

Tema 10. Compuestos de coordinación.

Introducción.

Conceptos generales. Nomenclatura. Isomería. Teorías de enlace: TEV, teoría del campo cristalino y teoría de Orbitales moleculares. Configuraciones electrónicas: complejos de alto y bajo espín. Energía de estabilización del campo cristalino. Cálculo del momento magnético para iones con diferentes configuraciones. Efecto quelato y efecto *trans*. *Aplicaciones* industriales más importantes de los compuestos de coordinación.



Introducción y conceptos generales.

Un compuesto de coordinación o complejo de coordinación o simplemente complejo consta de un ión central (normalmente un metal de transición) y una serie de átomos o moléculas que denominamos ligandos.



Alfred Werner (1866 - 1919)

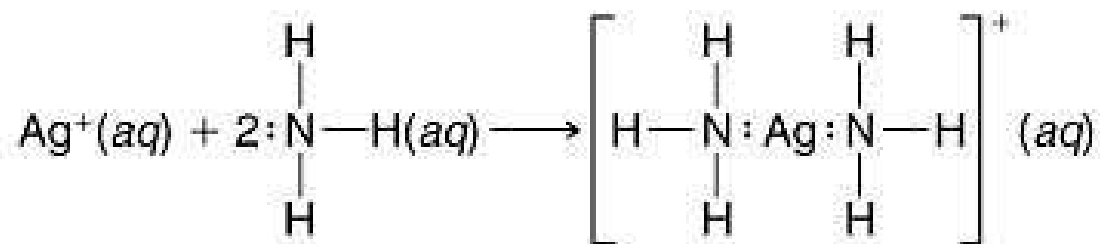
Compuesto de coordinación

Metal de
transición



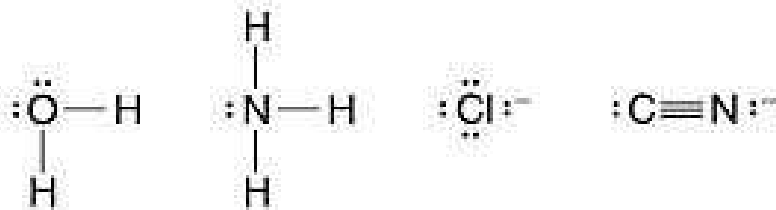
Índice de
coordinación

Ligandos, contiene al menos un
átomo dador de dos electrones

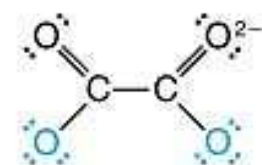
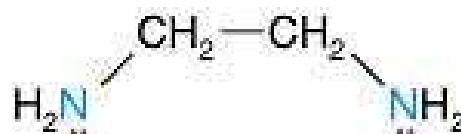


Ligandos, moléculas que contienen al menos un átomo dador de dos electrones

Ligandos monodentados



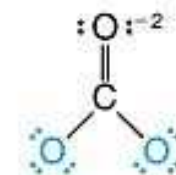
Ligandos bidentados



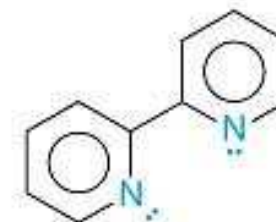
Oxalate ion



Ortho-phenanthroline (α -phen)



Carbonate ion



Bipyridine (bipy)

Nomenclatura

1. Si los compuesto son sales se nombra primero anión y después el catión. Así en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ primero se da el nombre del Cl^- y después $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.
2. En los complejos, iones o moléculas los ligandos se nombran antes que el metal y son mencionados en orden alfabético.
3. El número de ligandos iguales se menciona con prefijos (mono, di tri, tetra....)(bis-, tris-, tetrakis-,). Los prefijos no se consideran parte del nombre que hay que considerar en el orden alfabético.
4. Los nombres de los ligandos aniónicos acaban en la letra **o**, mientras que los ligandos neutros usan su **nombre ordinario**. Algunos ligandos ordinarios tienen sus propios nombres; H_2O (agua), NH_3 (amino).
5. Al final se nombra el metal con la valencia entre paréntesis.
6. Si el compuesto fuese aniónico el nombre finaliza en **ato**

Así, en el ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, se nombra primero el amoniaco después el cloruro a continuación el cobalto y al final la valencia entre paréntesis.

Pentaaminoclorocobalto (III)

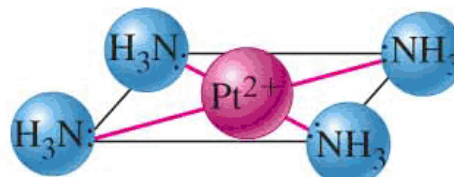
¡Al formular hay que escribir el metal primero!

Algunos ligandos comunes		
Ligando		Nombre como ligando
Azida	N_3^-	Azido
Bromuro	Br^-	Bromo
Cloruro	Cl^-	Cloro
Cianuro	CN^-	Ciano
Hidroxido	OH^-	Hidroxido
Carbonato	CO_3^{-2}	Carbonato
Oxalato	$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	Oxalato
Amoniaco	NH_3	Amino
Etilenodiamina, en,	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Etilenodiamina
Piridina,	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridina
Agua,	H_2O	acu

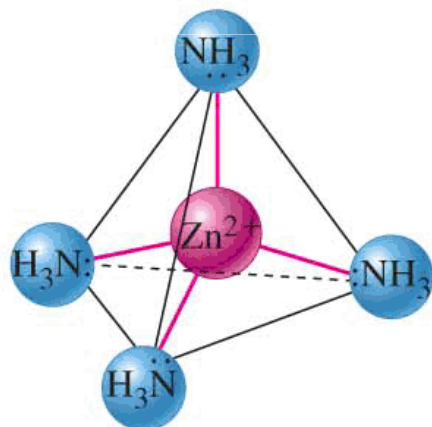
Índices de coordinación mas habituales



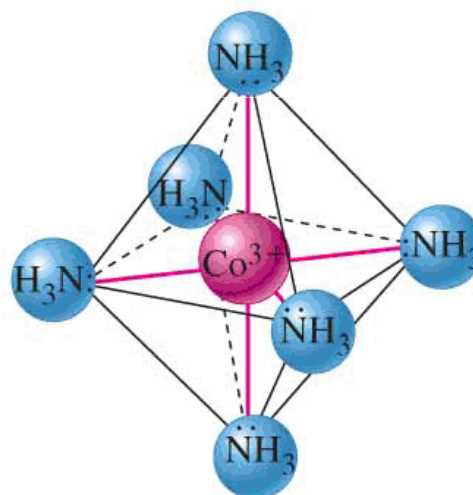
Linear



Square planar



Tetrahedral



Octahedral

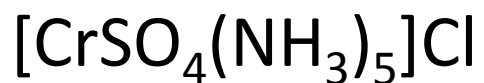
Índices de coordinación habituales para algunos iones metálicos

Cu^+	2, 4		
Ag^+	2		
Au^+	2, 4	Al^{3+}	4, 6
		Sc^{3+}	6
		Cr^{3+}	6
Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
Ni^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
Cu^{2+}	4, 6	Pt^{4+}	6
Zn^{2+}	4		
Pt^{2+}	4		

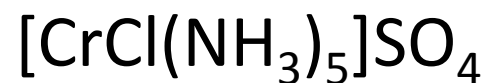
Isomería

- Isómeros:
 - Tienen la misma composición pero difieren en su estructura y en sus propiedades.
- Isómeros estructurales :
 - Se diferencian en su estructura básica.
- Estereoisómeros:
 - Tienen el mismo número y tipo de ligandos con el mismo modo de enlace, pero se diferencian en la ocupación espacial alrededor del ión central.

Isomería de ionización

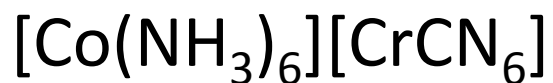


pentaaminsulfatochromium(III) chloride

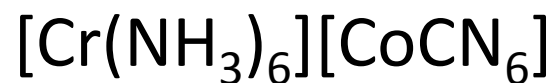


pentaaminchlorochromium(III) sulfate

Isomería de coordinación

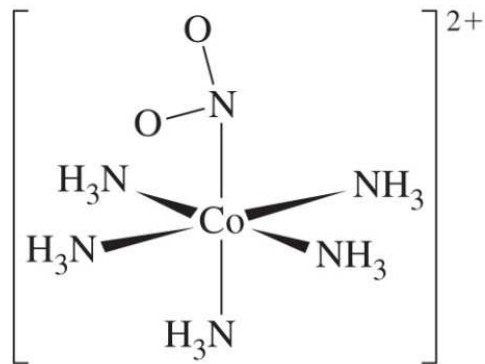


hexaaminacobalt(III) hexacyanochromate(III)

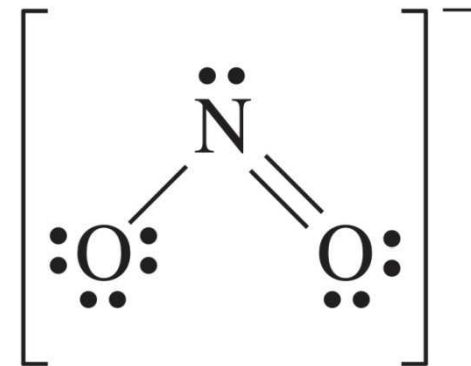
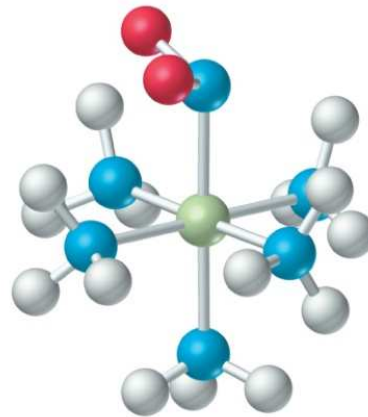


hexaaminechromium(III) hexacyanocobaltate(III)

Isomería de enlace

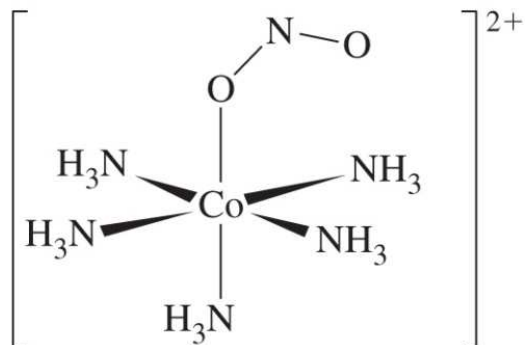


(a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

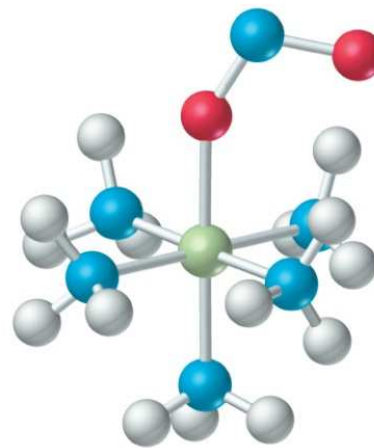


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

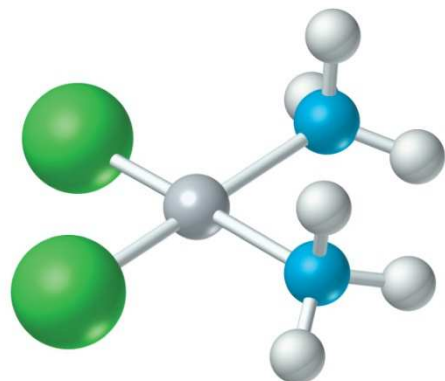
Nitrite ion



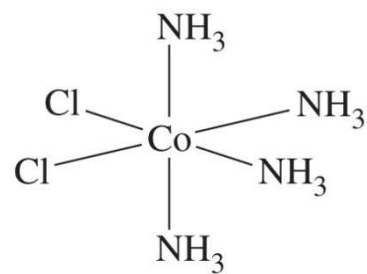
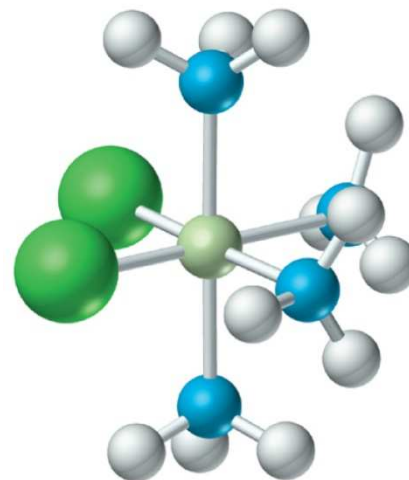
(b) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$



Isomería geométrica *cis trans*



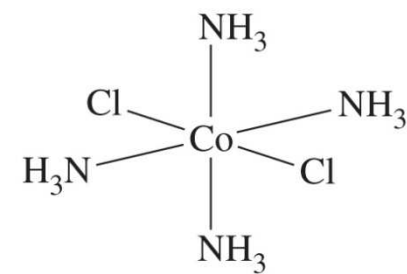
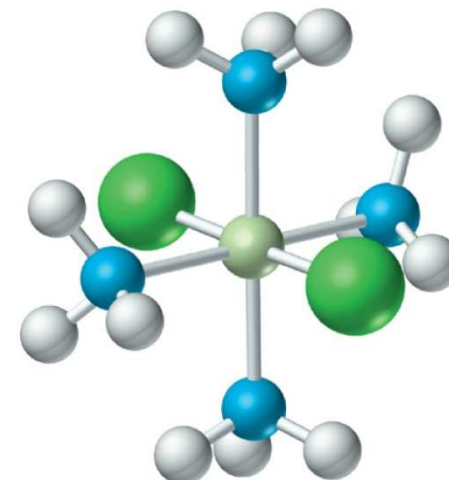
cis-[PtCl₂(NH₃)₂]



cis-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

(purple)

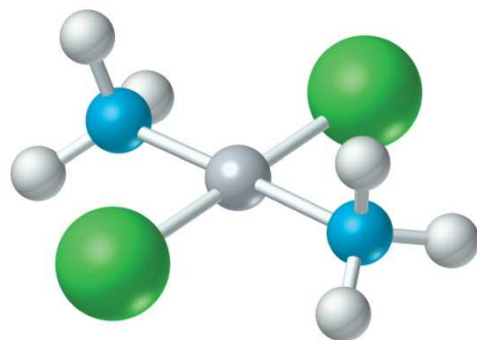
(a)



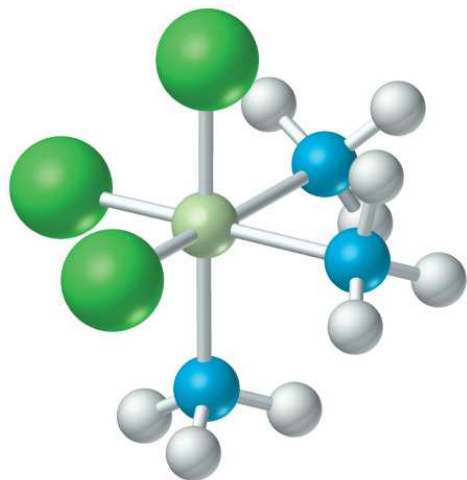
trans-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

(green)

(b)

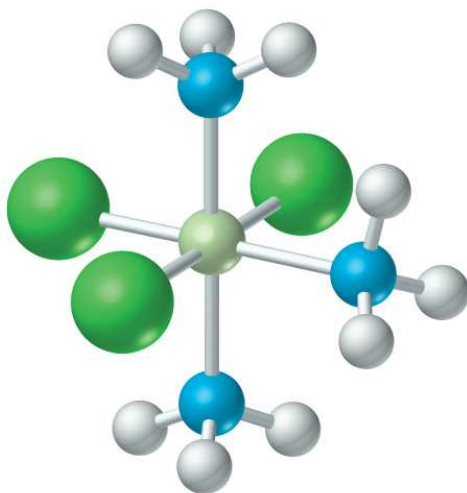


trans-[PtCl₂(NH₃)₂]



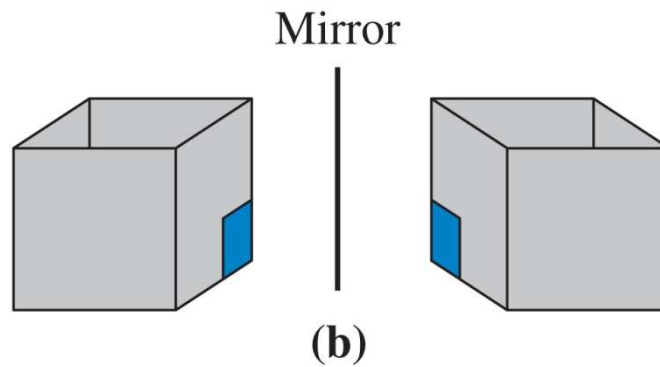
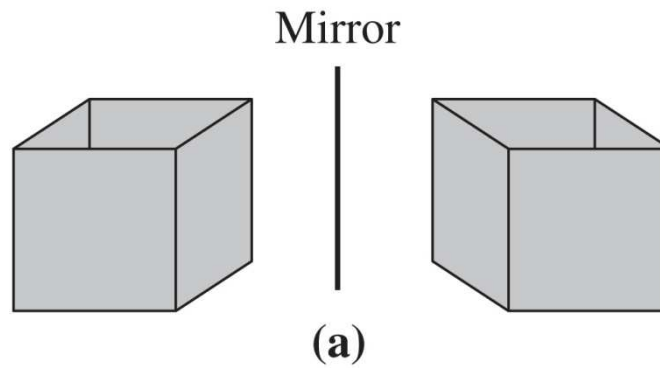
fac-[CoCl₃(NH₃)₃]

Isomería geométrica: *fac mer*



mer-[CoCl₃(NH₃)₃]

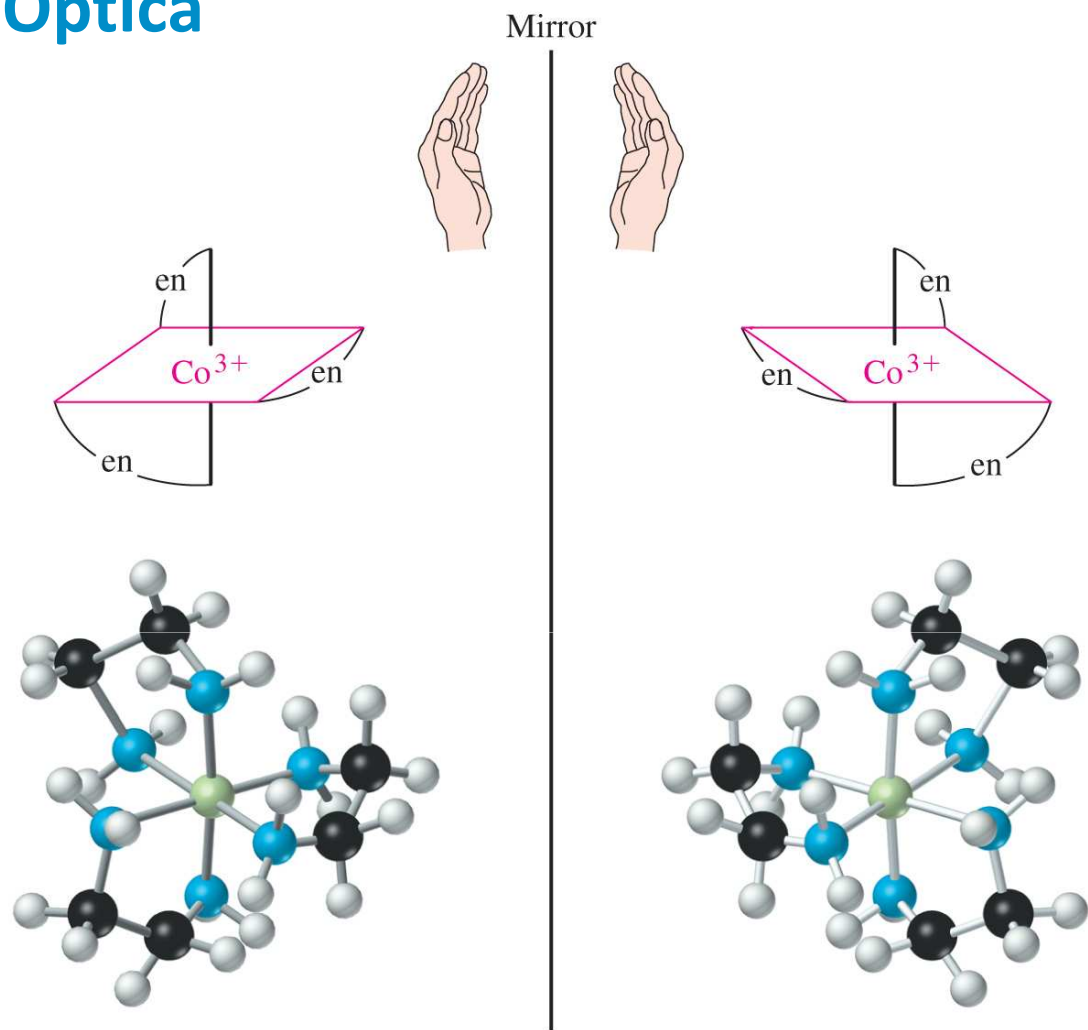
Isomería Óptica



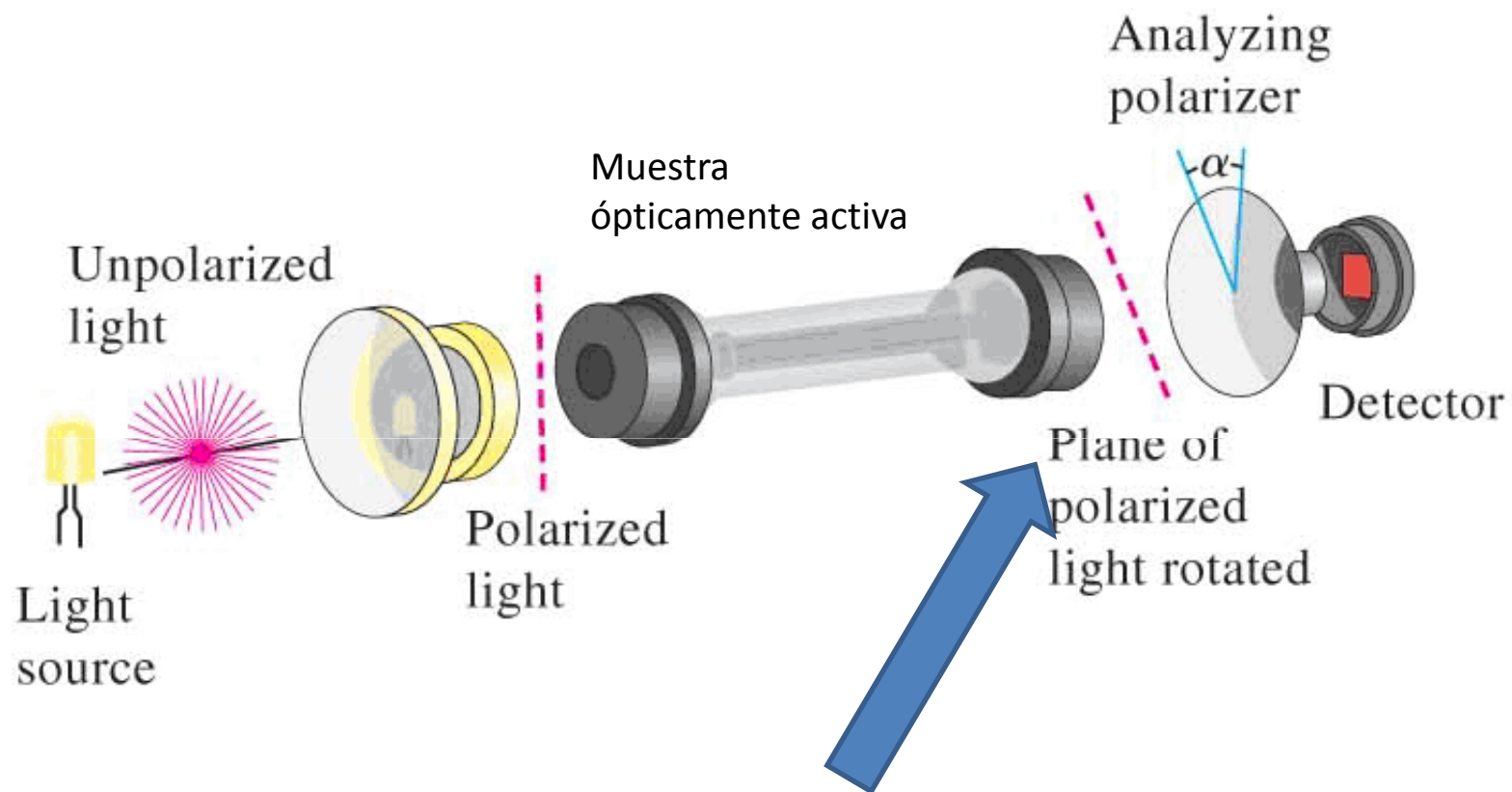
•Objetos superponibles(a) y no superponibles(b)



Isomería Óptica



Actividad óptica



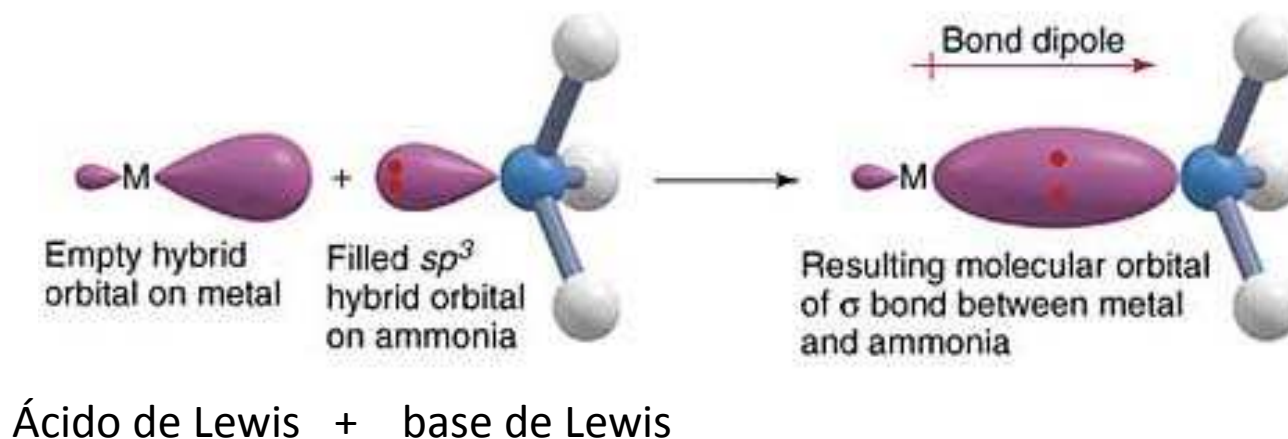
dextrorrotación *d*-

levorrotación *l*-

El enlace en los compuestos de Coordinación

Teoría de enlace de valencia

- Se considera que el enlace en los compuestos de coordinación es el resultado de la donación de un par de electrones del ligando (base de Lewis) a un orbital vacío del ión metálico (ácido de Lewis)



CONFIGURACIONES
ELECTRÓNICAS PARA
DIFERENTES IONES
SEGÚN LA TEV

Electrones aportados por los ligandos

	3d	d^2sp^3			4d	N
		4s	4p			
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	\uparrow $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$			1
$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	\uparrow \uparrow $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$			2
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	\uparrow \uparrow \uparrow $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$			3
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	}	4
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$			
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	}	5
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$			
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	}	6
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$			
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$		7
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$		8
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$		9
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$	$\bullet\bullet$ $\bullet\bullet$		10

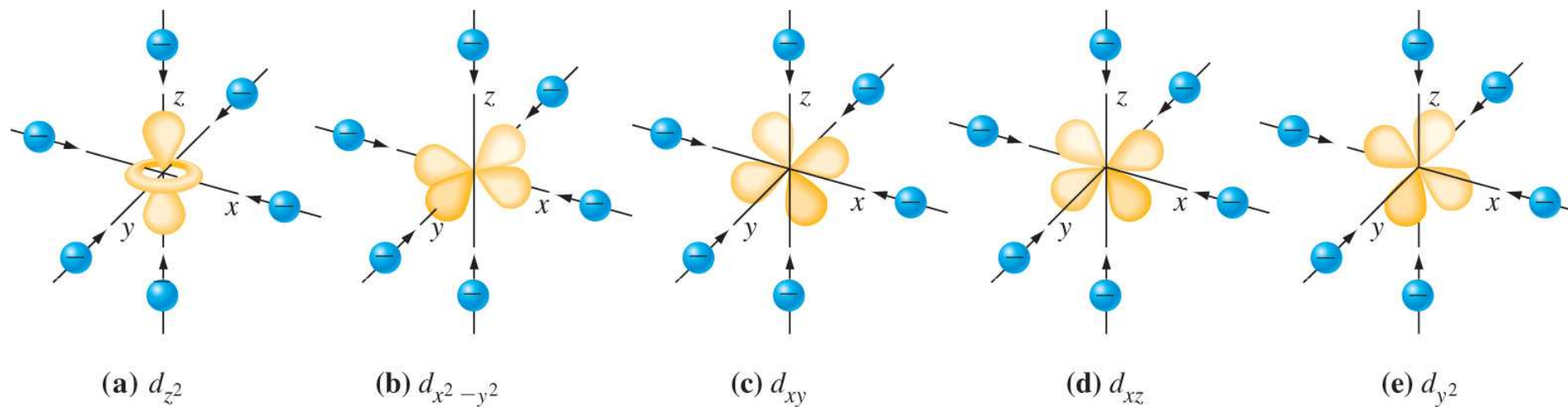
Electrones aportados por el ión metálico

$sp^3 d^2$

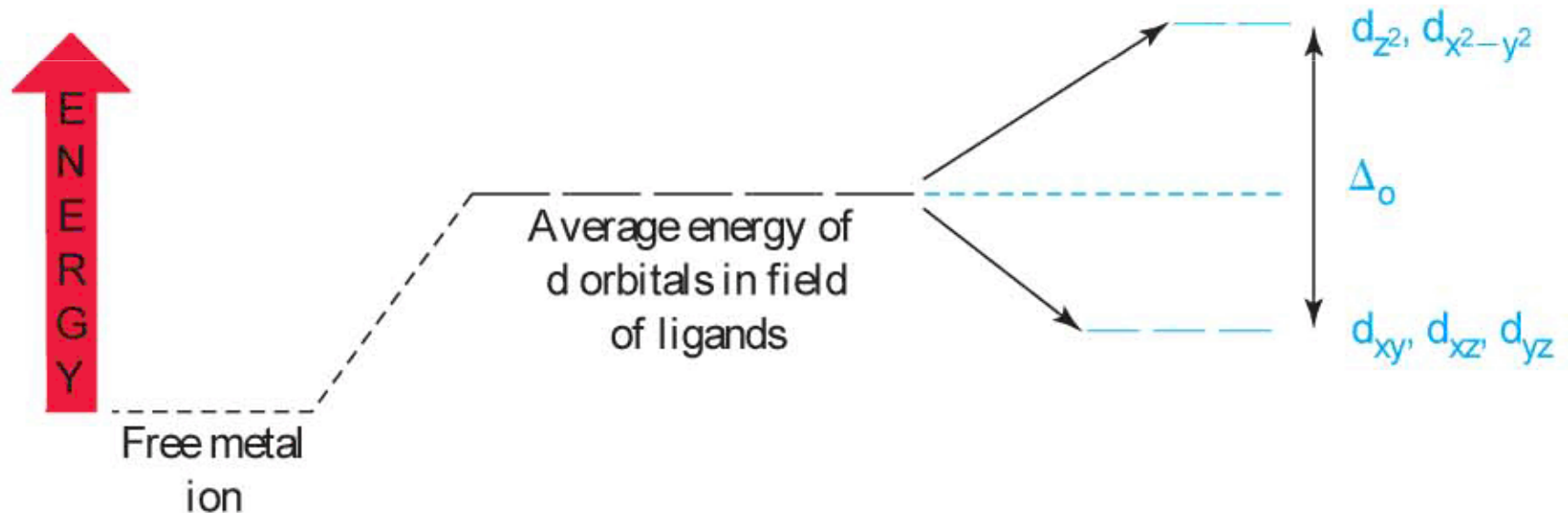
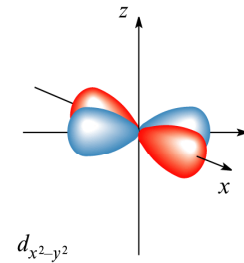
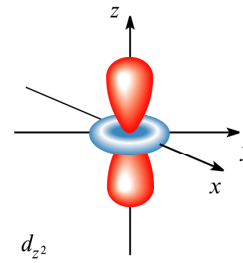
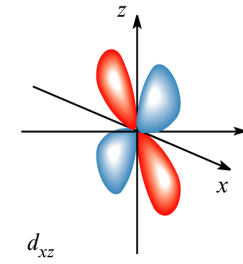
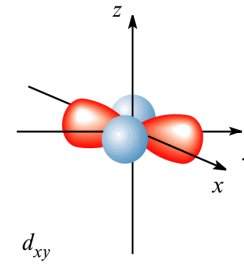
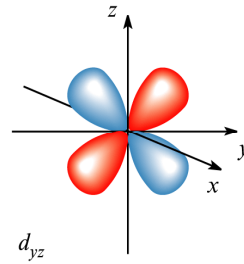
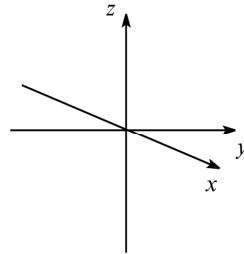
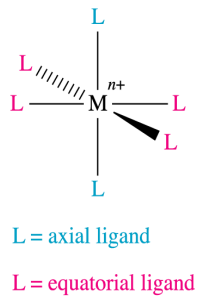
El enlace en los compuestos de Coordinación

Teoría del campo cristalino

- Se considera el enlace en los compuestos de coordinación como atracciones electrostáticas entre el ión central cargado positivamente y los electrones de los ligandos.
 - Los electrones del átomo metálico repelen los electrones de los ligandos.
 - Nos centramos particularmente en los electrones-*d* del ion metálico



Aproximación de seis ligandos a un ión metálico para formar un complejo octaédrico



Desdoblamiento de los orbitales d al formarse un complejo octaédrico

El enlace en los compuestos de Coordinación

Teoría de orbitales moleculares

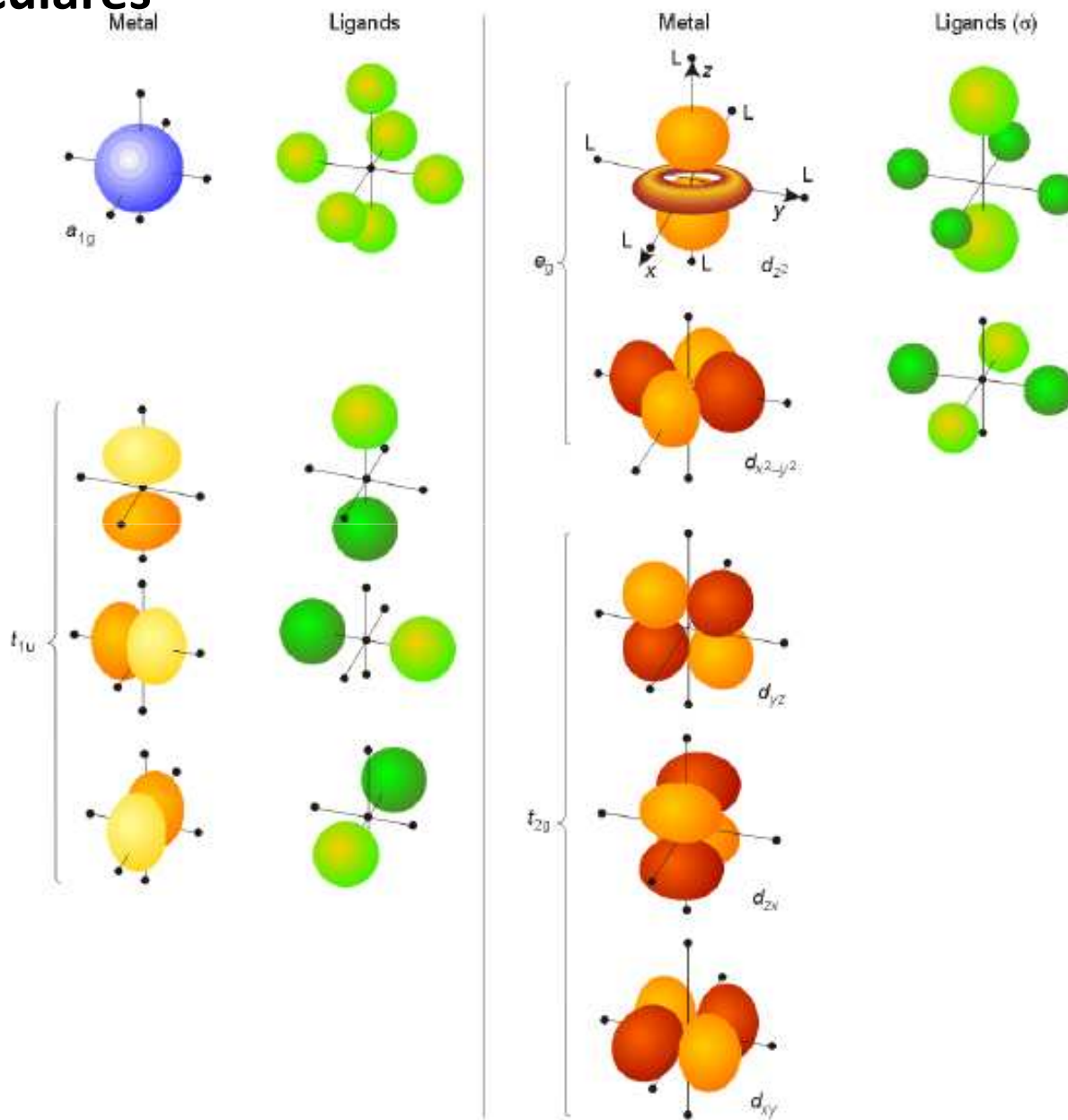
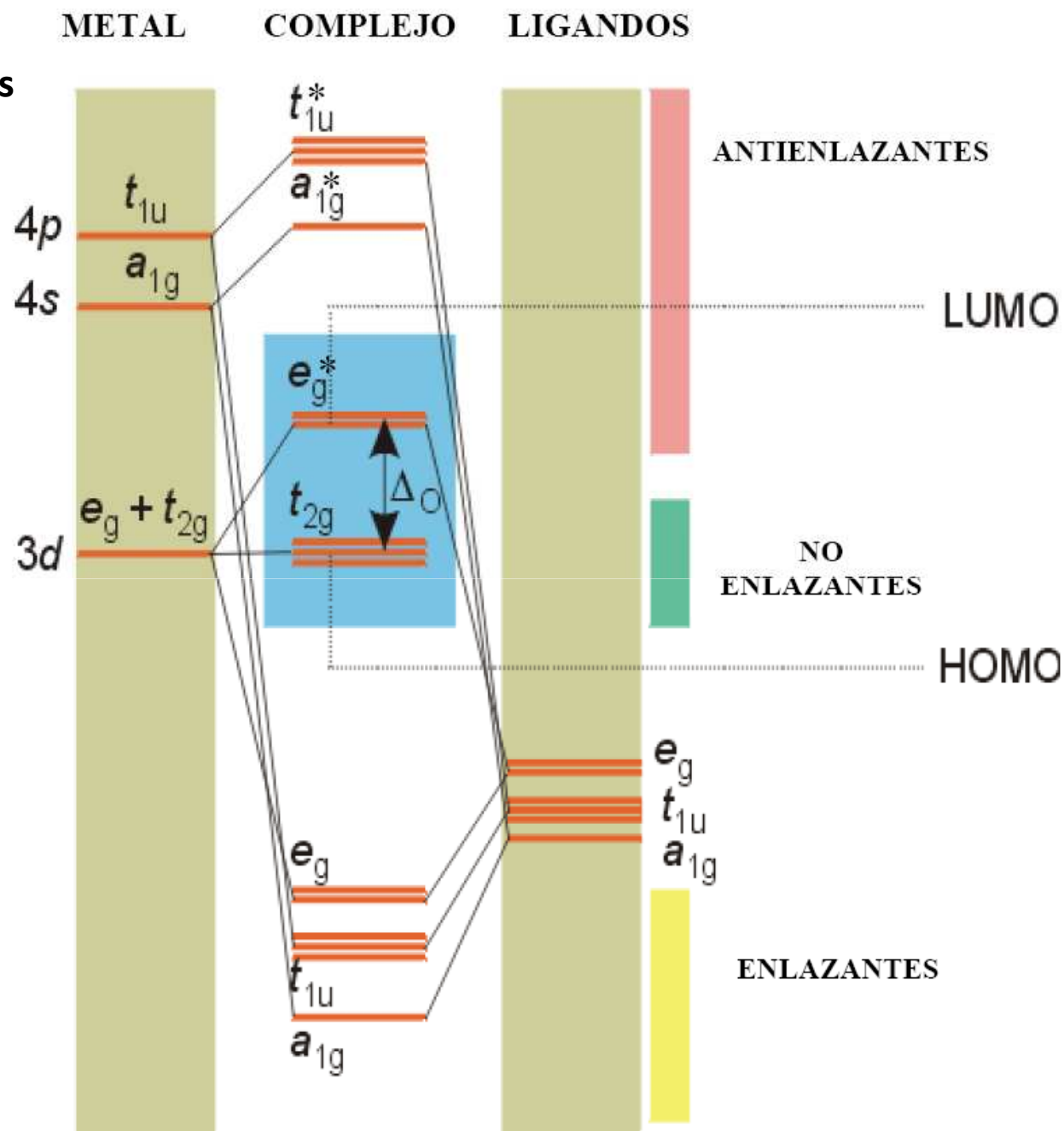
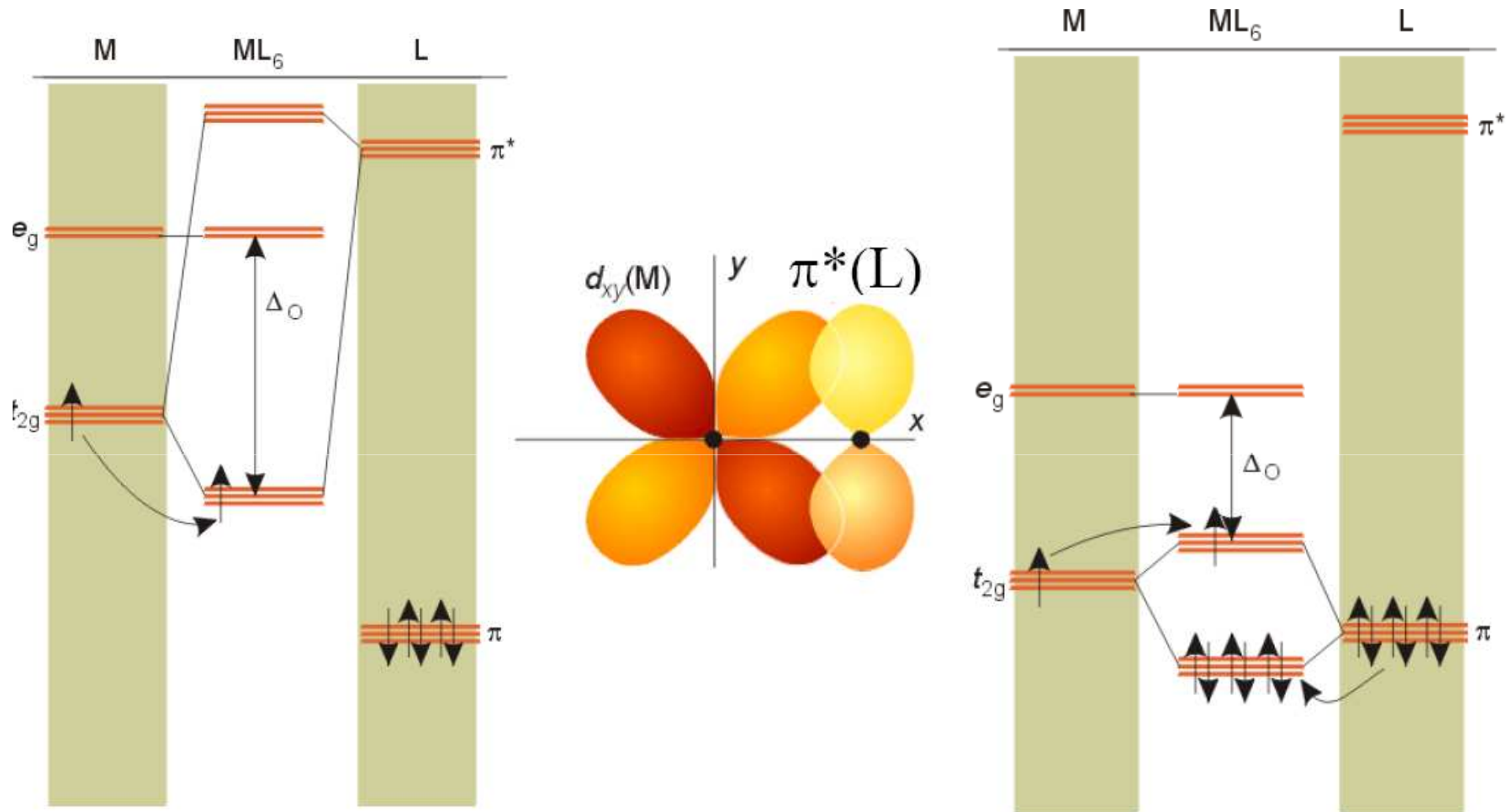


Diagrama de orbitales moleculares para un complejo octaédrico



Factores que afectan al desdoblamiento de los orbitales d

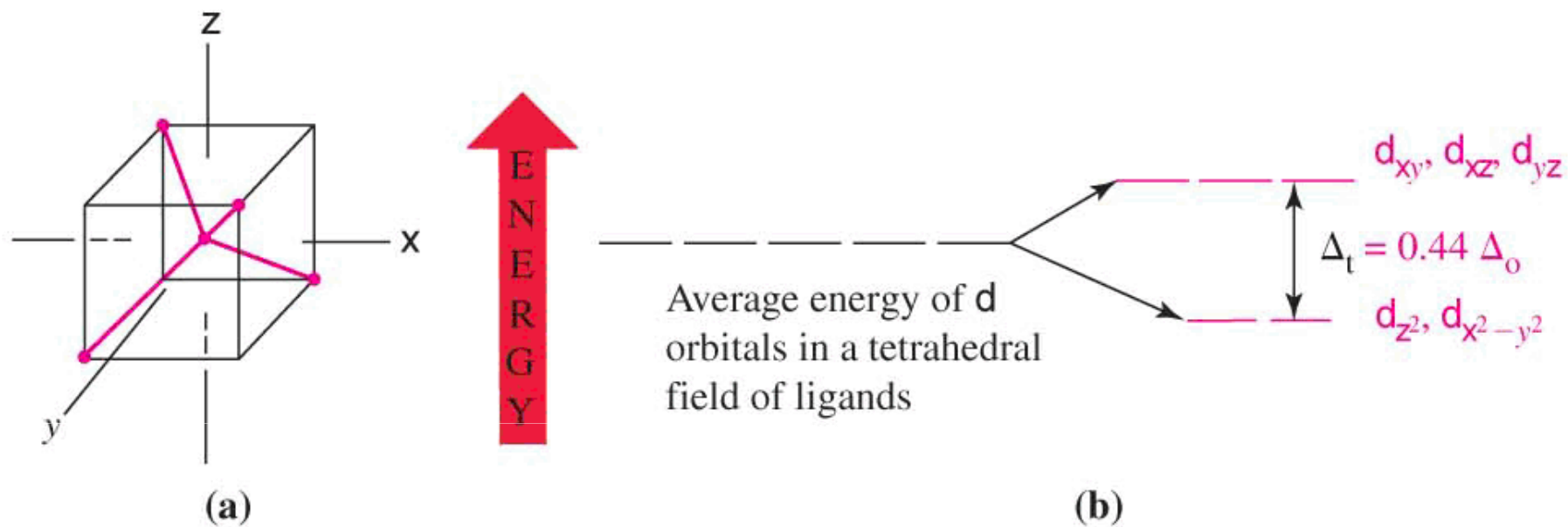


❖ Influencia de orbitales p vacíos

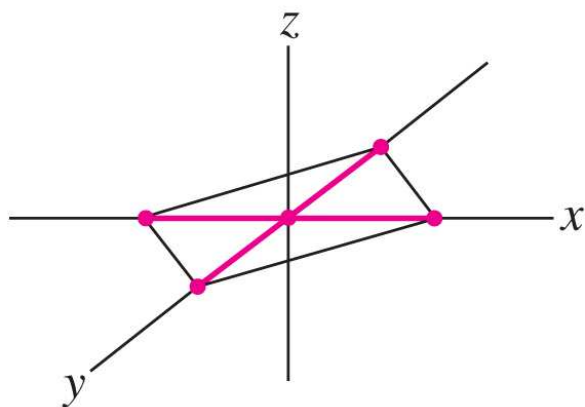
❖ Estado de oxidación del ión central

❖ Serie de transición

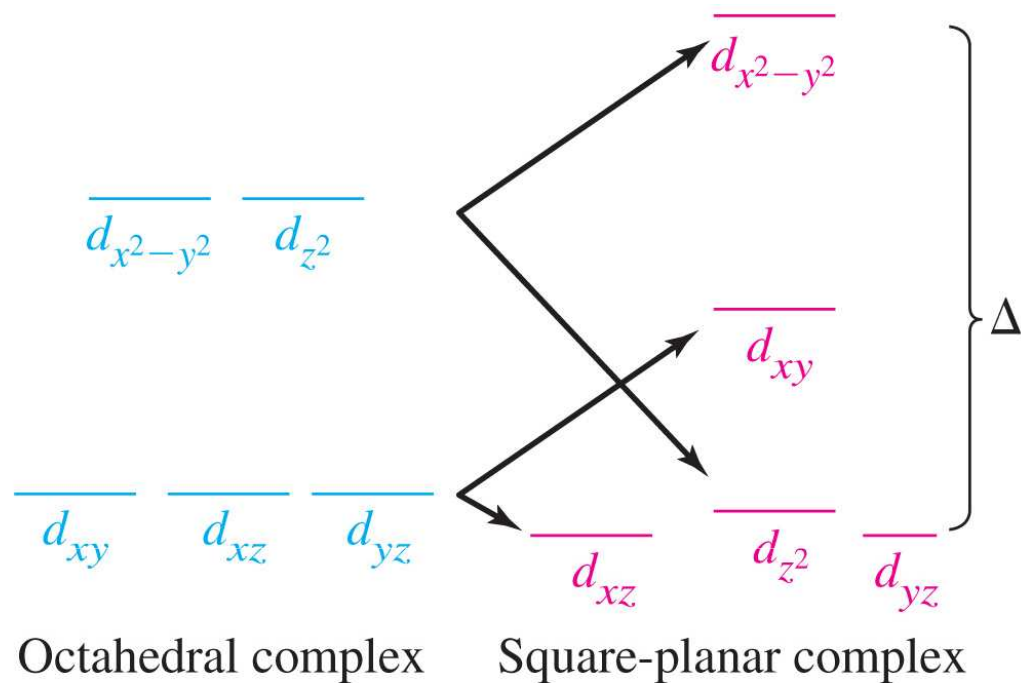
❖ Influencia de orbitales p llenos



Desdoblamiento de orbitales d para complejos tetraédricos



(a)



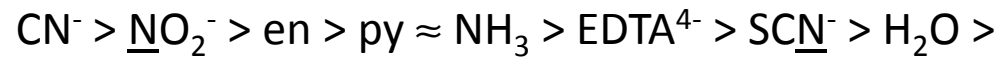
(b)

Comparación de desdoblamientos en entornos octaédricos y plano cuadrados

Serie Espectroquímica

Gran Δ_0

Campo de los ligandos intenso

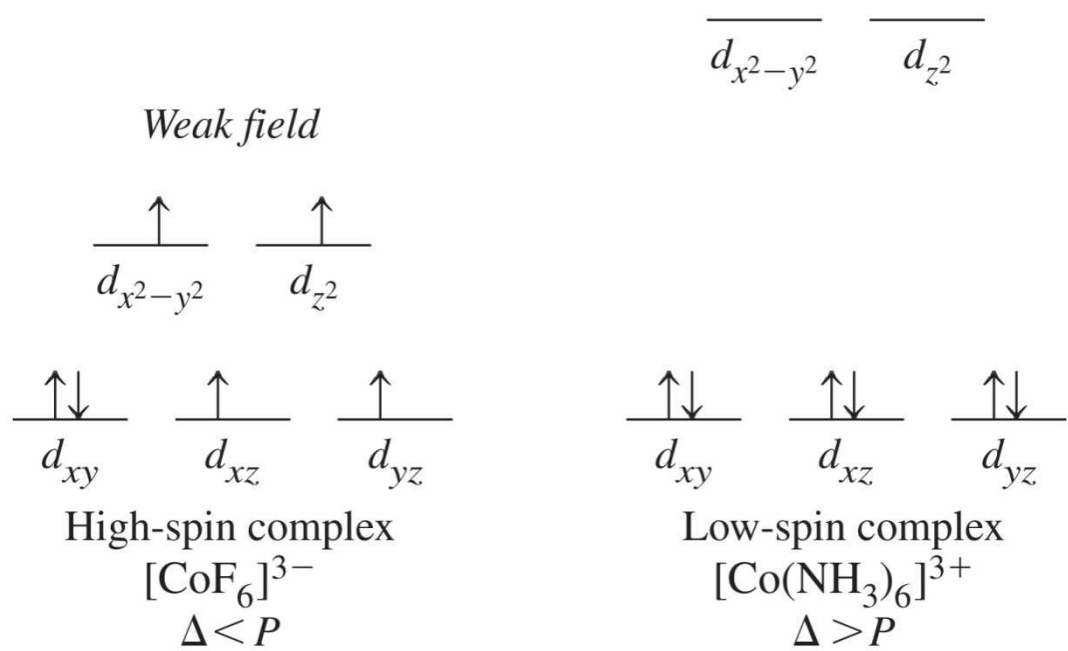


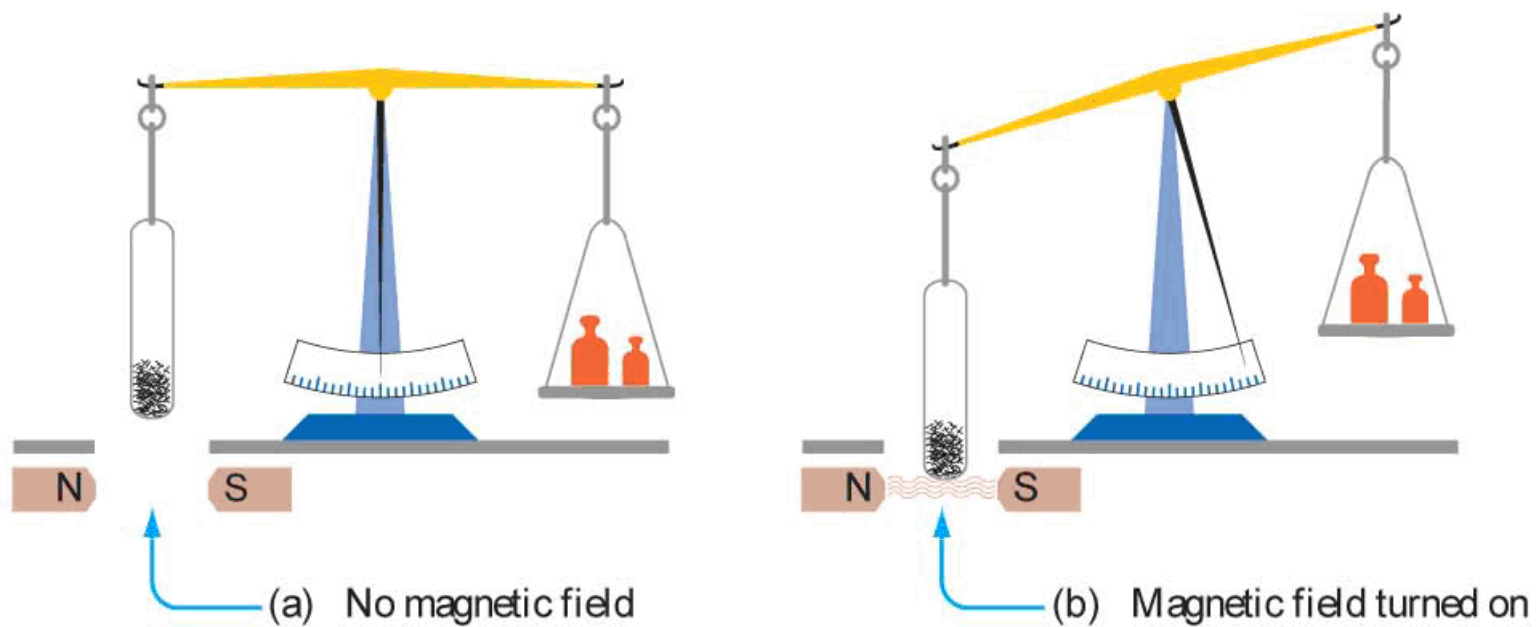
Pequeño Δ_0

Campo de los ligandos débil

Configuraciones electrónicas para compuestos de coordinación octaédricos

d^n	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
alto espín	t_{2g}^1	t_{2g}^2	t_{2g}^3	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$
				=====	=====	=====	=====			
				=====	=====	=====	=====			
bajo espín				t_{2g}^4	t_{2g}^5	t_{2g}^6	$t_{2g}^6 e_g^1$			



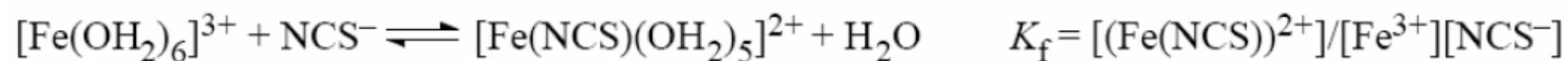


- **El momento magnético está relacionado con el número de electrones desapareados n**

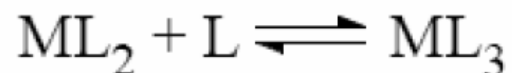
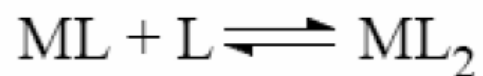
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Efecto Quelato

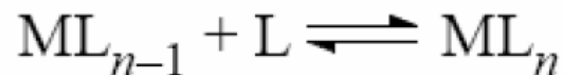
La estabilidad termodinámica de un complejo viene dada por su constante de formación.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$



...



$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{ML}_2][\text{L}]}$$

...

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$$

TABLE 24.6 Stepwise and Overall Formation (Stability) Constants for Several Complex Ions

Metal ^a Ion	Ligand	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	β_n (or K_f) ^b
Ag ⁺	NH ₃	2.0×10^3	7.9×10^3					1.6×10^7
Zn ²⁺	NH ₃	3.9×10^2	2.1×10^2	1.0×10^2	5.0×10^1			4.1×10^8
Cu ²⁺	NH ₃	1.9×10^4	3.9×10^3	1.0×10^3	1.5×10^2			1.1×10^{13}
Ni ²⁺	NH ₃	6.3×10^2	1.7×10^2	5.4×10^1	1.5×10^1	5.6	1.1	5.3×10^8
Cu ²⁺	en	5.2×10^{10}	2.0×10^9					1.0×10^{20}
Ni ²⁺	en	3.3×10^7	1.9×10^6	1.8×10^4				1.1×10^{18}
Ni ²⁺	EDTA	4.2×10^{18}						4.2×10^{18}

^aIn many tabulations in the chemical literature, formation-constant data are presented as logarithms: that is, $\log K_1$, $\log K_2, \dots$, and $\log \beta_n$.

^bThe β_n listed is for the number of steps shown: e.g., for $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\beta_2 = K_f = K_1 \times K_2$; for $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $\beta_3 = K_f = K_1 \times K_2 \times K_3$; and for $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$, $\beta_1 = K_f = K_1$.

	K	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{en}^* \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{en})]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$4,0 \cdot 10^{10}$	-54	+23
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^7$	-46	-8,4

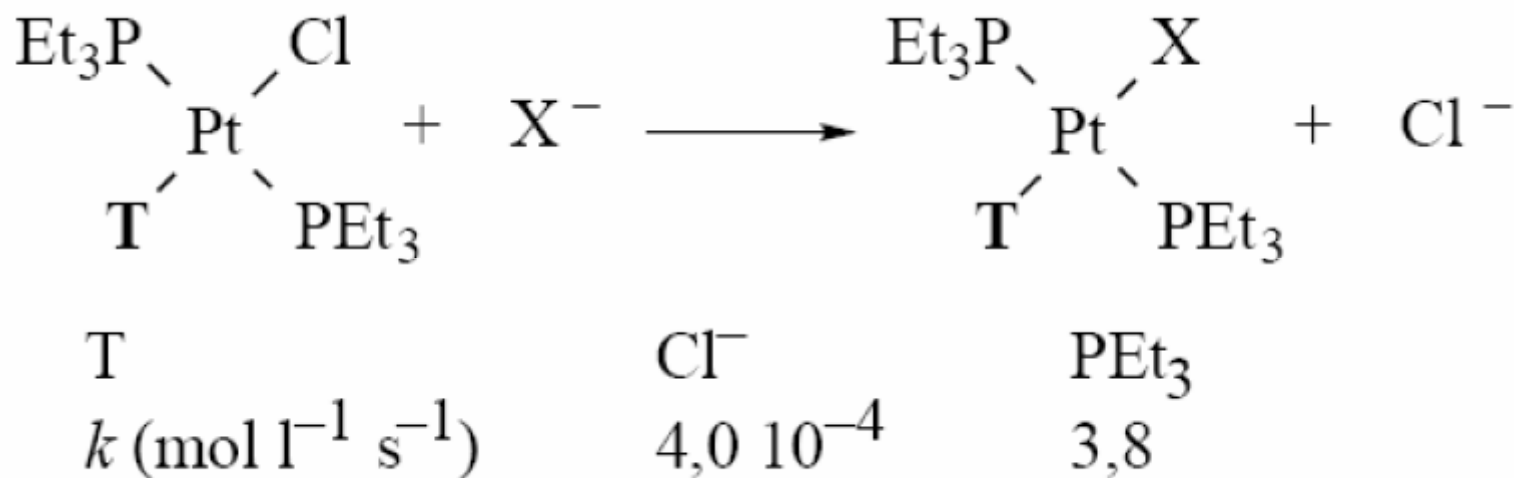
*en = etilenodiamina, H₂NCH₂CH₂NH₂

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

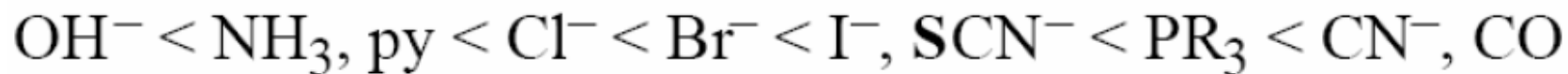
Efecto trans

Efecto cinético. Reacciones de sustitución en complejos plano cuadrados.

Algunos sustituyentes **T** provocan la salida más rápida de los sustituyentes en posición *Trans*



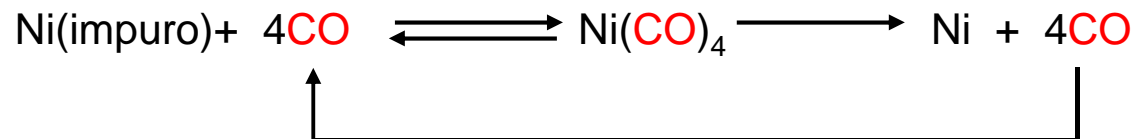
Orden creciente de efecto *Trans*



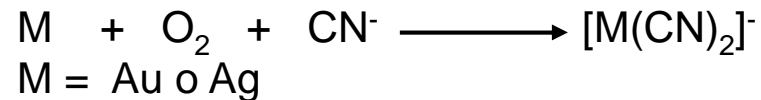
Aplicaciones industriales más importantes de los compuestos de coordinación.

En metalurgia

❖ Purificación de níquel:

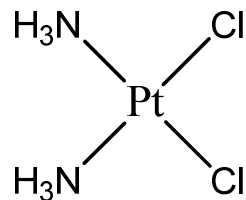


❖ Extracción de metales nobles

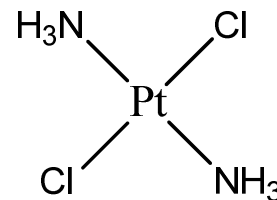


En medicina

- Agentes quelatantes terapéutico (EDTA para combatir el envenenamiento con plomo)
- Como agentes antitumorales



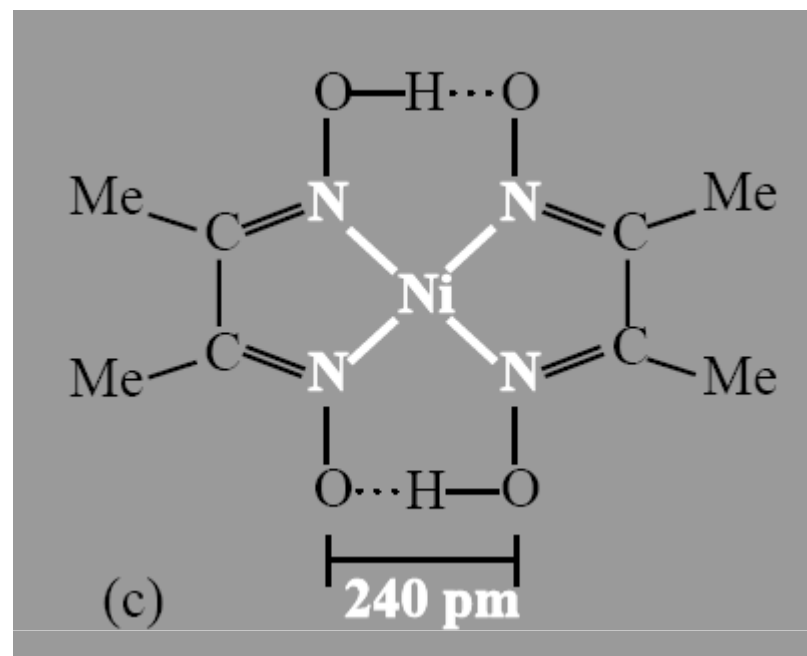
Antitumoral
Cis-platino



No activo
Trans-platino

En análisis Químico

- Formando complejos insolubles (gravimetrías)
Niquel(II) con dimetilgioxima
- Formando complejos coloreados (colorimetrías)



En el crecimiento de plantas

- Formación de complejos Fe(III)-EDTA para combatir la clorosis

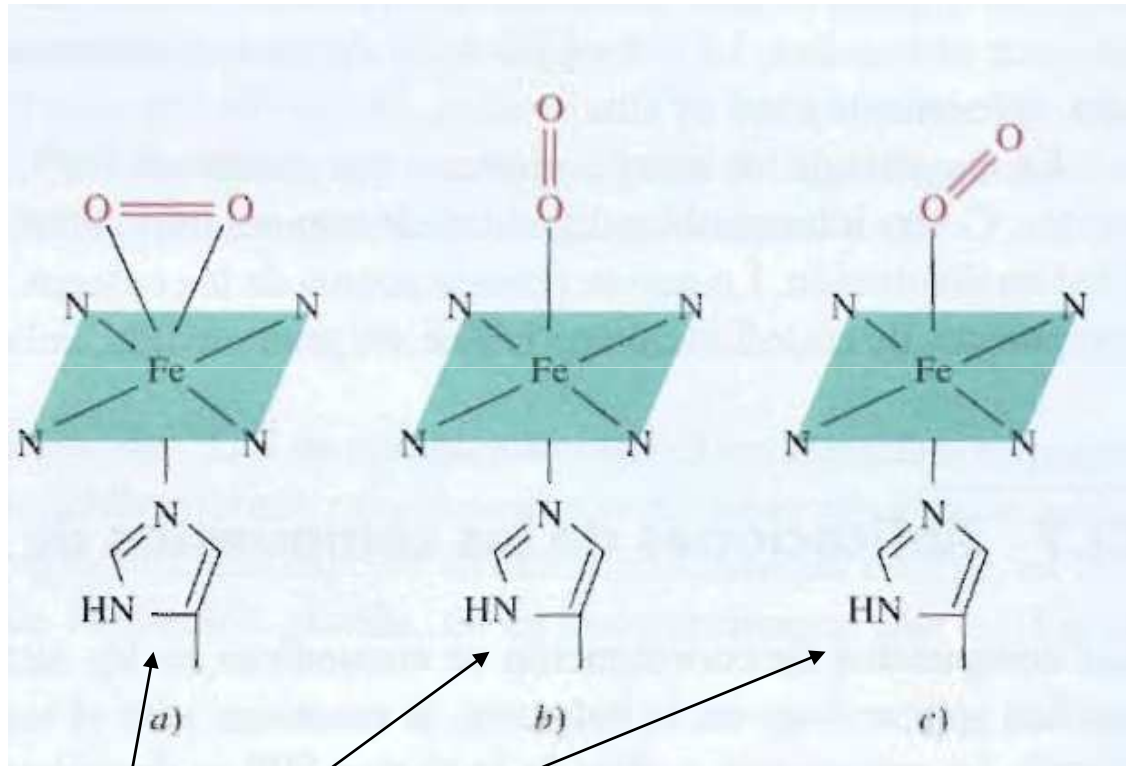
En detergentes

- Ca⁺² reacciona con el jabón
- Los polifosfatos producen el “ablandamiento” del agua por que forma complejos quelatos con el Ca⁺²
- Los fosfatos producen el problema de la Eutroficación.

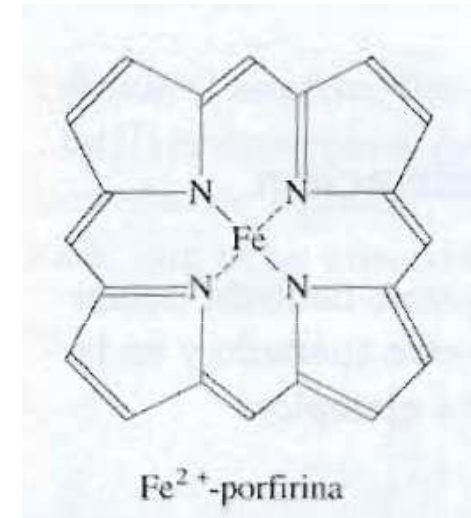


Química de la coordinación en los seres vivos

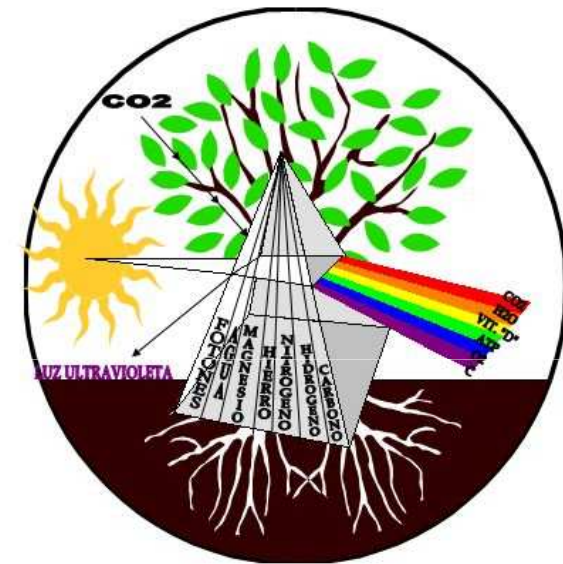
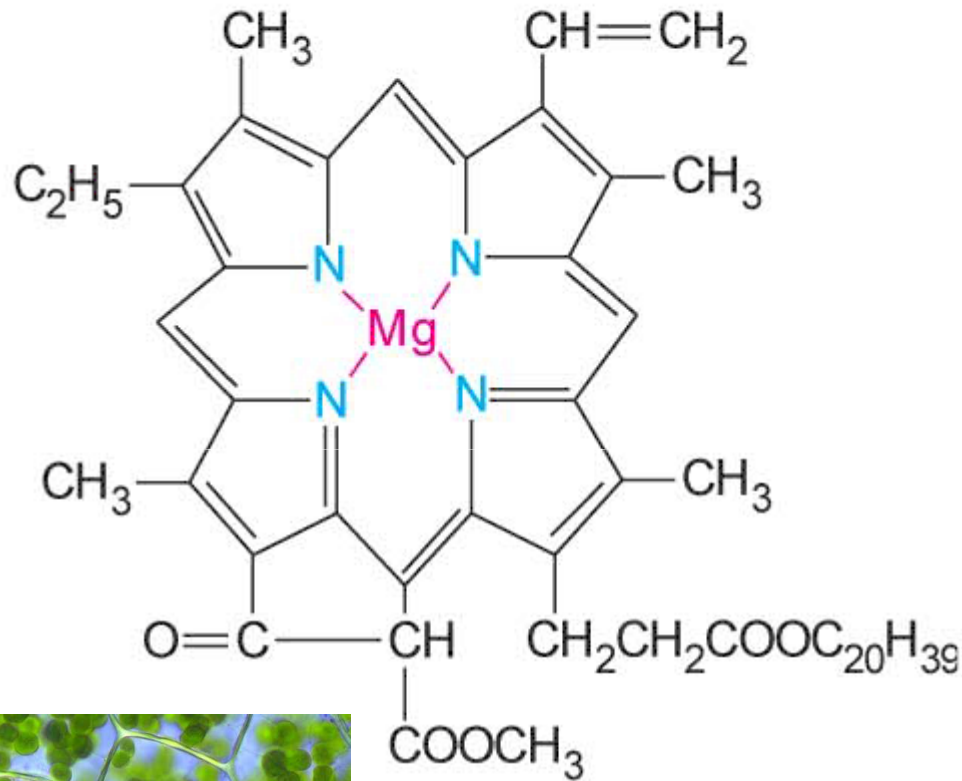
- El hierro forma parte de la hemoglobina formando compuestos de coordinación con la porfirina



Histidina



Estructura de la clorofila



CLOROFILA

