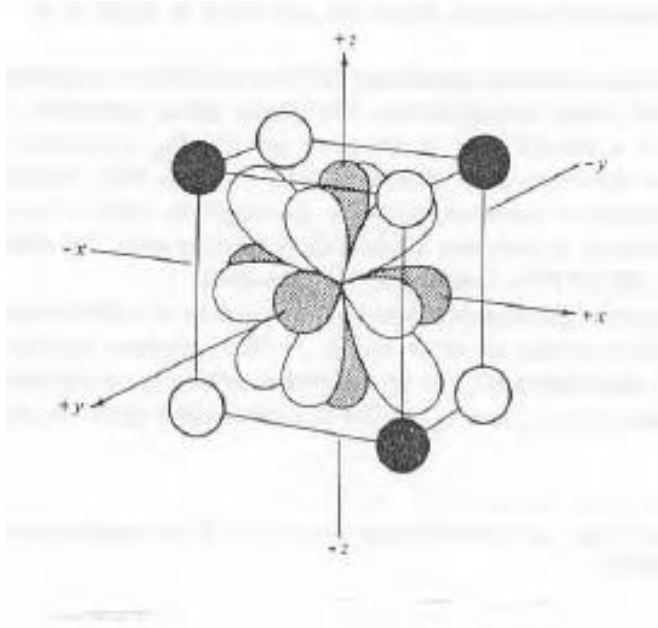


Más oxidante

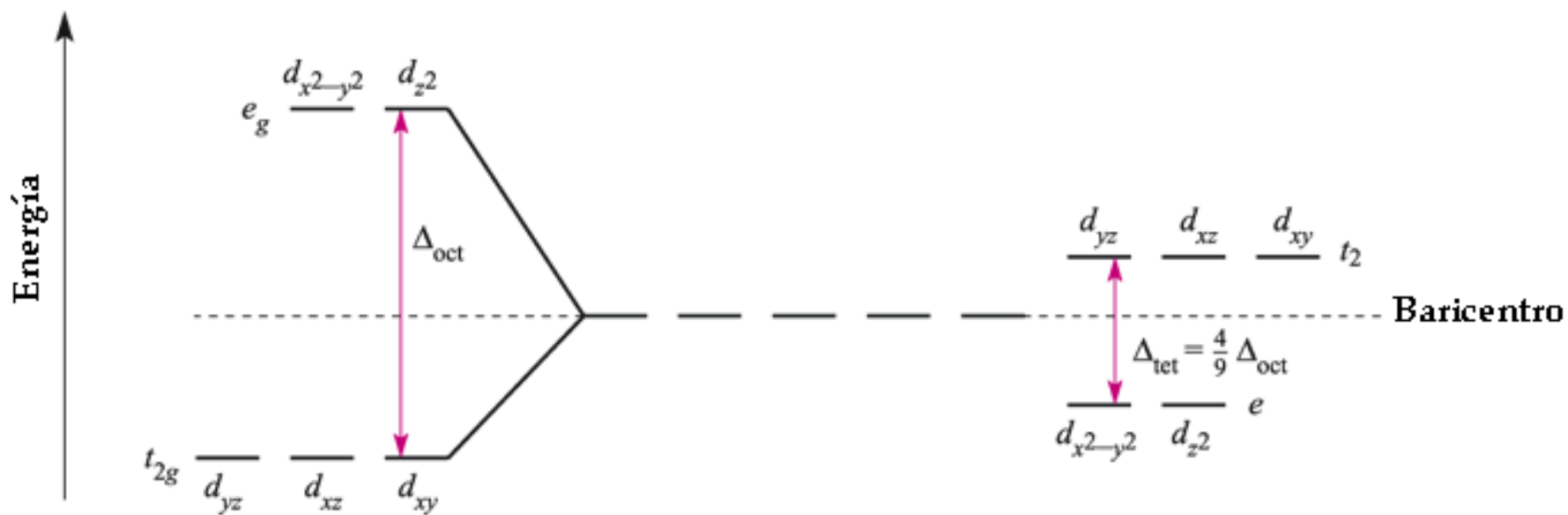
$\text{Li}^+_{(aq)} + 1e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}_{(s)}$	-3.05
$\text{Na}^+_{(aq)} + 1e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Na}_{(s)}$	-2.71
$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Al}_{(s)}$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn}_{(s)}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}_{(s)}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ni}_{(s)}$	-0.28
$2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_{2(g)}$	0.00
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(s)}$	+0.34
$\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4e^-$	$\rightleftharpoons$	$4\text{OH}^-_{(l)}$	+0.40
$\text{I}_{2(s)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{I}^-_{(aq)}$	+0.54
$\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{OH}^-_{(aq)}$	+0.59
$\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 1e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	+0.77
$\text{Ag}^+_{(aq)} + 1e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}_{(s)}$	+0.80
$\text{NO}_3^-_{(aq)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+0.96
$\text{Br}_{2(l)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Br}^-_{(aq)}$	+1.06
$\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)} + 14\text{H}^+_{(aq)} + 6e^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 7\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$	+1.33
$\text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Cl}^-_{(aq)}$	+1.36
$\text{F}_{2(g)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{F}^-_{(aq)}$	+2.87



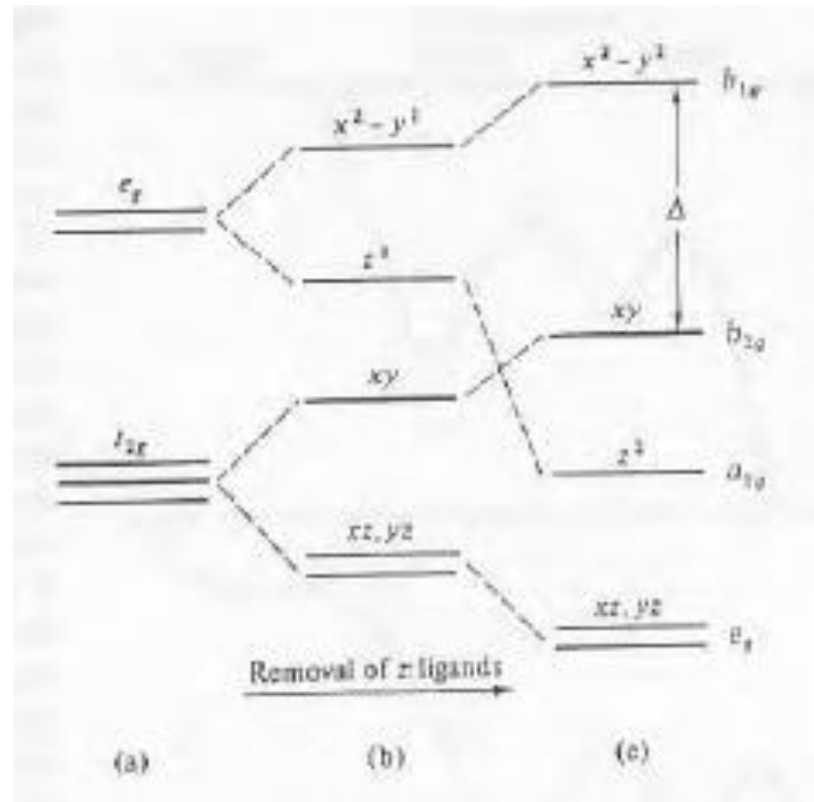
# Campo cristalino para compuestos cúbicos y tetraédricos



## Campo cristalino para compuestos octaédricos vs compuestos tetraédricos



# Simetría plano cuadrada caso especial de la simetría octaédrica



a) Compuesto octaédrico b) distorsión tetragonal c) compuesto plano cuadrado

# Diagramas de desdoblamiento de los orbitales-d para geometrías relacionadas

