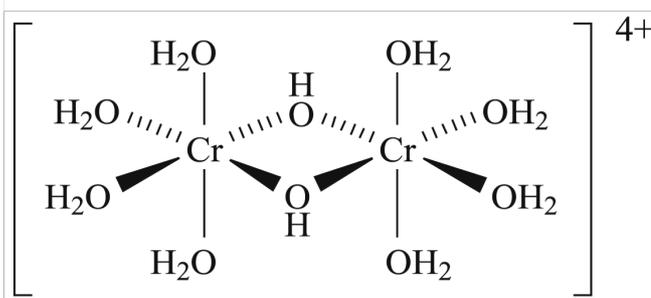
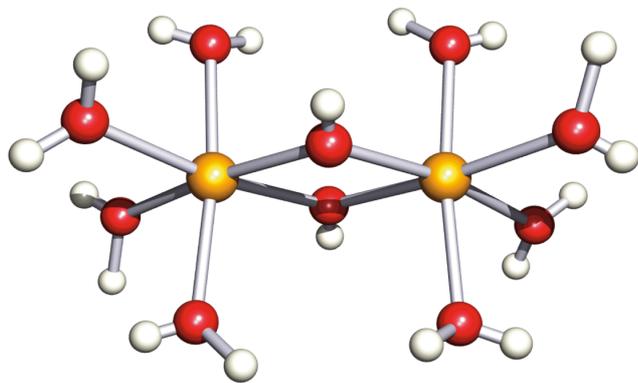




Facultat  
de Química

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

## Tema\_7A. Química de Coordinación (revisión)



referencia: L. Spiccia *et al.* (1987)  
*Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 474)

catión *di-μ-hidroxo-bis[tetraacuocromo(III)]*

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica ([jose.m.moratal@uv.es](mailto:jose.m.moratal@uv.es))



Facultat  
de Química

## Tema\_7A. Química de Coordinación (revisión)

### Índice

- 1.- Introducción
  - ¿Qué elementos se consideran metales de transición?
  - ¿qué es un complejo de un metal de transición?
- 2.- Teoría de Werner
- 3.- Conceptos básicos de compuestos de coordinación
  - estereoquímica,
  - tipos de ligandos,
  - Isomería
- 4.- Nomenclatura de los complejos metálicos

1. ¿Qué elementos se consideran metales de transición? ¿requisito?

- que presenten al menos un ión con configuración  $d^n$  incompleta

	1	2															18		
																		H	
1	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
2	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn							

Lantánidos	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Actínidos	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

radiactivos

1. ¿Qué elementos se consideran metales de transición? (\*)

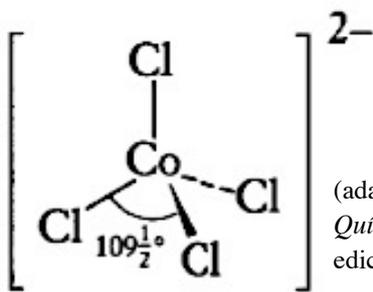
- requisito: que presenten al menos un ión con configuración  $d^n$  incompleta

Bloque d									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc $d^1s^2$	Ti $d^2s^2$	V $d^3s^2$	Cr $d^5s^1$	Mn $d^5s^2$	Fe $d^6s^2$	Co $d^7s^2$	Ni $d^8s^2$	Cu $d^{10}s^1$	Zn $d^{10}s^2$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Elementos de transición								Cn

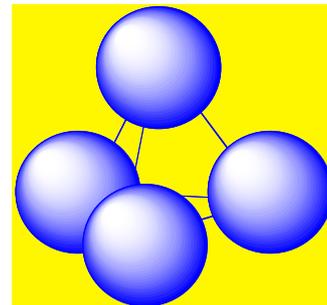
- ¿qué elementos del bloque d quedarán excluidos?
  - los del grupo 12  $\rightarrow$  iones  $M^{2+} d^{10}$
  - los del grupo 3  $\rightarrow$  iones  $M^{3+} d^0$  (configuración de gas noble)
  - los elementos 6d  $\rightarrow$  radiactivos de vida corta
- (\*) de Gr-4 a Gr-11
  - 24 elementos

## 2. ¿Qué es un complejo de un metal de transición?

- átomo o ion metálico central rodeado de un grupo de iones o moléculas neutras
  - denominadas ligandos
  - *ligando*: ion o molécula con existencia independiente
    - H<sub>2</sub>O (acu)      Cl<sup>-</sup> (cloro)                      NH<sub>3</sub> (ammino)
    - NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (etilendiamina: en, etano-1,2-diamina)
- diferencia entre clúster y complejo:



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)



**clúster: P<sub>4</sub>(s)**

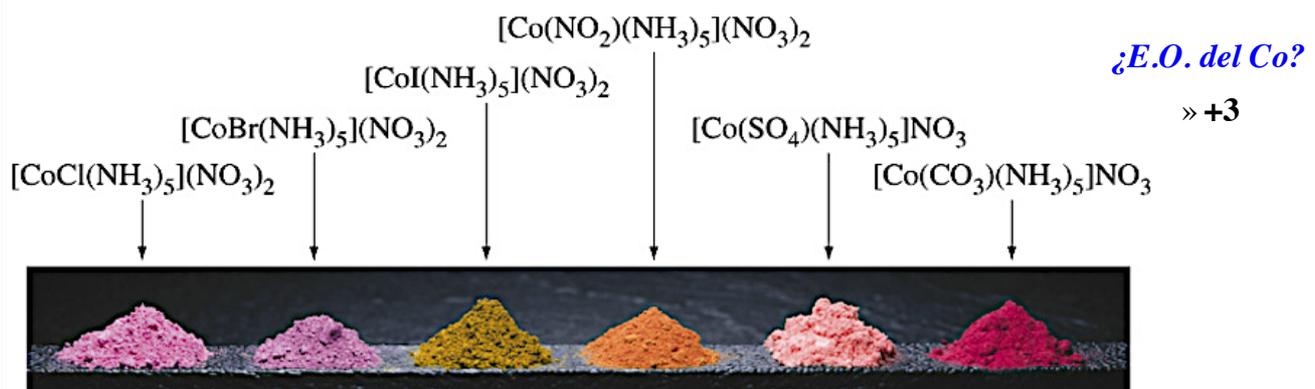
5

## 3. ¿Por qué son abundantes los complejos de metales de transición?

- presentan varios estados de oxidación y diversas estereoquímicas
- complejos de iones d<sup>n</sup> → amplia gama de colores

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	0	0	0	0	0	0	[0]
	1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4	[4]
	5	5	5				
		6	6	6			
			7				

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)



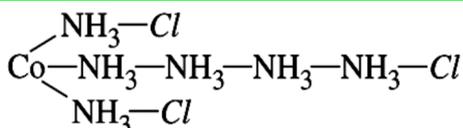
(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

6

## 1. Antecedentes: Teoría de Blomstrand-Jorgensen

## 2. Teoría de Werner

- estructuras de los complejos metálicos
- para explicar la formación de complejos metálicos propuso,
  - teoría de las cadenas (1869)
- ¿qué conceptos influyeron en Blomstrand (prof. de Química de Lund)?
  - [y en su discípulo y amigo Jorgensen (después prof. Univ. Copenhague)]
  - muy aceptada la tetravalencia del carbono
    - y la formación de cadenas C-C
- se creía que un elemento sólo podía tener un tipo de valencia
  - sugería que en los complejos de  $\text{Co}^{\text{III}}$  → sólo 3 enlaces al  $\text{Co}^{\text{III}}$
- ¿cómo explicaba el enlace en  $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ ?
  - proponía estructura en forma de cadena
  - $\text{Cl}^-$  no unido directamente a cobalto sería ionizable



- precipitaría por adición de  $\text{AgNO}_3$
- $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightarrow$  precipitarían 3  $\text{Cl}^-$

Blomstrand Chain Formula

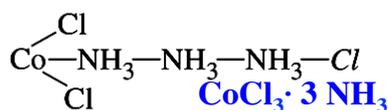
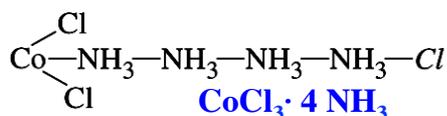
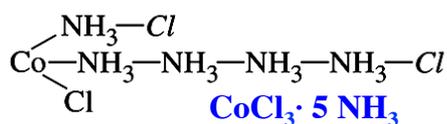
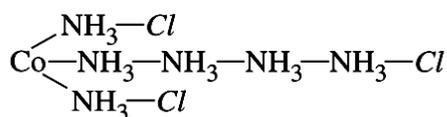
7

## 1. Teoría de Blomstrand-Jorgensen

## 2. Teoría de Werner

- 2º caso:  $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ 
  - sólo debían precipitar 2  $\text{Cl}^- \rightarrow$  confirmado experimentalmente
  - 3er  $\text{Cl}^-$  unido directamente al cobalto → no ionizable

Blomstrand Chain Formula



- 3er caso:  $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ 
  - 2  $\text{Cl}^-$  directamente unidos a cobalto
  - sólo debía precipitar 1  $\text{Cl}^- \rightarrow$  confirmado
- 4º caso:  $\text{CoCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ 
  - 2  $\text{Cl}^-$  directamente unidos a cobalto
  - debería precipitar 1  $\text{Cl}^-$
  - no se había aislado
- Jorgensen fue incapaz de aislar  $\text{CoCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ 
  - pero obtuvo el análogo de  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$
  - no era conductor
  - ¡¡ no precipitó ningún  $\text{Cl}^-$  !!
- conclusión → descartar la teoría B-J

8

## 2. Resumen teoría Werner (1893)

## 2. Teoría de Werner

- iones  $d^n$  presentan *;; 2 tipos de valencia!!*
  - *valencia primaria* (o ionizable)
    - correspondiente a la carga del ión metálico o E.O.
    - es neutralizada por aniones
  - *valencia secundaria* (no ionizable)
    - responsable de la unión (covalente) de otros iones o moléculas al ión metálico
    - *valencias secundarias* → dirigidas en el espacio alrededor ión metálico
    - *actualmente se denomina índice/nº de coordinación*
      - » *;; Werner creía que cada ión metálico tenía sólo una valencia secundaria !! Error*



Alfred Werner (1866-1919)  
Premio Nobel-1913

## 3. Bases experimentales de Werner

- *Werner y col.* → prepararon varias series de complejos (de Pt, Co, Cr, ...)
- determinaban nº de iones en disolución y cloruros ionizables
  - ¿cómo?

(\*) Lewis es posterior a Werner

9

## 3. Bases experimentales de Werner

## 2. Teoría de Werner

- determinaba nº de iones en disolución y cloruros ionizables
  - medidas de conductividad eléctrica
  - análisis gravimétrico de AgCl (adición de AgNO<sub>3</sub>)

Complejos de Pt <sup>II</sup> Composición	nº iones en disolución	formulación actual en disolución
PtCl <sub>2</sub> · 4 NH <sub>3</sub>	3	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> 2Cl <sup>-</sup>
PtCl <sub>2</sub> · 3 NH <sub>3</sub>	2	[PtCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>
PtCl <sub>2</sub> · 2 NH <sub>3</sub>	0	[PtCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2 formas: <i>isomería</i> )
KPtCl <sub>3</sub> · NH <sub>3</sub>	2	K <sup>+</sup> [PtCl <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> )] <sup>-</sup>
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	3	2 K <sup>+</sup> [PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>

- Pt<sup>II</sup> : valencia secundaria = 4 (nº coordinación)
- PtCl<sub>2</sub> · 4 NH<sub>3</sub> → 3 iones en disolución:
  - sólo explicable si los 2 Cl<sup>-</sup> no están unidos covalentemente al ión metálico
- PtCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>3</sub> → 2 iones en disolución:
  - sólo 1 Cl<sup>-</sup> es ionizable, el otro Cl<sup>-</sup> forma parte de la esfera de coordinación

10

**TABLE 9.1 Comparison of Blomstrand's Chain Theory and Werner's Coordination Theory**

Werner Formula (Modern Form)	Number of Ions Predicted	Blomstrand Chain Formula	Number of Ions Predicted
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{Cl} \end{array}$	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	2

NOTE: The italicized chlorides dissociate in solution, according to the two theories.

<sup>3</sup> A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267; *Berichte*, **1907**, 40, 4817; **1911**, 44, 1887; **1914**, 47, 3087; A. Werner and A. Miolati, *Z. Phys. Chem.*, **1893**, 12, 35; **1894**, 14, 506; all translated by G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry, Part 1*, New York, 1968.

(adaptada de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Prentice Hall, 2011)

11

## 4. Aplicación teoría Werner

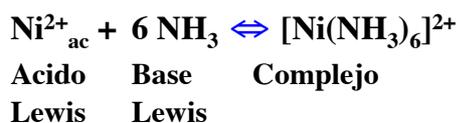
## 2. Teoría de Werner

- **complejos de  $\text{Co}^{\text{III}}$  :**
  - *valencia primaria* = 3 → satisfecha por aniones
  - *valencia secundaria* = 6 → satisfecha por ligandos neutros o iónicos
- **$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$  , según Werner**
  - 6  $\text{NH}_3$  *usaban* las valencias secundarias uniéndose directamente a  $\text{Co}^{\text{III}}$
  - 3  $\text{Cl}^-$  → *neutralizan la valencia primaria*, pero ...
    - no están directamente unidos a  $\text{Co}^{\text{III}}$  en la esfera de coordinación
    - quedarán más alejados → menos fuertemente unidos a  $\text{Co}^{\text{III}}$
    - » así que serán ionizables y precipitables con  $\text{AgNO}_3$
- **$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$** 
  - 4  $\text{NH}_3$  *satisfacen* las valencias secundarias uniéndose directamente a  $\text{Co}^{\text{III}}$
  - también 2  $\text{Cl}^-$  estarían en la esfera de coordinación
    - *ejerciendo una función doble*,
    - » *satisfacer valencia secundaria pero también primaria*
  - sólo 1  $\text{Cl}^-$  sería ionizable y precipitable con  $\text{AgNO}_3$

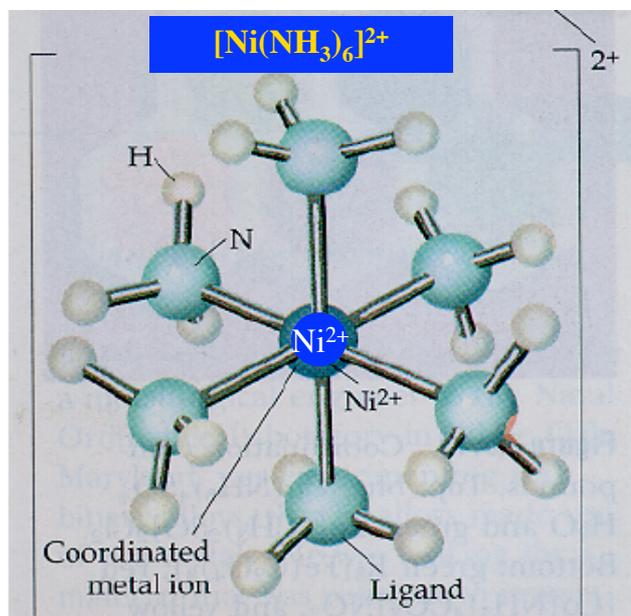
12

5. Formación de complejos de metales de transición (lenguaje actual)

- resultan de la formación de enlaces covalentes coordinados
  - entre el ión metálico
    - ácido de Lewis
  - los ligandos
    - bases de Lewis



$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$   
 catión hexaamminoniquel(II)



(\*) Lewis es posterior a Werner

1. Estereoquímica de los complejos metálicos

- átomo dador
  - átomo del ligando que cede densidad electrónica al ion metálico
- i. c. (o n. c.)
  - número de átomos dadores unidos al átomo central
- complejos con ligandos simples
  - n. c. más frecuentes → 4 y 6
- amplia gama de geometrías

TABLE 25.1 Some Common Coordination Numbers of Metal Ions

		$\text{Cr}^{3+}$	6
$\text{Fe}^{2+}$	6	$\text{Fe}^{3+}$	6
$\text{Co}^{2+}$	4, 6	$\text{Co}^{3+}$	6
$\text{Ni}^{2+}$	4, 6	$\text{Au}^{3+}$	4
$\text{Cu}^{2+}$	4, 6	$\text{Pt}^{4+}$	6
$\text{Zn}^{2+}$	4		
$\text{Pt}^{2+}$	4		

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

## 1. Estereoquímica de los complejos metálicos

## 3. Conceptos básicos

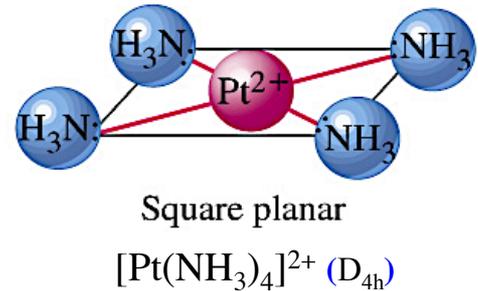
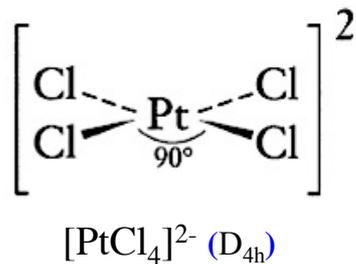
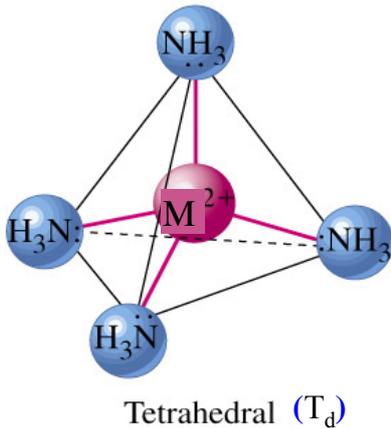
– n. c.'s más frecuentes → 4 y 6

### • 1.- Número de coordinación 4 ¿geometrías?

▪ geometrías tetraédrica y cuadrado-plana

– tetraédrica ( $T_d$ ) → más común para iones 1ª serie de transición: p.ej.  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

– cuadrado-plana ( $D_{4h}$ ) → más frecuente para iones 2ª y 3ª serie transición (ver T-7B)



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

15

## 1. Estereoquímica de los complejos metálicos

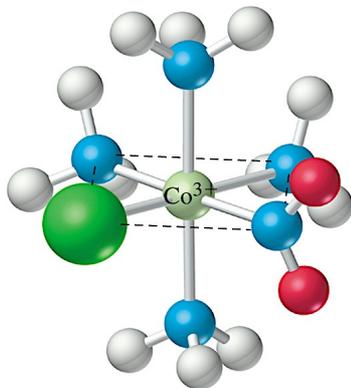
## 3. Conceptos básicos

– n. c.'s más frecuentes → 4 y 6

### • 2.- Número de coordinación 6

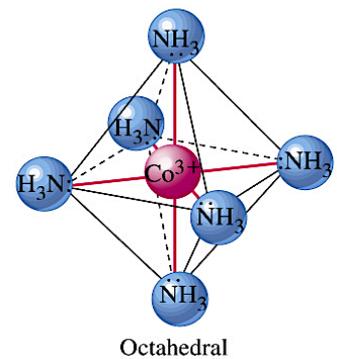
▪ n. c. más frecuente en complejos con ligandos simples

▪ la mayoría → estructura octaédrica

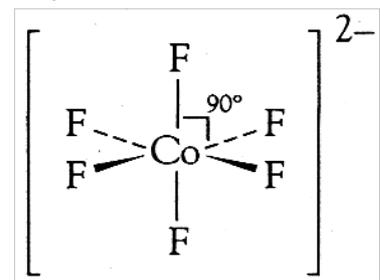


(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- complejos de cobalto → EO's +2 y +3
- se requiere el  $\text{F}^-$  para alcanzar EO +4



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)



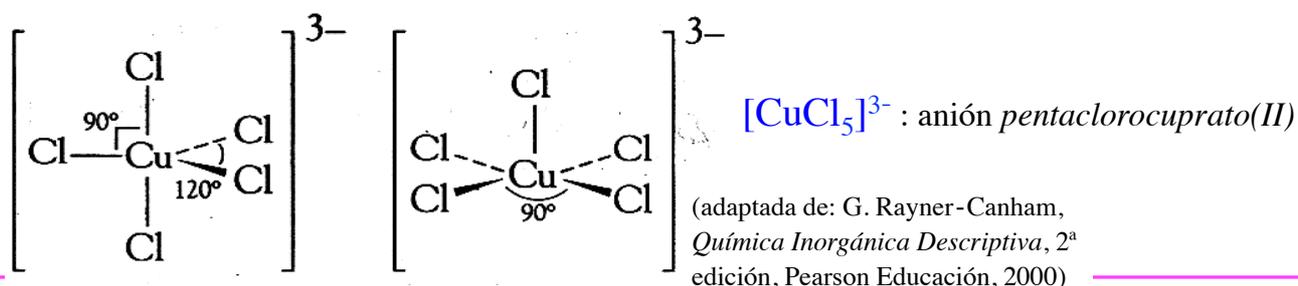
$[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$  : catión tetraamminocloronitrito-N-cobalto(III)

16

## 1. Estereoquímica de los complejos metálicos

## 3. Conceptos básicos

- 3.- Número de coordinación 5
  - n. c. poco frecuente en complejos con ligandos simples
  - 2 posibles estereoquímicas
    - bpirámide trigonal
    - pirámide de base cuadrada
  - pequeña diferencia energética entre ambas
    - preferencia estereoquímica → determinante ión metálico
  - $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  → en fase sólida ambas estereoquímicas



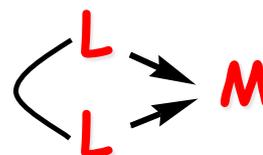
17

## 2. Tipos de ligandos

## 3. Conceptos básicos

- Ligandos
  - átomos, moléculas o iones unidos al ión metálico
- 1.- Clasificación según el nº de átomos dadores
  - monodentados → sólo un átomo dador ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ , ...)
  - polidentados o quelantes (*chelos* = garra)
    - dos o más átomos dadores (en,  $\text{ox}^{2-}$ ,  $\text{EDTA}^{4-}$ , ...)

- » bidentado
- » tridentado
- » tetradentado
- » pentadentado
- » hexadentado



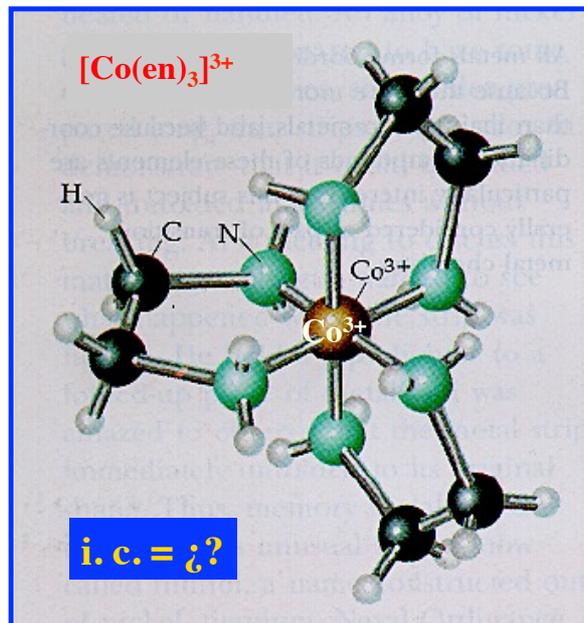
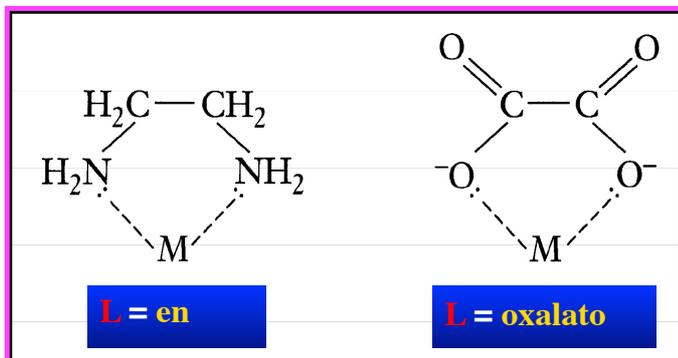
18

## 2. Tipos de ligandos

## 3. Conceptos básicos

### 1) Ligandos bidentados

– 2 átomos dadores (en, ox<sup>2-</sup>, ...)



(\*) en → etilendiamina (etano-1,2-diamina; IUPAC 2005)

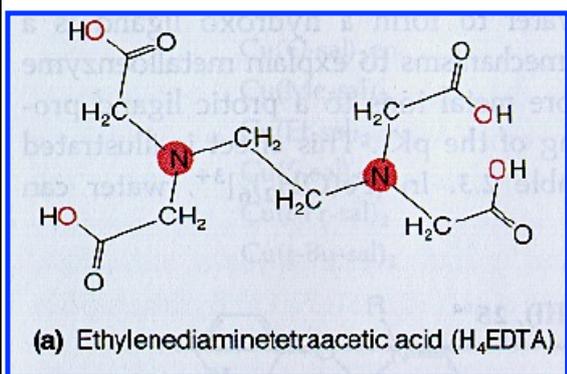
19

## 2. Tipos de ligandos

## 3. Conceptos básicos

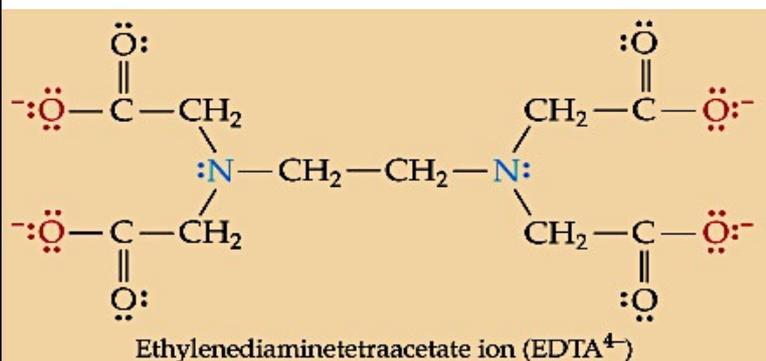
### 2) Ligandos hexadentados

– 6 átomos dadores (EDTA<sup>4-</sup>, ...)



NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (etilendiamina)

H<sub>4</sub>EDTA → resulta de sustituir los 4 H amino de la etilendiamina por 4 grupos -CH<sub>2</sub>-COOH



etilendiaminotetraacetato (EDTA<sup>4-</sup>)

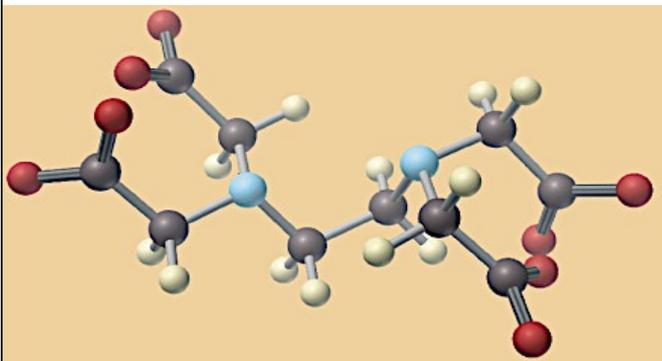
Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA<sup>4-</sup>)

20

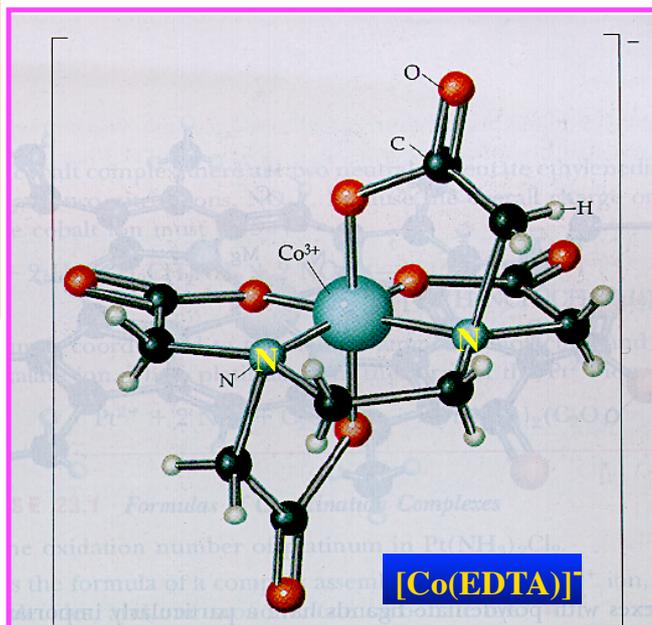
## 2. Tipos de ligandos

### 2) Ligandos hexadentados

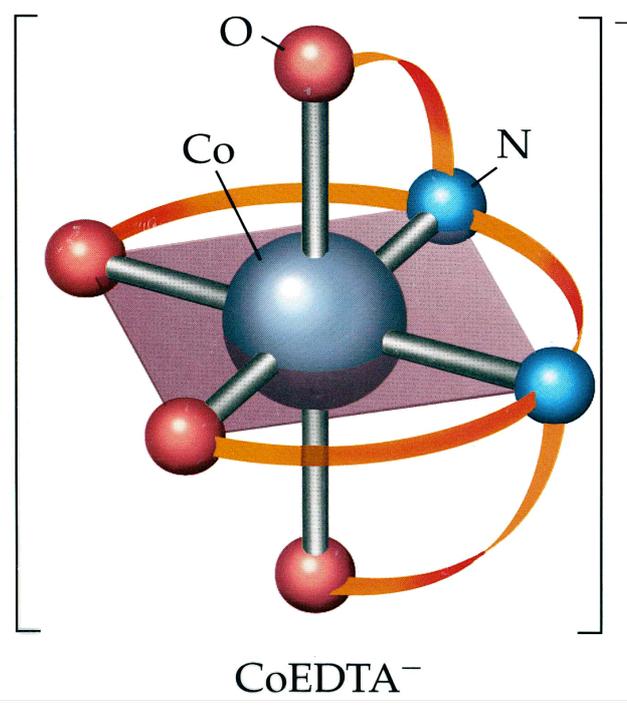
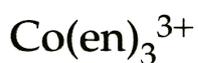
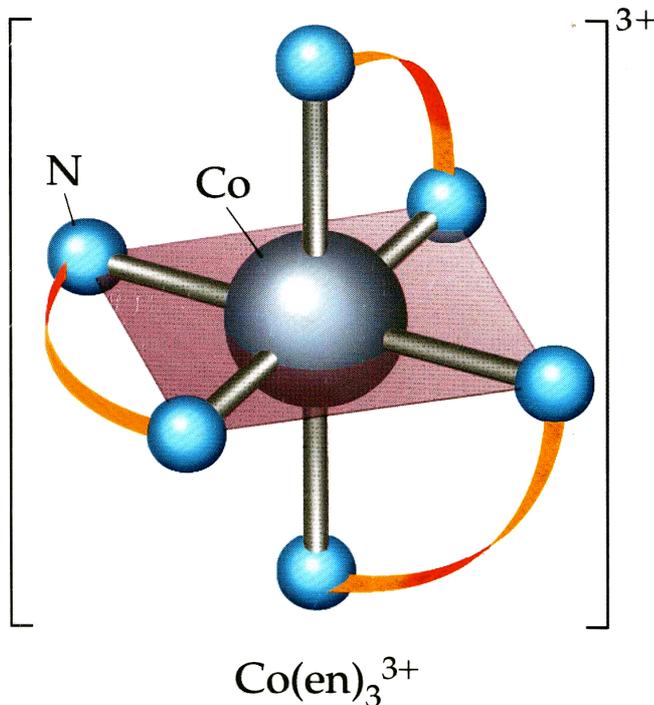
– 6 átomos dadores ( $\text{EDTA}^{4-}$ , *etilendiaminotetraacetato*)



observar que el ligando  
*“encapsula”* al ión metálico



21



representación esquemática (*resulta más simple para isomería*)

(adaptada de: T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, *Chemistry: The Central Science*, 7th ed, Prentice Hall Inc., 1997)

22

## 2. Tipos de ligandos

TABLE 9.3 Common Chelating Amines

Chelating Points	Common Name	IUPAC Name	Abbreviation	Formula
monodentate	ammine, methylamine	ammine, methylamine		NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
bidentate	ethylenediamine	<b>ethane-1,2-diamine</b>	en	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
tridentate	diethylenetriamine	2,2'-diaminodiethylamine or 1,4,7-triazaheptane	dien	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
tetradentate	triethylenetetraamine	1,4,7,10-tetraazadecane	trien	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	$\beta$ , $\beta'$ , $\beta''$ - triaminotriethylamine	$\beta$ , $\beta'$ , $\beta''$ -tris(2- aminoethyl)amine	tren	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
pentadentate	tetraethylenepentamine	1,4,7,10,13- pentaazatridecane		NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
hexadentate	ethylenediaminetetraacetate	1,2-ethanediyl (dinitrilo) tetraacetate	EDTA	$\begin{array}{c} \text{OOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{OOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$

(adaptada de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Prentice Hall, 2011)

## 2. Tipos de ligandos

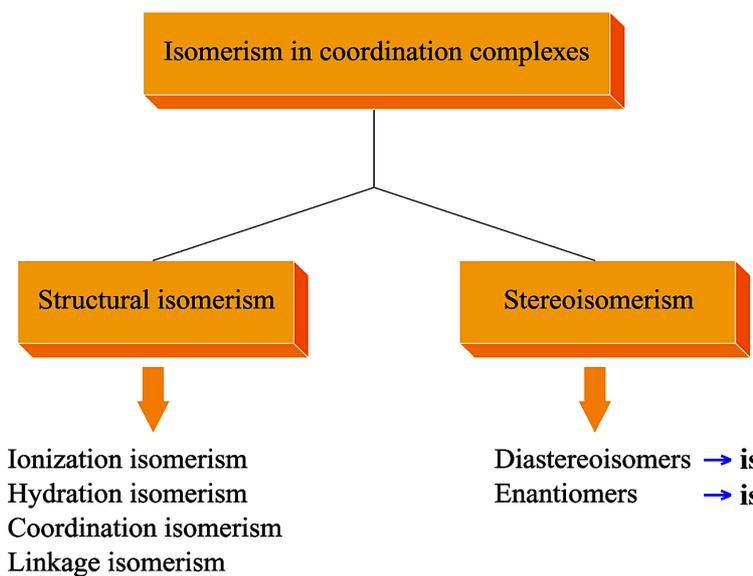
## • 2.- Ligandos y Estados de Oxidación

- E.O. preferido por un ión → en gran medida depende del ligando
- 1) Ligandos que tienden a estabilizar bajos EO's
  - los 2 más comunes → monóxido de carbono y cianuro (bases blandas)
    - » Fe(CO)<sub>5</sub> → EO = 0                      *pentacarbonilhierro(0)*
- 2) Ligandos que tienden a estabilizar altos EO's
  - fluoruro y óxido (bases duras)
    - » [CoF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> → EO (Co) = 4 (raro)      » anión *hexafluorocobaltato(IV)*
    - » [FeO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> → EO (Fe) = 6 (raro)      » anión *tetraoxoferrato(VI)*
- 3) Ligandos que tienden a estabilizar EO's habituales
  - casi todos los ligandos comunes → agua, amoníaco, iones haluros, ...
  - muchos ciano-complejos

### 3. Isomería en compuestos de coordinación

### 3. Conceptos básicos

- **isómeros** → compuestos con la misma *composición* pero distintas propiedades
  - **estructurales** → diferentes enlaces al ión metálico
  - **estereoisómeros** → idénticos enlaces con el ión metálico



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

#### • 1.- Isomería Estructural

- exclusiva de los complejos metálicos (\*)

#### • 2.- Estereoisómeros

- difieren en la distribución espacial de los ligandos

(\*) no se presenta en sales u otros compuestos inorgánicos

25

### 3. Isomería en compuestos de coordinación

### 3. Conceptos básicos

#### • 1.- Isomería Estructural

##### ▪ 1) Isomería de *enlace*

– algunos ligandos se pueden unir por distintos átomos dadores (*ambidentados*)

– **ión sulfocianuro:**

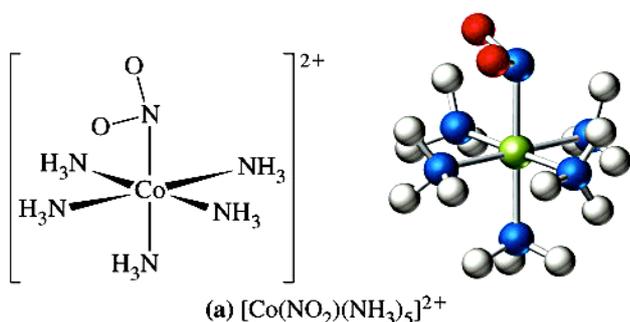
»  $\text{NCS} \rightarrow \text{M}$  tiocianato-S

»  $\text{SCN} \rightarrow \text{M}$  tiocianato-N

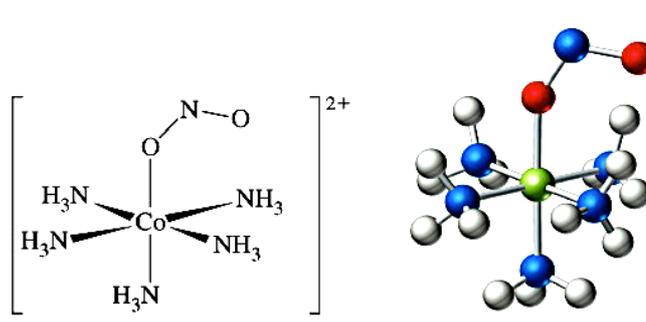
– **ión nitrito:**  $\text{CoCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5 \rightarrow 2$  compuestos diferentes

» **ligando nitrito-N** → forma amarilla  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

» **ligando nitrito-O** → forma roja  $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$



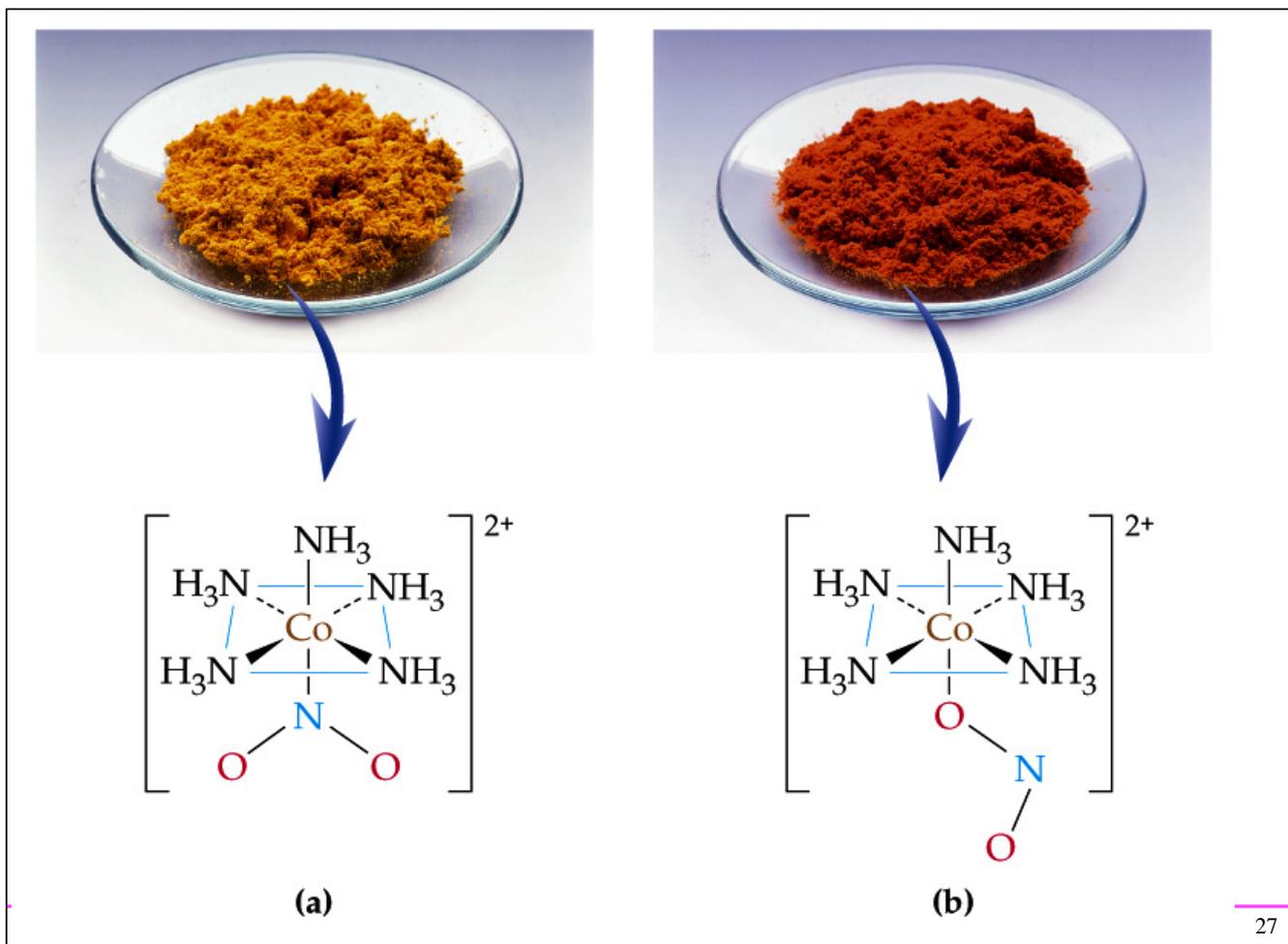
(a) catión pentaamminonitrito-N-cobalto(III)



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

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

26



27

### 3. Isomería en compuestos de coordinación

### 3. Conceptos básicos

- 1.- Isomería Estructural

- 2) Isomería de *ionización*

- al disolver los isómeros de ionización se originan distintos iones

- $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}(\text{SO}_4) \rightarrow$  se aislan 2 compuestos diferentes (*con la misma composición*)

- a) forma rojo-violeta

- » al adicionar  $\text{Ba}^{2+}$  precipita  $\text{BaSO}_4$

- » con  $\text{Ag}^+$  no se forma precipitado

- » forma rojo-violeta  $\rightarrow [\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ; sulfato *ionizable*  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$

- b) forma roja

- » al adicionar  $\text{Ba}^{2+}$  no precipita

- » con  $\text{Ag}^+$  se forma precipitado  $\text{AgBr}$

- » forma roja  $\rightarrow [\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]^+$ ; bromuro *ionizable*  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$

28

## • 1.- Isomería Estructural

▪ 3) Isomería de *hidratación*

– similar a ionización

– isómeros con diferentes ligandos

» diferente n° de moléculas de H<sub>2</sub>O coordinadas– CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O → 3 compuestos diferentes

– i) forma violeta → precipitan 3 iones cloruro



– ii) forma verde-claro → precipitan 2 iones cloruro



– iii) forma verde-oscuro → precipita 1 ión cloruro

▪ 4) Isomería de *coordinación*

– sólo posible en sales cuyo catión y anión → iones complejos

– se origina → intercambio de ligandos entre ambos centros metálicos

(\*) [Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Cr<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>] : hexacianocromato(III) de hexaamminocobalto(III)

29

## 3. Isomería en compuestos de coordinación

## • 2.- Estereoisomería

▪ más frecuente en geometría octaédrica que tetraédrica

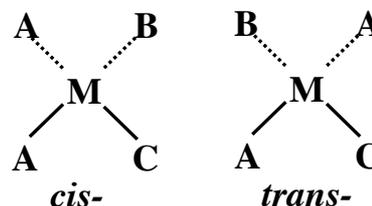
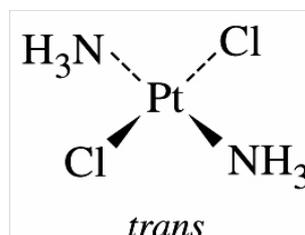
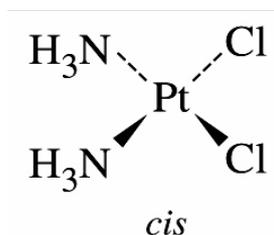
▪ 1) Isomería *geométrica*

– al menos 2 ligandos diferentes

– a) complejos *tetraédricos*

» direcciones de enlace todas equivalentes → ¿n° de isómeros?

» sólo un isómero

– b) complejos *cuadrado-planos* (MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> y MA<sub>2</sub>BC)» 2 isómeros → *cis-* y *trans-* → (90° y 180° respectivamente)(adaptada de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Prentice Hall, 2011)

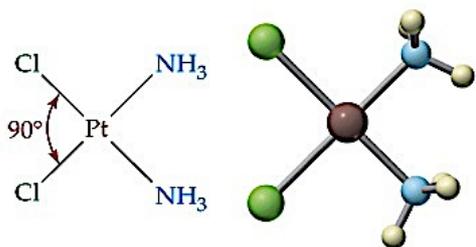
30

# 1) Isomería geométrica

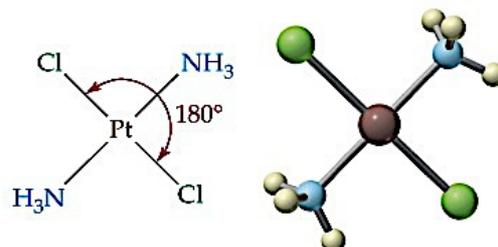
## 3. Conceptos básicos

### - b) complejos cuadrado-planos

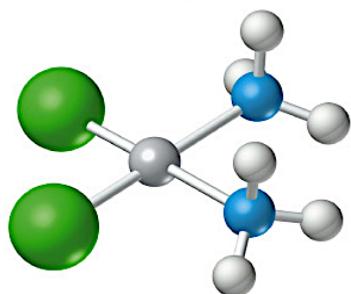
» 2 isómeros → cis- y trans-



(a) cis

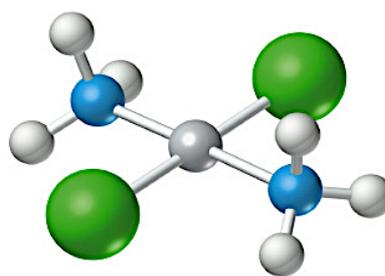


(b) trans



$\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

cis-diamminodichloroplatino(II)



$\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

trans-diamminodichloroplatino(II)

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

31

# 3. Isomería en compuestos de coordinación

## 3. Conceptos básicos

### • 2.- Estereoisomería

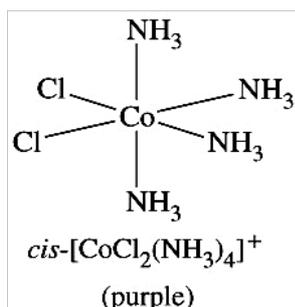
#### ▪ 1) Isomería geométrica

### - c) complejos octaédricos ( $\text{MA}_2\text{B}_4$ y $\text{MA}_3\text{B}_3$ )

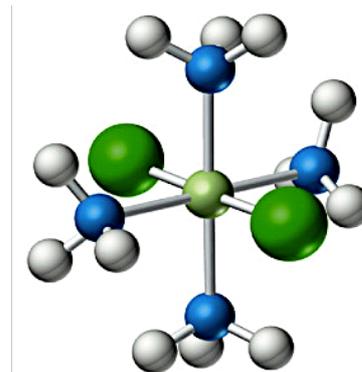
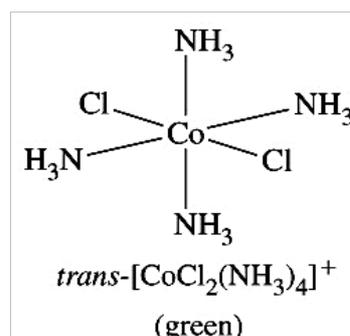
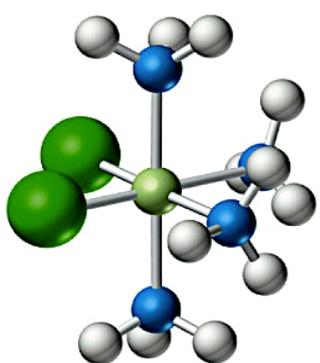
» 2 isómeros

» i) complejos  $\text{MA}_2\text{B}_4$

» 2 isómeros → cis- y trans- ( $90^\circ$  y  $180^\circ$  respectivamente)



cation *cis*-tetraamminodichlorocobalto(III)



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

32

### 3. Isomería en compuestos de coordinación

### 3. Conceptos básicos

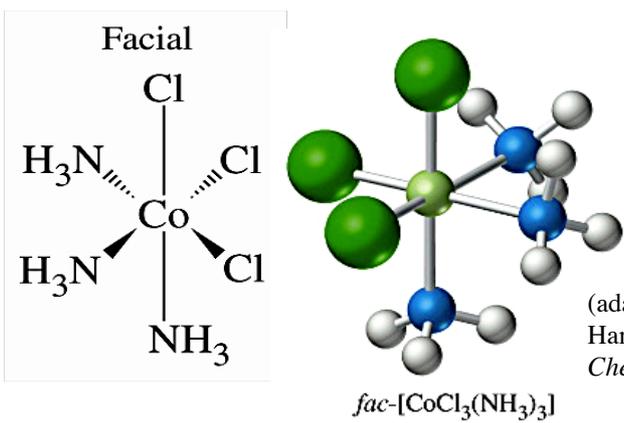
#### • 2.- Estereoisomería

##### ▪ 1) Isomería geométrica

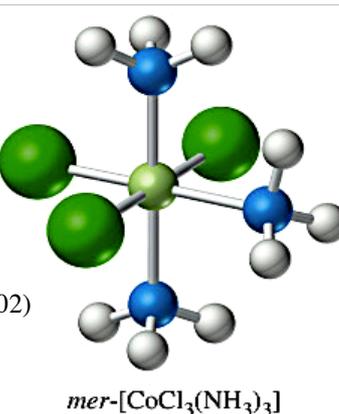
– c) complejos octaédricos ( $MA_2B_4$  y  $MA_3B_3$ )

» ii) complejos  $MA_3B_3$

» 2 isómeros  $\rightarrow$  *fac*- (facial), *mer*- (meridional)



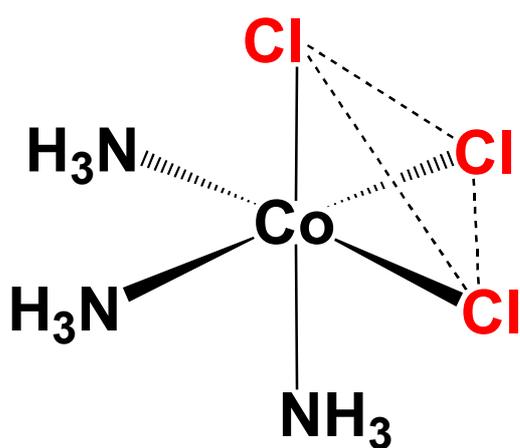
(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)



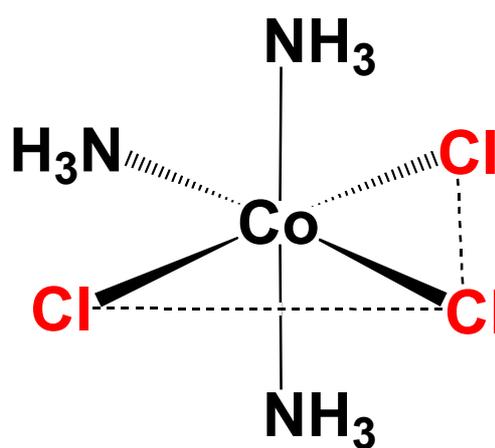
*fac*- (facial): los 3 átomos dadores en la misma cara octaédrica

*mer*- (meridional): los 3 átomos dadores en el mismo meridiano o perímetro

33



*fac*-triamminotrichlorocobalto(III)



*mer*- .....

34

### 3. Isomería en complejos

### 3. Conceptos básicos

- 2.- Estereoisomería

- 2) Isomería óptica

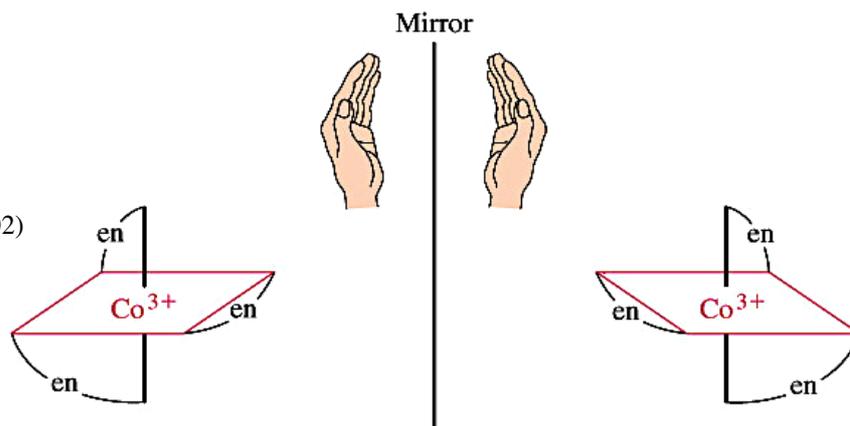
- isómeros ópticos:

- » pares de compuestos donde uno es imagen especular del otro pero ...  
*no son superponibles* → *enantiómeros*

- a) caso más simple → 3 ligandos bidentados unidos al ión metálico

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

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)



35

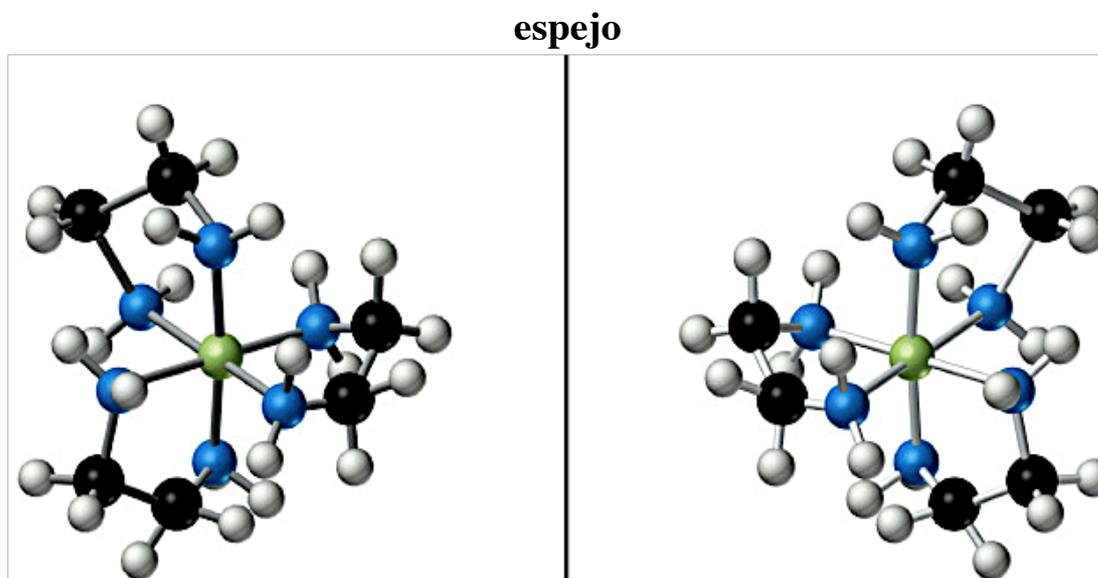
### 3. Isomería en complejos

### 3. Conceptos básicos

- 2.- Estereoisomería

- 2) Isomería óptica

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



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

36

### 3. Isomería en complejos

### 3. Conceptos básicos

#### • 2.- Estereoisomería

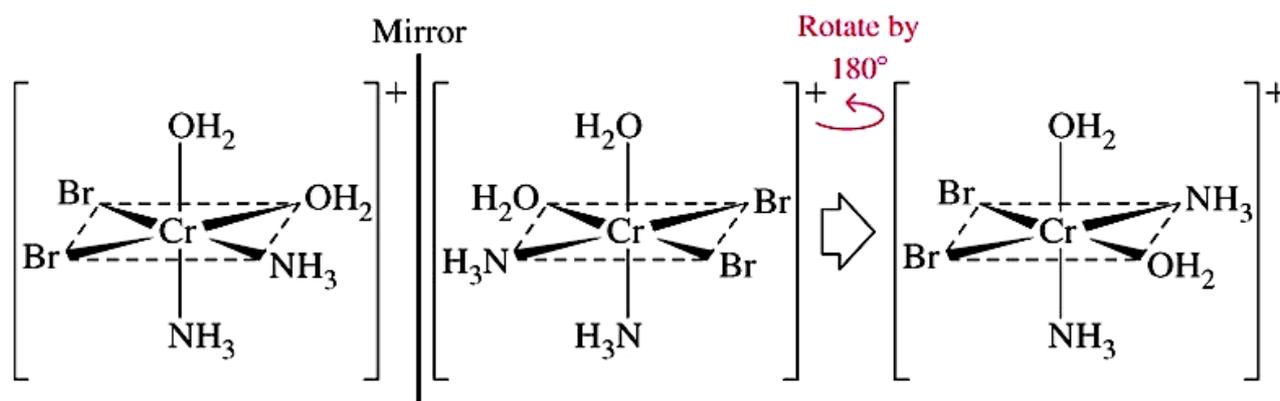
##### ▪ 2) Isomería óptica

– ¿cómo comprobamos que el par de *enantiómeros* no son superponibles?

»  $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^+$  → *enantiómeros*

» [*cación diacuodiamminodibromocromo(III)*]

» al girar  $180^\circ$  uno de ellos → no son superponibles



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

37

### 3. Isomería en complejos

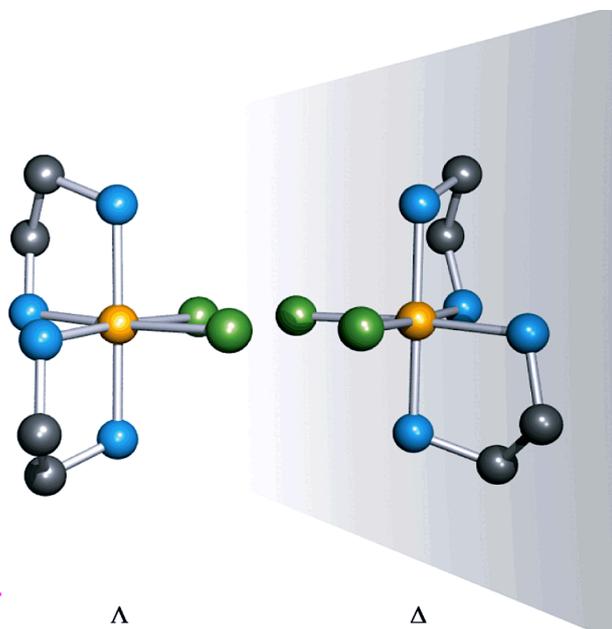
### 3. Conceptos básicos

#### • 2.- Estereoisomería

##### ▪ 2) Isomería óptica

– complejo  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  → 2 isómeros geométricos *cis-* y *trans-*

» sólo el isómero *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  → 2 isómeros ópticos



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

Δ

Δ

38

### 3. Isomería en complejos

### 3. Conceptos básicos

#### • 2.- Estereoisomería

##### ▪ 2) Isomería óptica ¿en complejos tetraédricos?

– complejos  $T_d$  → se podría generar una estructura quiral de 2 formas:

– a) complejos con 4 átomos dadores distintos

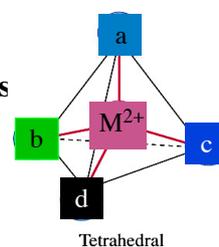
» difícil que se puedan aislar complejos  $T_d$  con 4 ligandos diferentes

» demasiado lábiles para ser resueltos (aislables)

– b) 2 ligandos bidentados con átomos dadores diferentes (A-B)

» no se conocen ejemplos de metales de transición

» J. E. Huheey da como ejemplo un complejo de  $Be^{2+}$



39

### 4. Nomenclatura y Formulación

#### Reglas de nomenclatura y formulación de complejos simples

##### • 1.- Para escribir la fórmula del complejo

▪ especie compleja se formula entre *corchetes* de acuerdo con el orden:

– primero ion metálico, seguido de ligandos aniónicos, y luego neutros.

» ejemplo:  $[CrCl_3(NH_3)_3]$

▪ en una sal compleja primero se escribe el catión y luego el anión

– ejemplo:  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

##### • 2.- La especie compleja se nombra de acuerdo con el siguiente orden:

▪ primero los ligandos, en orden alfabético, y después el ion metálico

▪ el E.O. del ion metálico se indica entre paréntesis con números romanos

##### • 3.- Si el complejo es no iónico se nombra mediante una única palabra:

▪  $[CrCl_3(NH_3)_3] \rightarrow$  triamminotriclorocromo(III)

40

## Reglas de nomenclatura y formulación de complejos simples

- 4.- a) si la especie compleja es aniónica
  - cambiar la terminación del ion metálico por -ato
  - en unos pocos casos (hierro, cobre, oro, plata), se usa la procedencia latina del nombre del metal (ferrato, cuprato, aurato, argentato)
- 4b) si la especie compleja es neutra o catiónica
  - no se modifica el nombre del ion metálico
- 5.- Si el complejo es una sal,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  :
  - se nombra primero el anión, sigue la partícula *de* y después el catión
  - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightarrow$  cloruro de tetraamminoplatino(II)
- 6.- Nombres de los ligandos:
  - a) los ligandos neutros o catiónicos no se modifican:
    - $\text{CH}_3\text{-NH}_2$  metilamina;  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$  etano-1,2-diamina (en)
    - $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  trifenilfosfina
  - 4 excepciones:  $\text{H}_2\text{O}$  acuo;  $\text{NH}_3$  ammino;  $\text{CO}$  carbonil;  $\text{NO}$  nitrosil

41

## Reglas de nomenclatura y formulación de complejos simples

- 6.- Nombres de los ligandos:
  - b) los ligandos aniónicos terminan en -o:

especie	anion	ligando	especie	anion	ligando
$\text{F}^-$	fluoruro	<b>fluoro</b>	$\text{OH}^-$	hidróxido	<b>hidroxo</b>
$\text{Cl}^-$	cloruro	<b>cloro</b>	$\text{O}^{2-}$	óxido	<b>oxo</b>
$\text{Br}^-$	bromuro	<b>bromo</b>	$\text{O}_2^-$	superóxido	<b>superoxo</b>
$\text{I}^-$	yoduro	<b>yodo</b>	$\text{O}_2^{2-}$	peróxido	<b>peroxo</b>
$\text{CN}^-$	cianuro	<b>ciano</b>	$\text{S}^{2-}$	sulfuro	<b>tio</b>
$\text{NH}_2^-$	amida	<b>amido</b>	$\text{SCN}^-$	sulfocianuro	<b>tiocianato</b>

- 7.- El número de veces que un ligando aparece en un complejo:
  - a) ligandos simples ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ...): se indica con los prefijos mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, ...
  - b) ligandos con nombre complicado o cuando puede haber confusión con el nombre del ligando:
    - usar los prefijos alternativos: *bis-*, *tris-*, *tetrakis-* y el nombre del ligando entre paréntesis.

42

## Reglas de nomenclatura y formulación de complejos simples

- 7.- El número de veces que un ligando aparece en un complejo:
  - b) cuando puede haber confusión con el nombre del ligando ... bis-, tris-, ...
    - ejemplo  $[\text{MX}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3] \rightarrow \dots$  ¿trimetilamina? ...
      - » se confundiría con  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
    - se nombraría  $\rightarrow$  tris(metilamina)
- 8.- Caso de ligandos ambidentados:
  - ligando ambidentado  $\text{SCN}^-$ :
    - posponer el átomo dador al nombre del ligando.
    - $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \rightarrow$  hexatiocianato-N-cromato(III) de amonio
    - $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}(\text{SCN})_6] \rightarrow$  hexatiocianato-S-platinato(II) de amonio

## Reglas de nomenclatura y formulación de complejos simples

- 9.- Complejos polinucleares
  - ligandos que actúan de puente entre dos centros metálicos se indican con el prefijo  $\mu$ - antepuesto al nombre del ligando
  - $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_5$ 
    - cloruro de pentaamminocobalto(III)- $\mu$ -amido-acuotetraamminocobalto(III)
  - $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3](\text{NO}_3)_3$ 
    - nitrato de triamminocobalto(III)-tri- $\mu$ -hidroxo-triamminocobalto(III)
    - o “preferentemente”: nitrato de tri- $\mu$ -hidroxo-bis[triamminocobalto(III)]
  - $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ 
    - cloruro de  $\mu$ -hidroxo-bis[pentaamminocromo(III)]