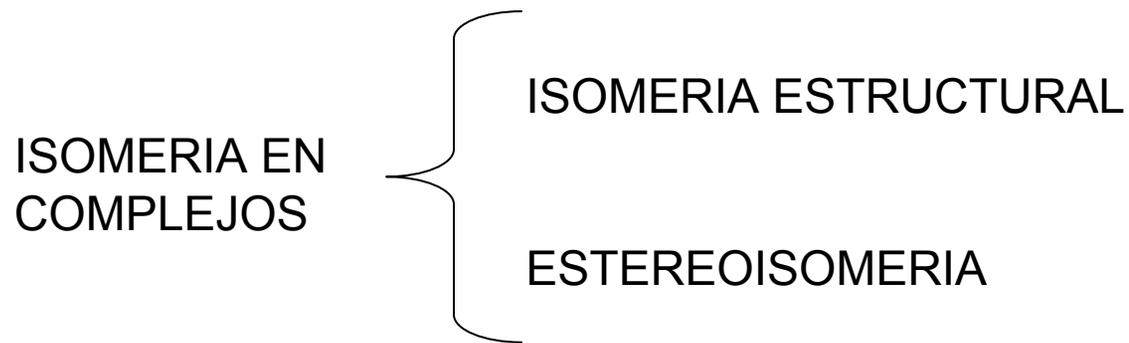


1.3.

Compuestos de Coordinación

Isomería



ISÓMEROS tienen = Peso molecular, Fórmula empírica
≠ propiedades

Isomería Estructural

- de coordinación

Tienen la misma fórmula empírica, pero hay una inversión en los grupos de coordinación

- de hidratación

El agua puede estar enlazada

- Coordinada al catión
- Fuera de la esfera de coordinación

Isomería Estructural

- de ionización

Producen diferentes iones en solución

- de enlace

Hay ligandos que pueden coordinarse al átomo central en más de una forma, debido a la existencia de más de un átomo donante (-NO₂ y -ONO)

- de polimerización

Tienen la misma fórmula empírica pero distinta fórmula verdadera

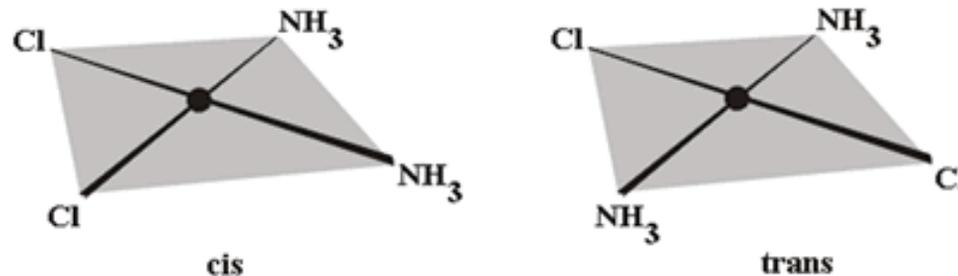
Isomería geométrica o Estereoisomería

Se presenta en:

- compuestos de $NC = 4$ (geometría plano-cuadrada)
- compuestos de $NC = 6$ (geometría octaédrica)

- Complejos de fórmula general MX_2L_2

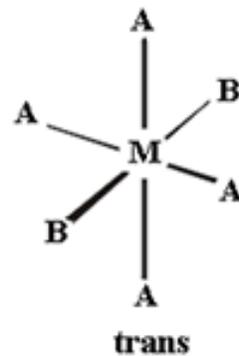
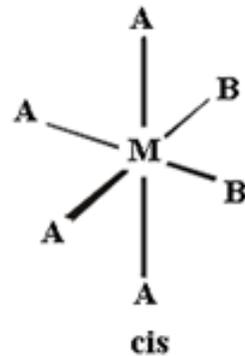
Si su geometría fuera tetraédrica existiría sólo un isómero, pero si fuera plano cuadrada, podrían darse dos isómeros: **CIS** y **TRANS**



Isomería geométrica o Estereoisomería

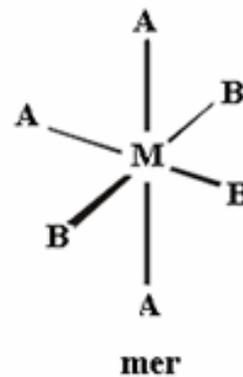
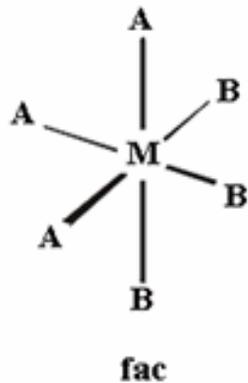
- Complejos de fórmula general MX_2L_4

Los dos ligandos iguales pueden situarse en posiciones contiguas (isómero **CIS**) o en posiciones diametralmente opuestas (isómero **TRANS**)



Isomería geométrica o Estereoisomería

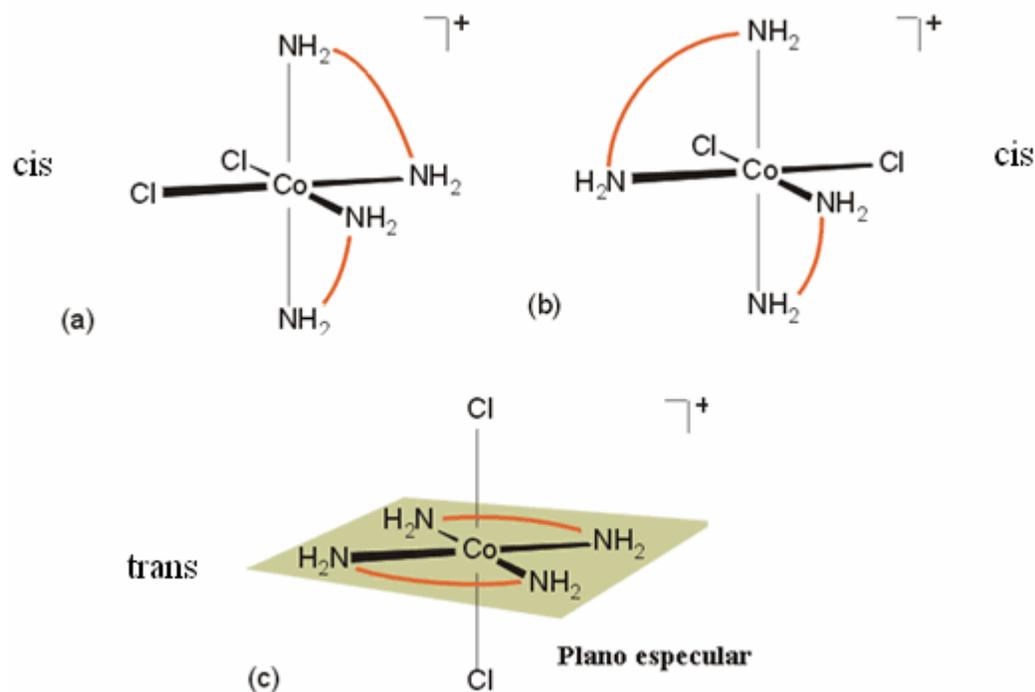
- Complejos de fórmula general MX_3L_3
- Si los tres ligandos A se encuentran la misma cara del octaedro: isómero *fac* (facial).
- Si los tres ligandos A se encuentran alrededor de un perímetro o meridiano del octaedro: isómero *mer* (meridional)



Isomería Óptica

- **Complejo quiral**: no es superponible con la de su imagen especular
- Dos complejos quirales, cada uno de los cuales es la imagen especular del otro se conocen como **isómeros ópticos**.
- Los dos isómeros ópticos forman un par de **enantiómeros**.
- Isómeros ópticos son ópticamente activos: un enantiómero gira el plano de la luz polarizada en una dirección y el otro rota dicho plano el mismo ángulo pero en dirección contraria.
- Complejos de geometría tetraédrica presentan isómeros ópticos si los cuatro ligandos unidos al átomo metálico central son diferentes.

- También se observa en complejos de geometría octaédrica que poseen ligandos bidentados o quelantes. Ej.: $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$



Isómero *cis* es violeta, el *trans* es verde.

El isómero *cis* no puede superponerse sobre su imagen especular: son dos enantiómeros.

El isómero *trans* presenta un plano de simetría que hace que las imágenes especulares sean idénticas, por lo que no presenta actividad óptica.

De forma general, un compuesto de coordinación presentará quiralidad cuando no posea ningún plano de simetría o centro de inversión.

Teorías del Enlace Coordinado en los Complejos

- Teoría del Enlace de Valencia
- Teoría del Campo Cristalino
-  • Teoría del Campo del Ligando
- Teoría del Orbital Molecular

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

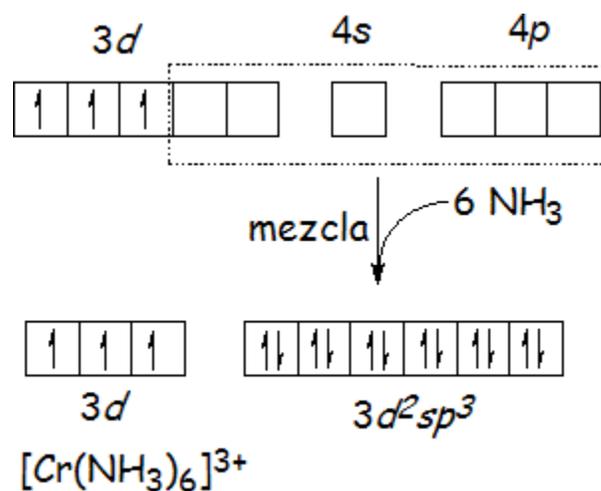
- En la formación de los iones complejos, los orbitales llenos de los ligandos solapan con los orbitales *d* vacíos del ión metálico.
- *Ligando (base de Lewis) dona un par de electrones*
- *Ión metálico (ácido de Lewis) lo acepta*
⇒ *forman uno de los enlaces covalentes del ión complejo*
- Enlace Covalente Coordinado: Enlace en el que un átomo del enlace contribuye con ambos electrones (una vez formado es idéntico a cualquier enlace covalente sencillo).
- De manera similar a la TEV estudiada para compuestos covalentes, para los compuestos de coordinación, el modelo propone que el número y tipo de orbitales híbridos del ion metálico ocupados por los pares de electrones cedidos por los ligandos determina la geometría del ión complejo.

Complejos octaédricos

- Ej.: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (es paramagnético)

Cr ($Z = 24$): $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$

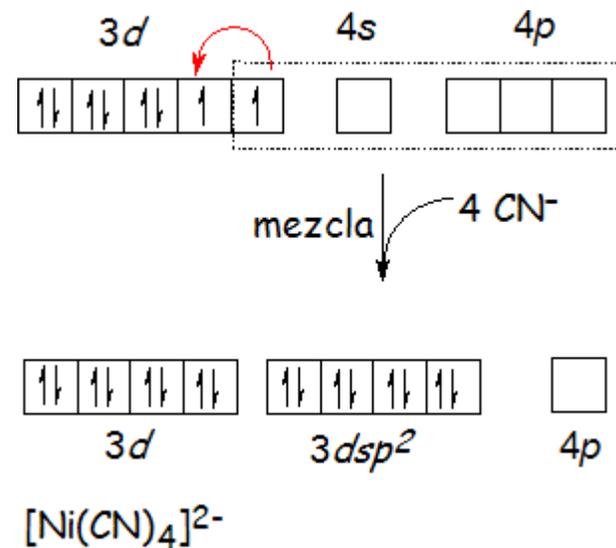
Cr^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^3$



Complejos plano-cuadrados

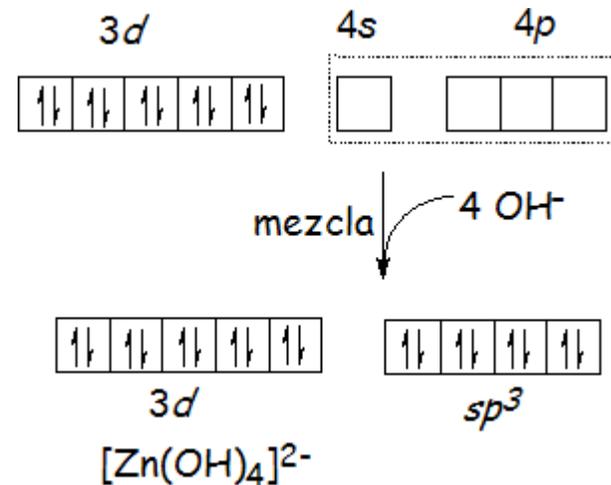
Ej: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (es diamagnético)

- Ni ($Z = 28$): $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$
- Ni^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^8$



Complejos tetraédricos

- Ej.: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- Zn ($Z = 30$): $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$
- Zn^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^{10}$



Teoría del Campo Cristalino (TCC)

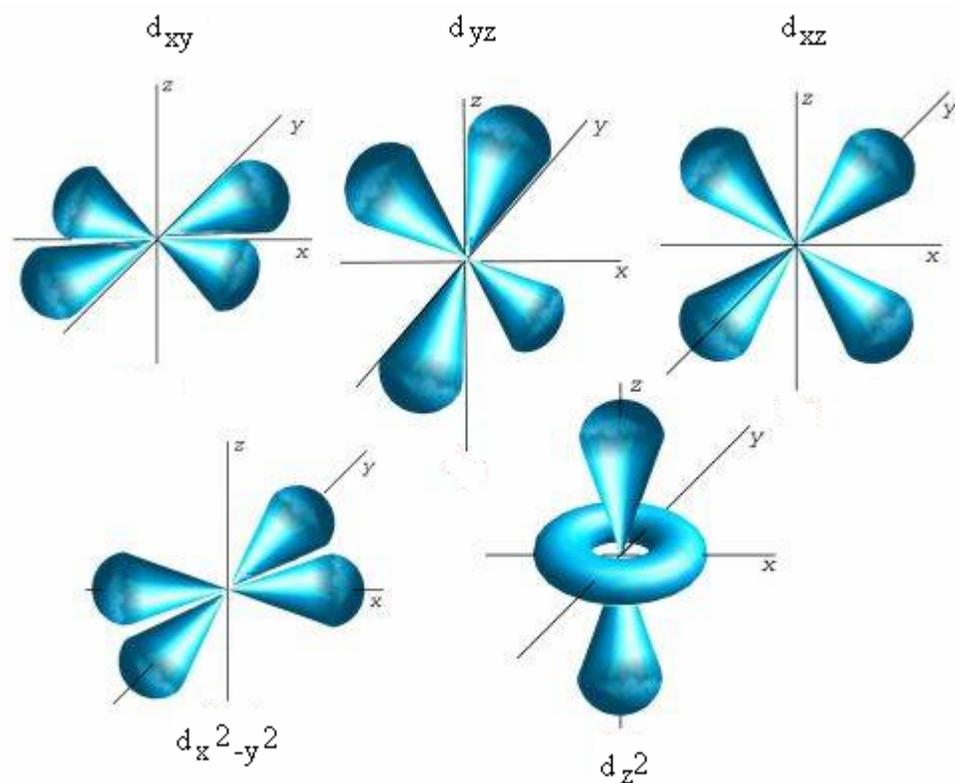
- TEV
 - + fácil de representar
 - + racionaliza el enlace y la forma
 - trata a los orbitales como espacios vacíos que aceptan pares de electrones
 - ⇒ no revela nada acerca de los colores de los compuestos de coordinación y algunas veces predice de manera incorrecta sus propiedades magnéticas
- TCC
 - proporciona poca información sobre el enlace metal-ligando
 - + explica claramente los colores y el magnetismo
 - ⇒ resalta los efectos sobre las energías de los orbitales d del ión metálico a medida que los ligandos se aproximan

Teoría del Campo Cristalino

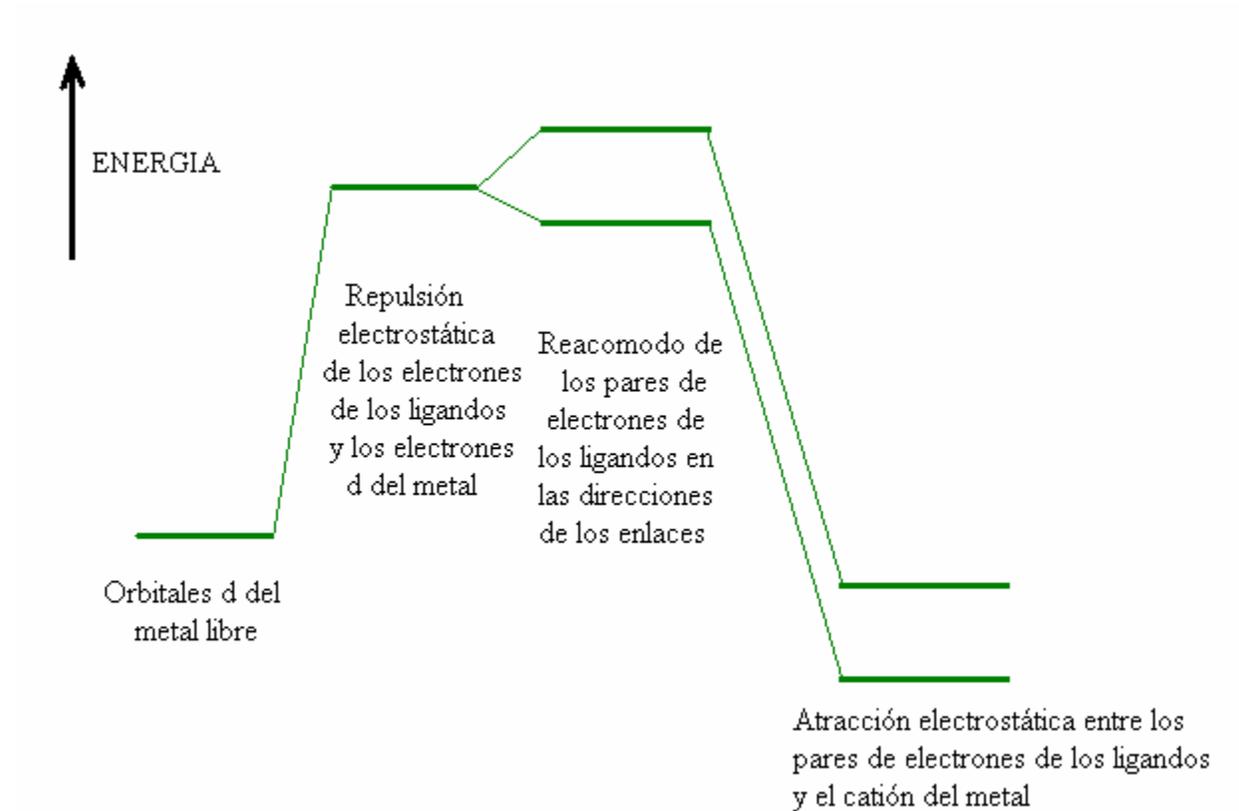
- Supone que todos los **enlaces** entre el átomo de metal central y los ligandos son totalmente **iónicos**.
- Modificación de la teoría para permitir los efectos del carácter covalente de los enlaces \Rightarrow **Teoría del Campo del Ligando**
- Propiedades de los complejos resultan de la separación de las energías de los orbitales *d* debido a interacciones electrostáticas entre iones metálicos y los ligandos.
- Formación del complejo \Leftarrow atracciones electrostáticas entre el catión metálico y la carga negativa de los ligandos.
- Los ligandos se aproximan al ion metálico a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*, lo cual minimiza la energía total del sistema.

Recordemos: Geometría orbitales d

Ión metálico aislado: los 5 orbitales d son degenerados (tienen igual energía)



Formación de Complejos según la Teoría de Campo cristalino

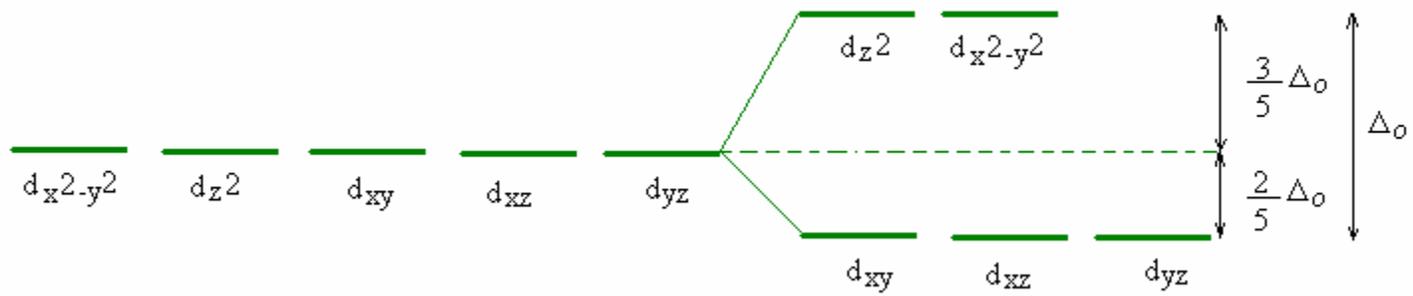


Caso Complejos Octaédricos

- Los seis ligandos se consideran cargas puntuales que se sitúan en los ejes cartesianos cuyo origen es el ión metálico.
- En principio, los cinco orbitales d del átomo metálico, en estado gaseoso y libre, tienen la misma energía (son degenerados).
- Si los ligandos se aproximaran al ión metálico creando un campo de simetría esférica los cinco orbitales d interaccionarían por igual con los ligandos aumentando su energía por igual.

En un campo de simetría octaédrica:

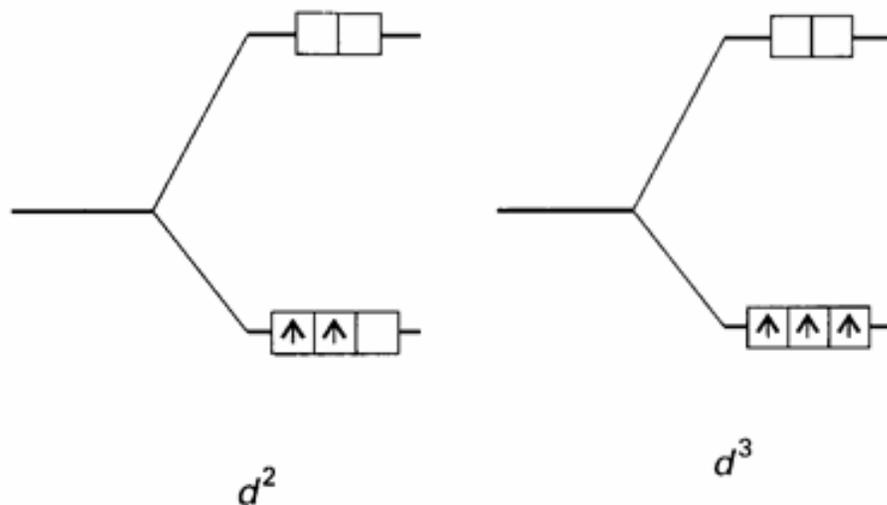
- Los electrones de los orbitales d del metal que apuntan directamente hacia los ejes de coordenadas x , y , z (donde están los ligandos), (dx^2-y^2 y dz^2) son repelidos más intensamente por las cargas negativas de los ligandos que los electrones de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , dirigidos entre los ligandos.
- ⇒ la energía de los orbitales dx^2-y^2 y dz^2 aumentará (como consecuencia de la fuerte interacción con los ligandos) y la de los orbitales dxy , dxz y dyz disminuirá respecto a la energía de los orbitales d en un campo de simetría esférica
- ⇒ En un campo de simetría octaédrica los cinco orbitales d del metal pierden parcialmente la degeneración originando 2 series degeneradas: una de mayor energía, e_g , doblemente degenerada y otra de menor energía, t_{2g} , triplemente degenerada.
- ⇒ La separación o diferencia de energía entre las series de orbitales e_g y t_{2g} se denomina **parámetro de desdoblamiento del campo de los ligandos**, Δ_o (el subíndice “o” indica que el campo es octaédrico).



Campo octaédrico

Determinación de la configuración electrónica del metal de transición en un complejo octaédrico

- Los electrones se ordenan en los niveles de menor energía
- Para las configuraciones d^1 , d^2 y d^3 todos los electrones caben en el conjunto de más baja energía



Configuración d^4 : dos posibilidades para el 4º electrón:

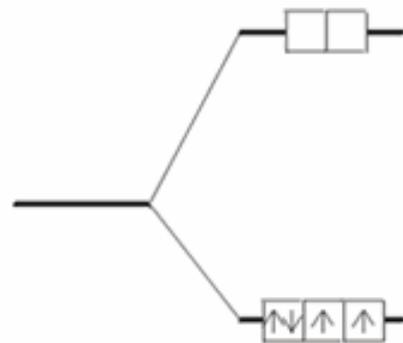
- aparearse con un electrón en el nivel de energía más bajo (orbital t_{2g})

⇒ este electrón experimentará una fuerte repulsión coulombiana, denominada *energía de apareamiento*, P .

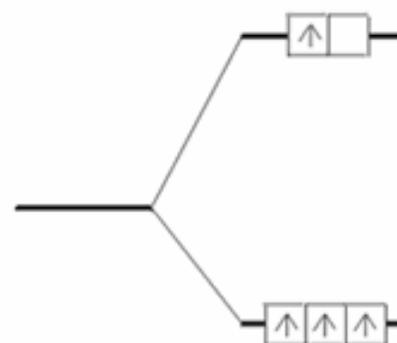
⇒ la configuración del complejo sería t_{2g}^4

- ocupar el nivel de energía más alto (e_g)

⇒ la configuración sería $t_{2g}^3 e_g^1$



Campo fuerte d^4
bajo spin



Campo débil d^4
alto spin

- La configuración que se adopte dependerá de las magnitudes relativas de los valores de Δ_o y de P en cada caso.
- $\Delta_o < P \Rightarrow$ el 4º electrón ocupará el orbital de mayor energía
- $P < \Delta_o \Rightarrow$ el 4º electrón ocupará el orbital de menor energía

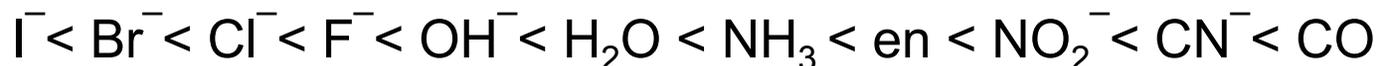
Configuraciones d^4 , d^5 , d^6 y d^7

- Existen dos posibles configuraciones de spin para cada una de ellas

Configuración	Nº de electrones desapareados	Ejemplos
d^1	1	Ti^{3+}
d^2	2	V^{3+}
d^3	3	Cr^{3+}
d^4	4 (a.s.), 2 (b.s.)	Mn^{3+}
d^5	5 (a.s.), 1 (b.s.)	Mn^{2+} , Fe^{3+}
d^6	4 (a.s.), 0 (b.s.)	Fe^{2+} , Co^{3+}
d^7	3 (a.s.), 1 (b.s.)	Co^{2+}
d^8	2	Ni^{2+}
d^9	1	Cu^{2+}

La separación de los niveles energéticos depende de 4 factores:

- Metal (Δ_o aumenta al descender en un grupo: Δ_o es grande para los metales de la segunda y tercera series de transición)
- Estado de oxidación del metal (en general, a mayor estado de oxidación, mayor valor de Δ)
- Número de ligandos (Δ campo octaédrico $>$ Δ campo tetraédrico)
- Naturaleza de los ligandos (*serie espectroquímica*: ordenación de los ligandos según el orden creciente de energía de las transiciones que se observan cuando el ligando se encuentra en el complejo)

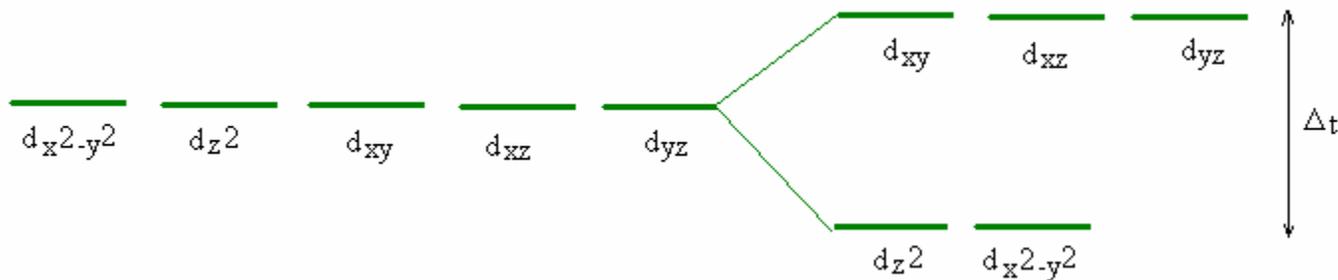
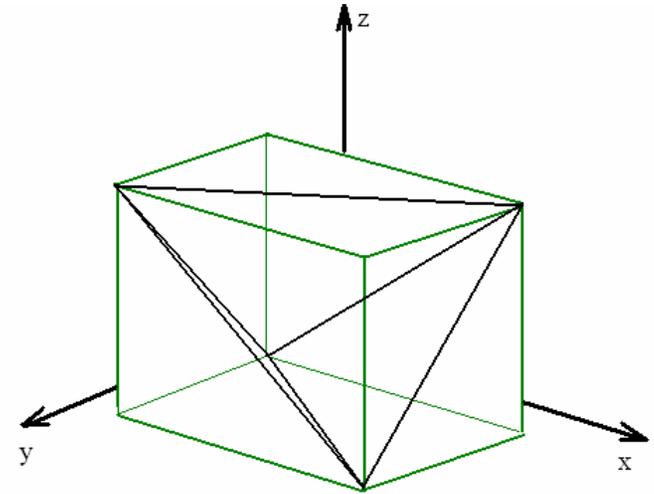


Originan Δ más pequeños
(ligandos de campo débil)

Originan Δ mayores
(ligandos de campo fuerte)

Caso Complejos tetraédricos

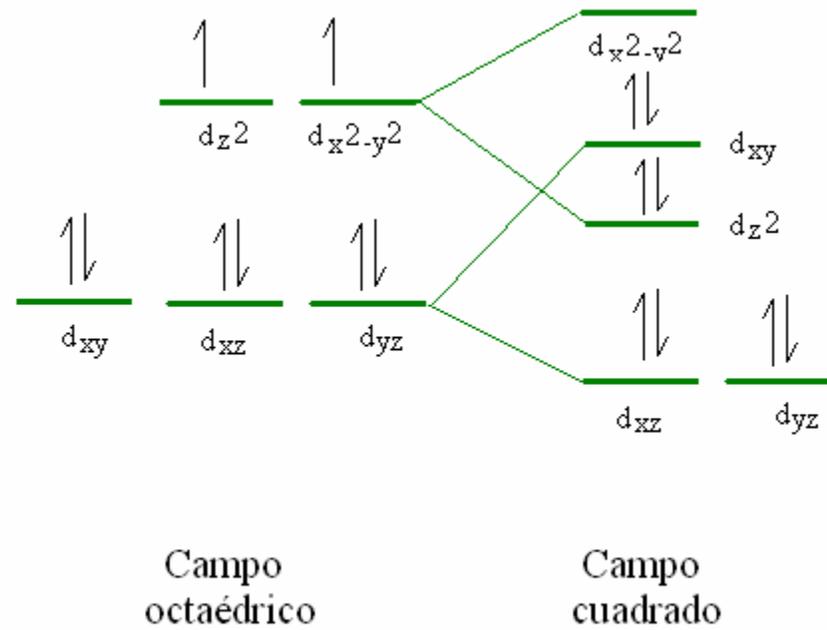
- Los ligandos no están a lo largo de los ejes
- Orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} están más alineados con los ligandos que se aproximan
- Diagrama energético se invierte respecto al octaédrico



Campo tetraédrico

Caso Complejos cuadrados

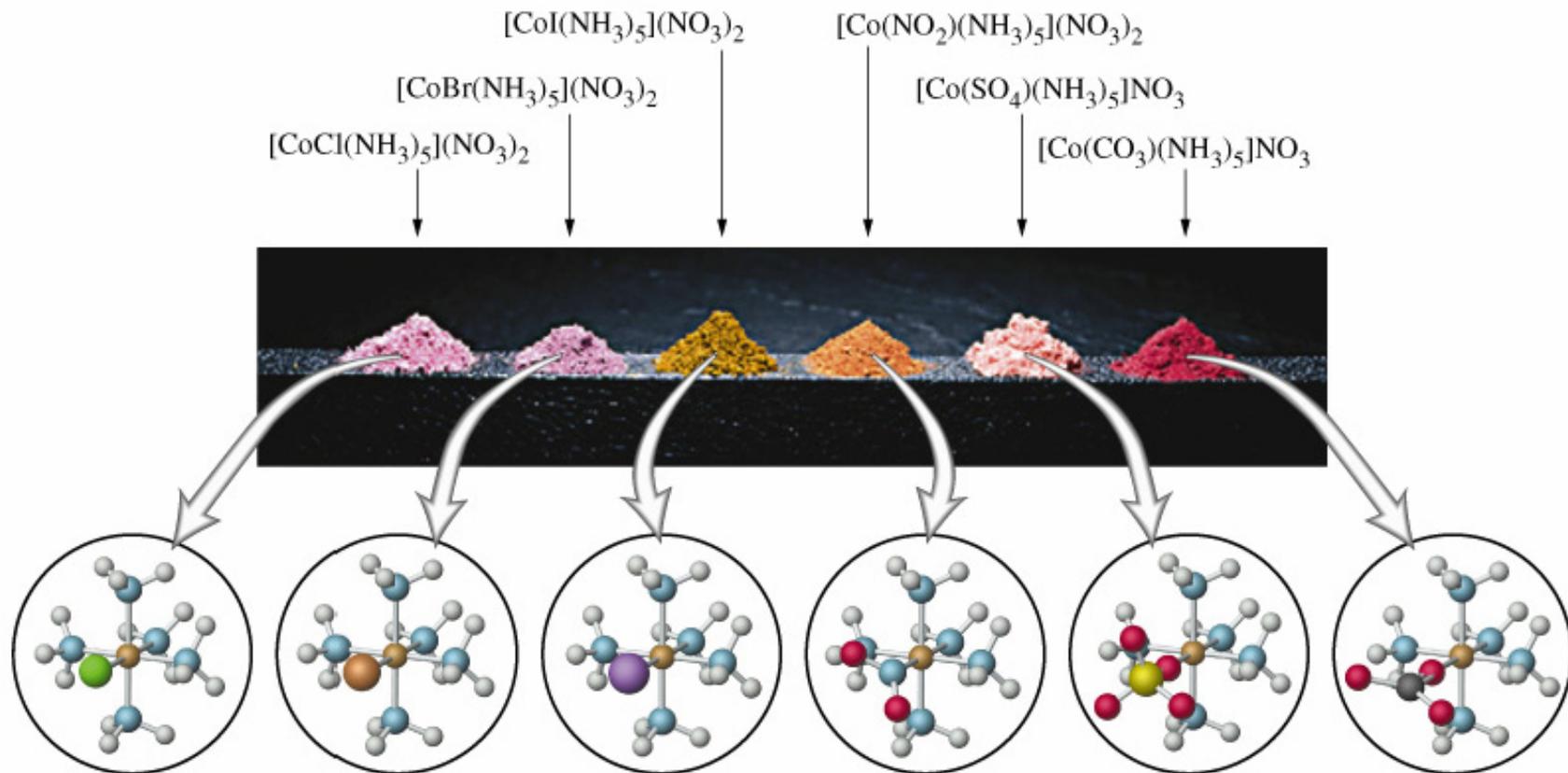
- $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2+}$ es diamagnético ¿Por qué?



Teoría del campo ligando

- Sugiere que las interacciones entre el ión central y los ligandos se efectúan por enlaces parcialmente covalentes
- Además de las consideraciones realizadas en la TCC incluye los enlaces metal-ligando sigma (σ) y pi (π)
- Esta teoría permite explicar la serie espectroquímica en función de considerar a los ligandos con sus orbitales y no como cargas puntuales

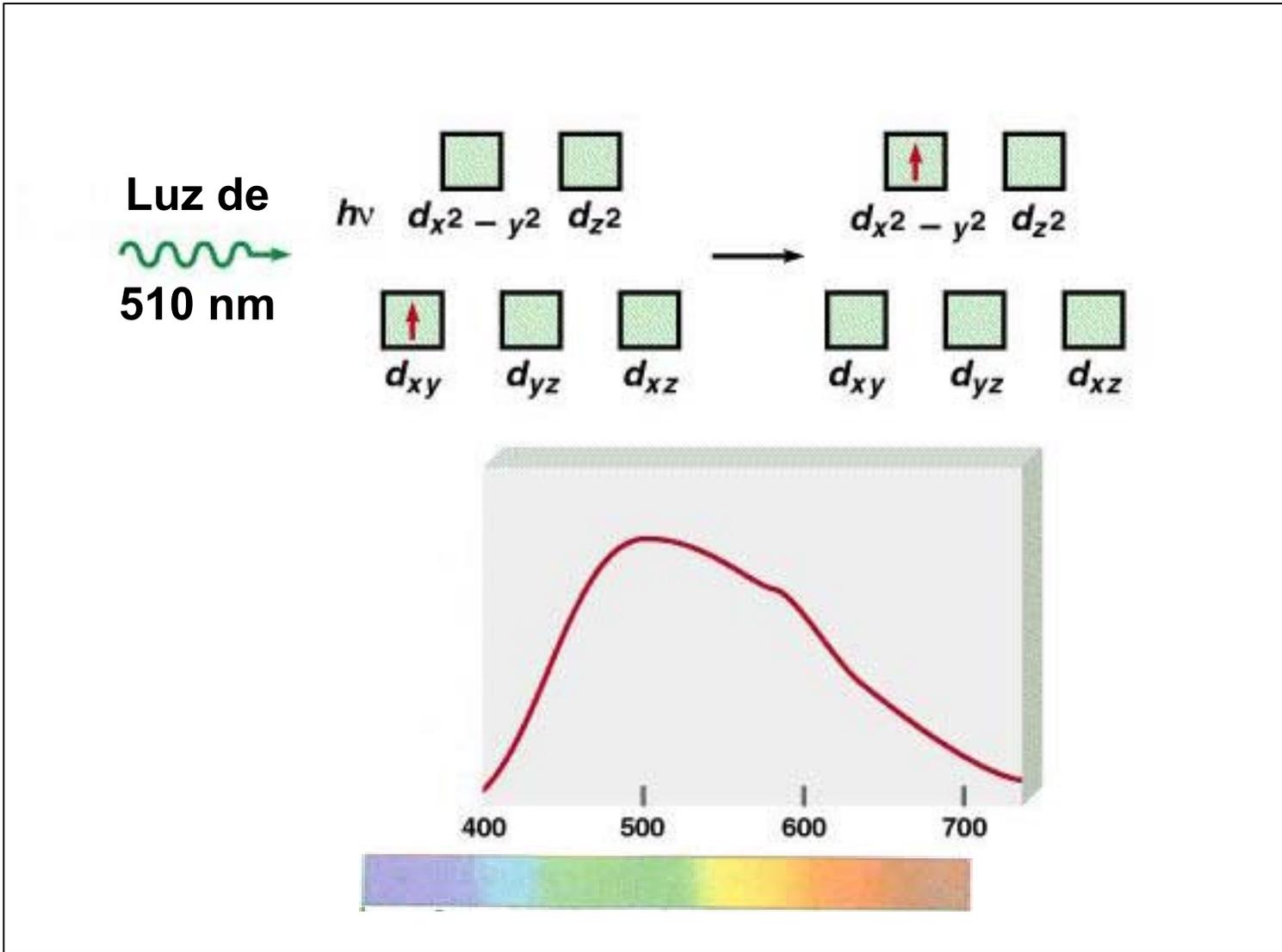
Color en los complejos



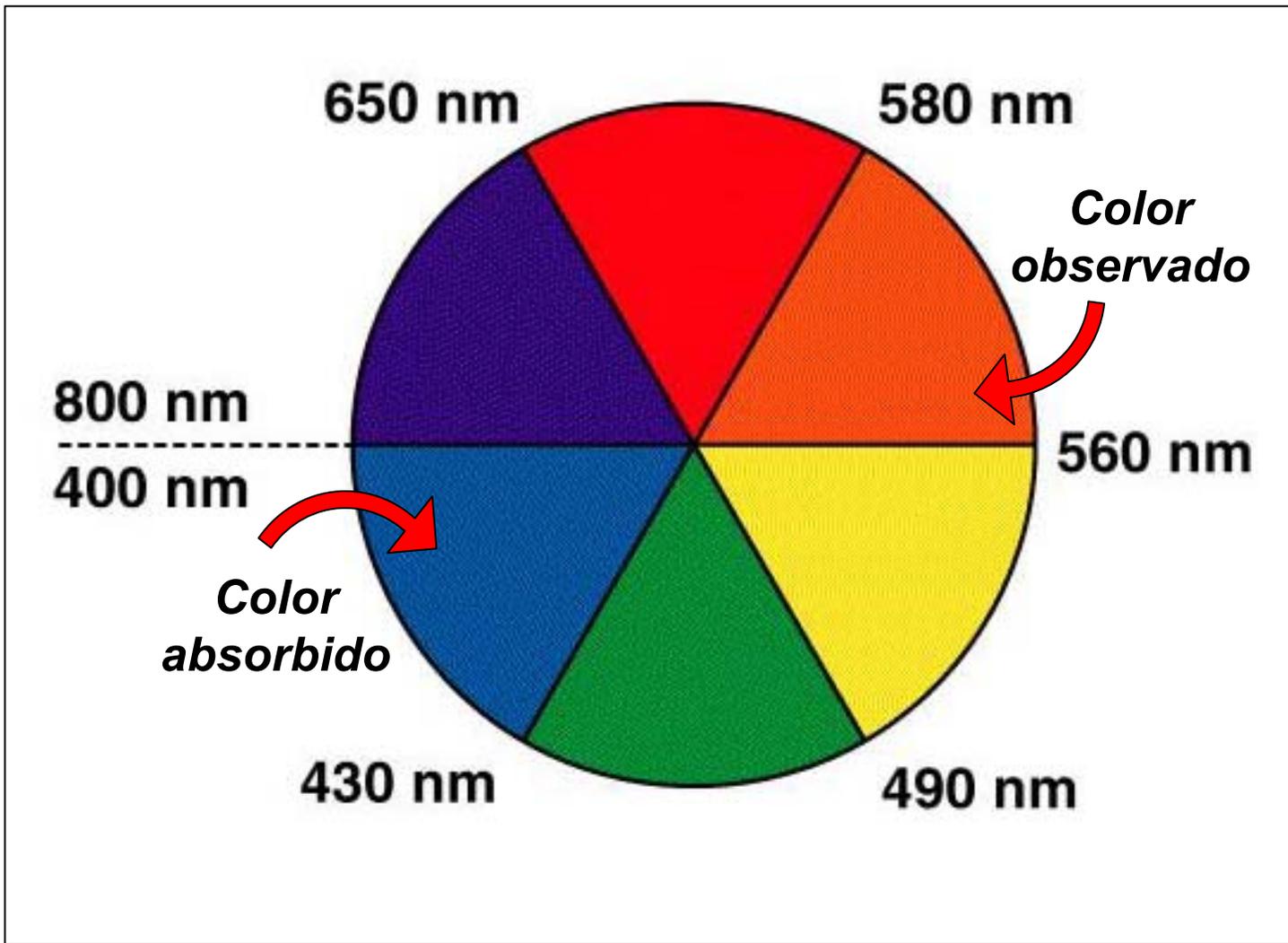
Color en los complejos

- Los electrones t del complejo pueden ser excitados a uno de los orbitales e si este absorbe un fotón de energía igual a Δ .
- Puede usarse la longitud de onda absorbida para determinar el desdoblamiento del campo cristalino por un ligando.

$$\Delta = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$



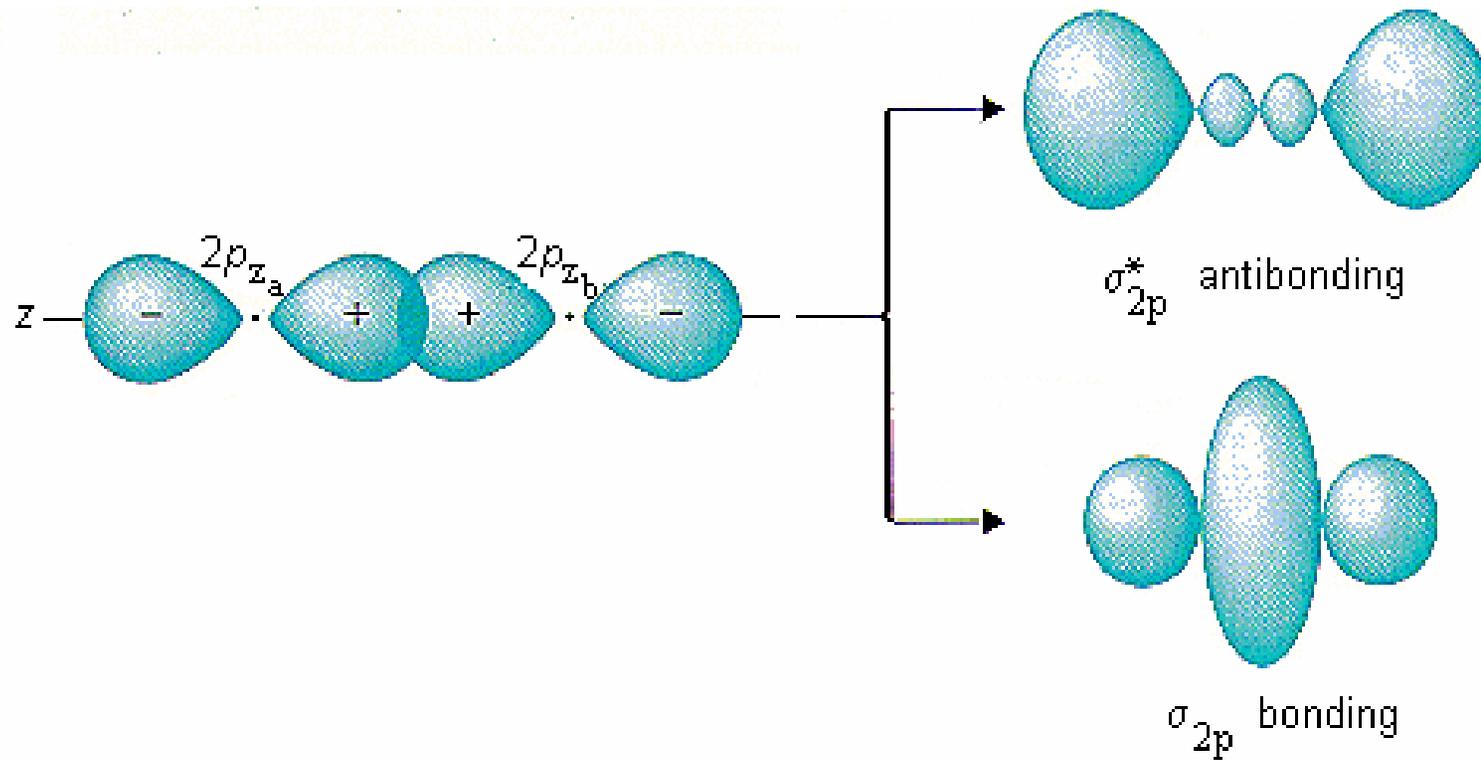
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ da soluciones acuosas de color púrpura



Teoría del Orbital Molecular

- Tiene en cuenta interacciones covalentes entre el centro metálico y los ligandos.
- La teoría considera que los orbitales moleculares se pueden formar por combinación lineal de OA de los átomos que se unen para formar un complejo
- Los orbitales atómicos originales deben tener energías semejantes y solaparse o superponerse en una cierta región del espacio
- A mayor igualdad en energía, mayor mayor solapamiento
- > estabilidad del orbital enlazante
- < desestabilidad del orbital antienlazante
- Las propiedades de simetría de los orbitales que se combinan deben ser semejantes
- El número de orbitales moleculares formados es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.

Formación de un orbital molecular



Complejos octaédricos

- Los orbitales moleculares se forman por combinaciones lineales de orbitales atómicos de M y L que tengan igual simetría
- Se inicia por la combinación de orbitales de los ligantes.

Según teoría de grupo (O_h):

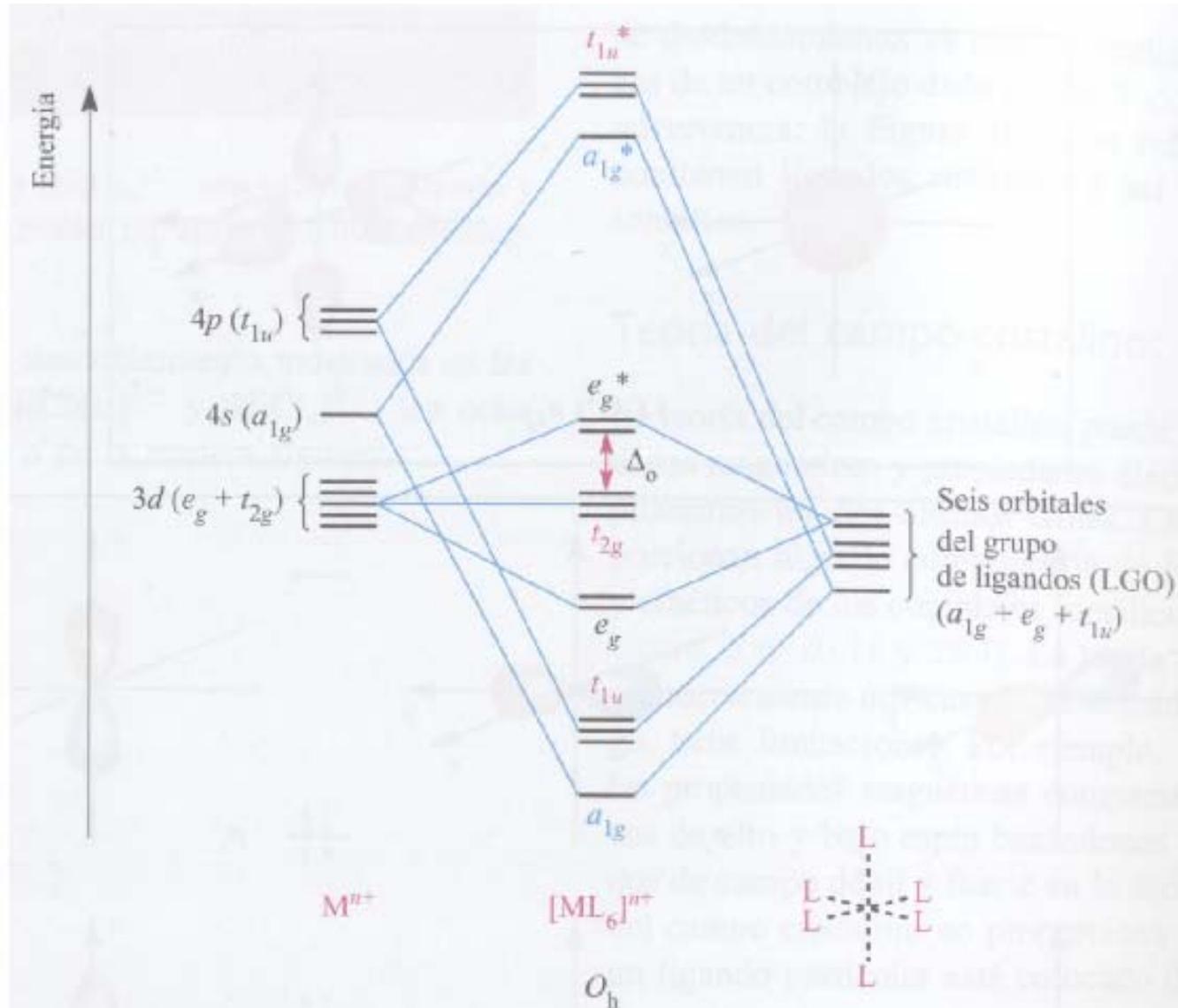
orbital s $\rightarrow a_{1g}$

orbitales p $\rightarrow t_{1u}$

orbitales d $\rightarrow e_g (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$

$t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$

Diagrama OM para la formación de $[\text{ML}_6]^{n+}$



La teoría considera que los orbitales moleculares se pueden formar por combinación lineal de OA de los átomos que se unen para formar un complejo

- Los orbitales atómicos originales deben tener energías semejantes y solaparse o superponerse en una cierta región del espacio
- A mayor igualdad en energía \Rightarrow mayor solapamiento
 - > estabilidad del orbital enlazante
 - < desestabilidad del orbital antienlazante
- Las propiedades de simetría de los orbitales que se combinan deben ser semejantes
- El número de orbitales moleculares formados es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.