

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

Dos compuestos son isómeros cuando tienen la misma fórmula empírica

Tipos de isomería

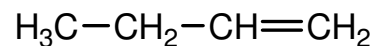
- **Isomería de constitución (estructural o de posición):** los constituyentes de la molécula se encuentran ordenados de forma diferente
- **Estereoisomería:** los compuestos tienen la misma secuencia de enlaces, pero los átomos difieren en su orientación en el espacio.
 - **Isomería geométrica (cis trans)**
 - **Enantioisomería (isomería óptica)**

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

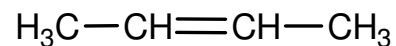
Dos compuestos son isómeros cuando tienen la misma fórmula empírica

Tipos de isomería

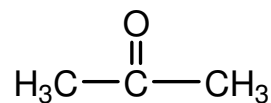
└─→ **Isomería de constitución (estructural o de posición):** los constituyentes de la molécula se encuentran ordenados de forma diferente



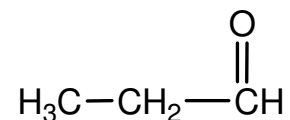
1-buteno



2-buteno



acetona



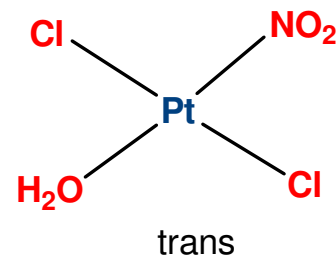
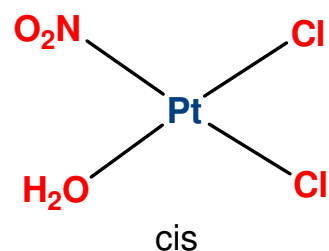
propanal

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

Dos compuestos son isómeros cuando tienen la misma fórmula empírica

Tipos de isomería

- **Isomería de constitución (estructural o de posición):** los constituyentes de la molécula se encuentran ordenados de forma diferente
- **Estereoisomería:** los compuestos tienen la misma secuencia de enlaces, pero los átomos difieren en su orientación en el espacio.



Isomería geométrica (cis trans)

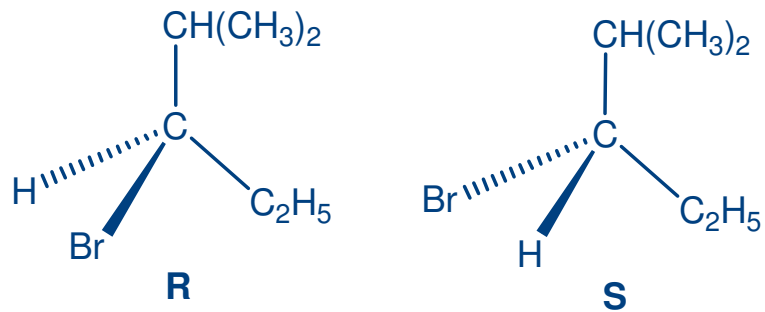
Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

Dos compuestos son isómeros cuando tienen la misma fórmula empírica

Tipos de isomería

- **Isomería de constitución (estructural o de posición):** los constituyentes de la molécula se encuentran ordenados de forma diferente
- **Estereoisomería:** los compuestos tienen la misma secuencia de enlaces, pero los átomos difieren en su orientación en el espacio.

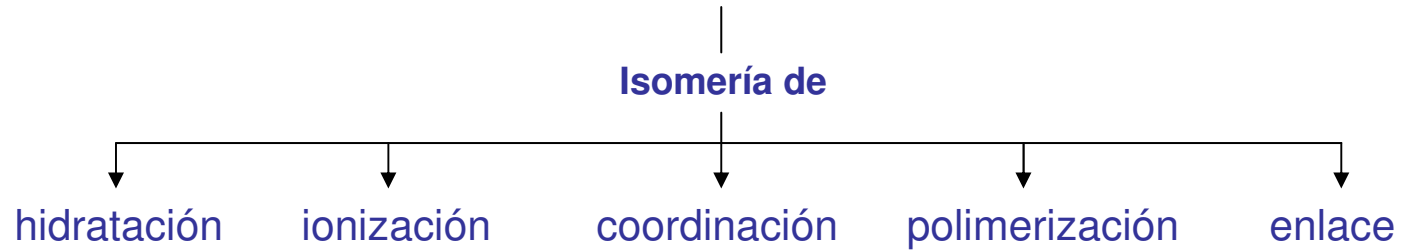
A Left Hand and Its Mirror Image



Enantioisomería (isomería óptica)

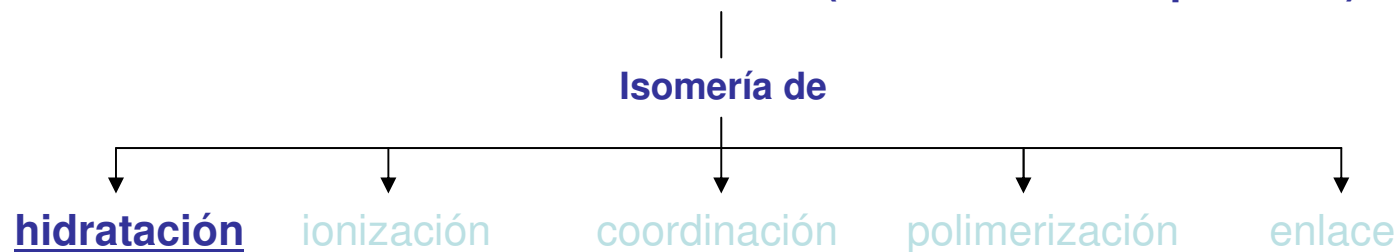
Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)

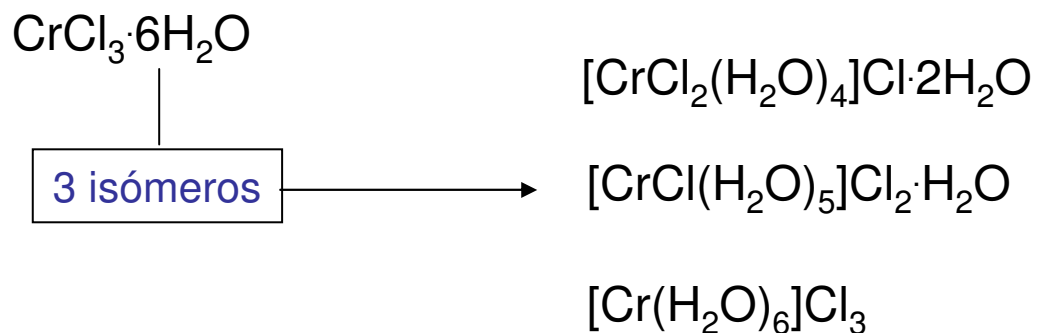


Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)

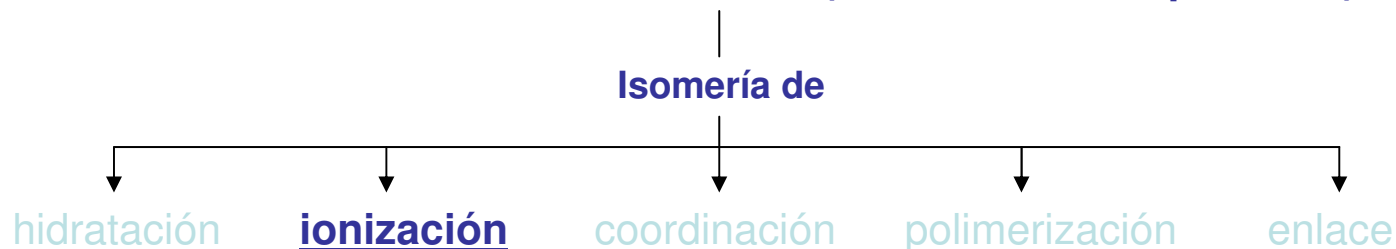


El agua puede actuar como ligando o como molécula de cristalización



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)



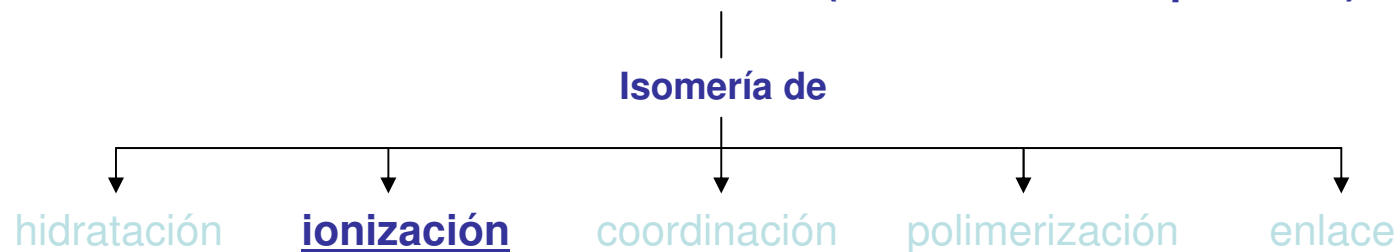
-Cambio de iones de la esfera de coordinación con contraion (semejante a hidratación)

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})(\text{SO}_4)$ 2 isómeros (**A** y **B**). **A** es violeta oscuro y da pptado con BaCl_2 .
B es de color violeta-rojo y da pptado con AgNO_3 .



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)

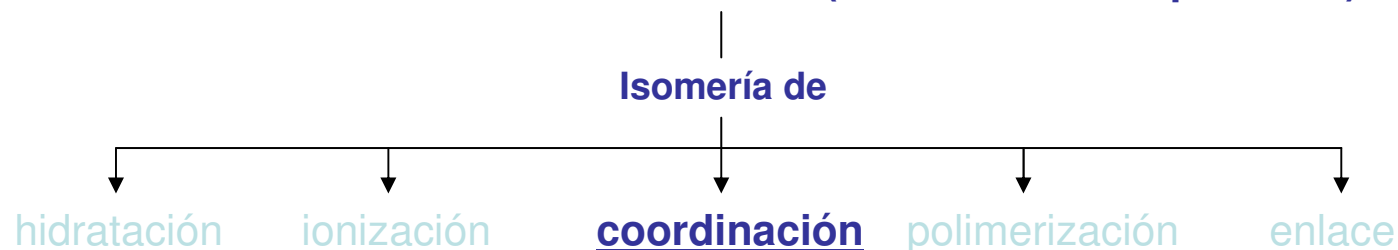


-Cambio de iones de la esfera de coordinación con contraion (semejante a hidratación)



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)

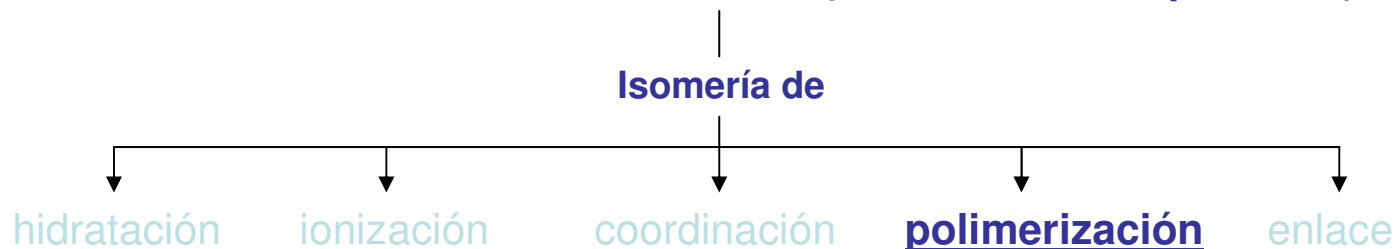


-Implica moléculas cuyo anión y catión son iones complejos. La isomería se basa en la diferente distribución de ligandos entre los dos centros metálicos



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)

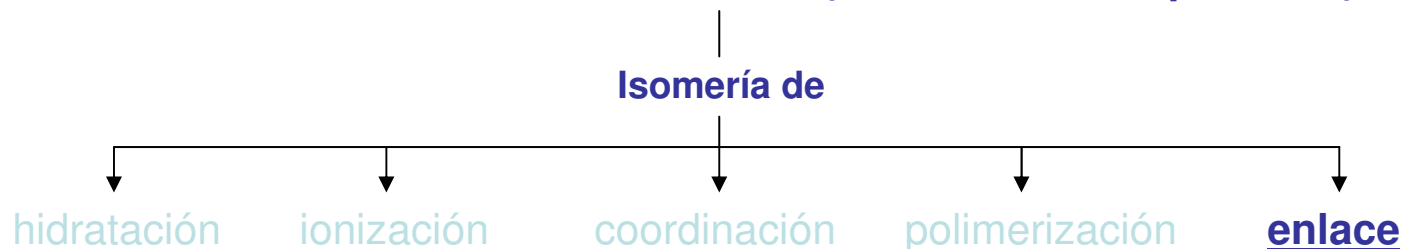


-Compuestos cuya fórmula molecular es múltiplo de una fórmula más simple

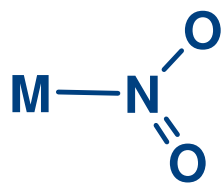
<u>Fórmula</u>	<u>múltiplo</u>	
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	1	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	2	} Isómeros de coordinación
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$	2	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$	3	} Isómeros de coordinación
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$	3	

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

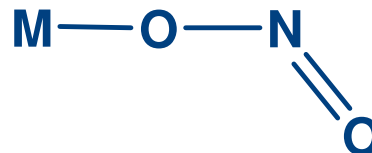
2. Isomería de constitución (estructural o de posición)



- Es el tipo de isomería constitucional que más interés ha suscitado
- Afecta a ligandos que pueden funcionar como *ambidentados*.
- En 1894 Jorgensen preparó dos isómeros de $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, pero su naturaleza se determinó en 1960



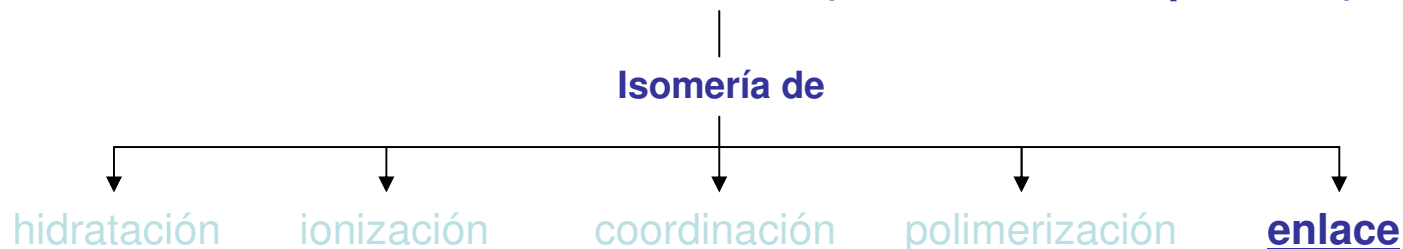
nitro



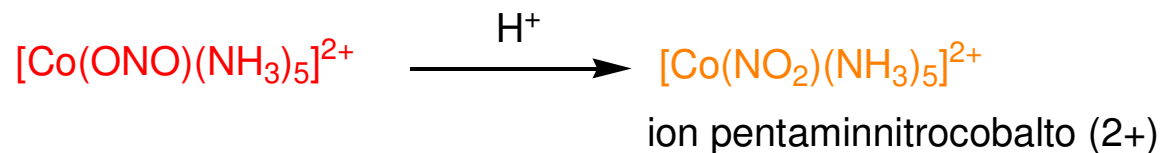
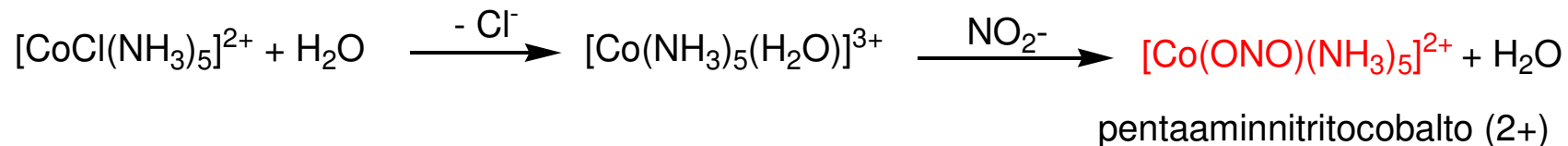
nitrito

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)



- Es el tipo de isomería constitucional que más interés ha suscitado
- Afecta a ligandos que pueden funcionar como *ambidentados*.
- En 1894 Jorgensen preparó dos isómeros de $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, pero su naturaleza se determinó en 1960



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)

Isomería de

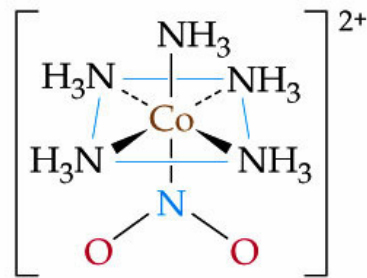
hidratación

ionización

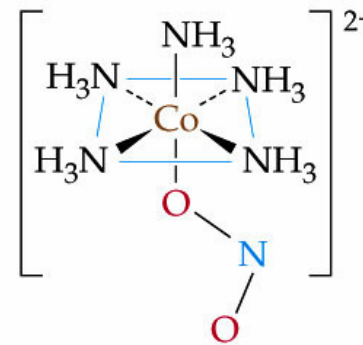
coordinación

polimerización

enlace



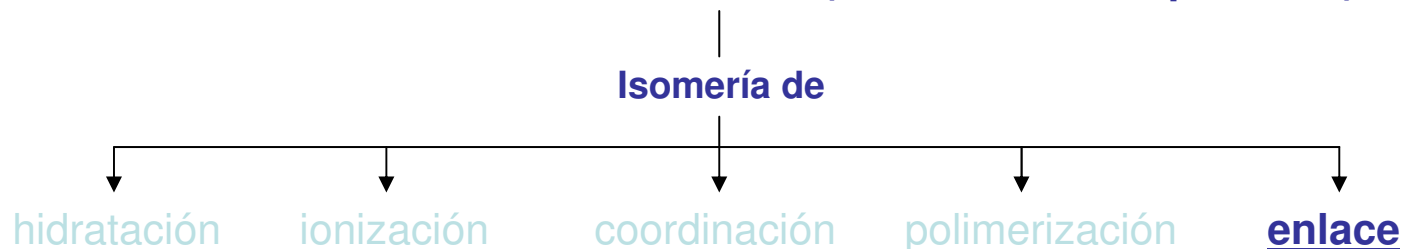
(a)



(b)

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)



-Típicos ligandos ambidentados: SCN⁻, DMSO

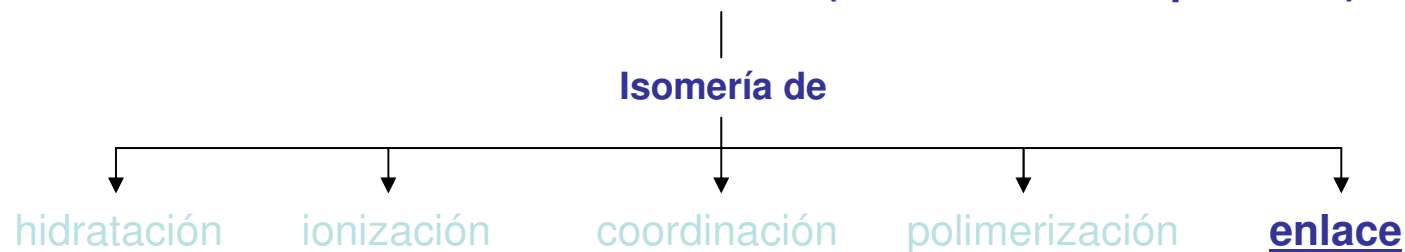
-Efectos que determinan el átomo dador del ligando:

- 1) naturaleza del ion metálico
- 2) efectos electrónicos y estéricos del ligando ambidentado
- 3) el disolvente utilizado en la síntesis del complejo

-En general, metales de la izquierda del S.P. en altos e.o. (ácidos duros) se unen por el átomo más duro.

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)



Coordinación de SCN⁻: efectos electrónicos

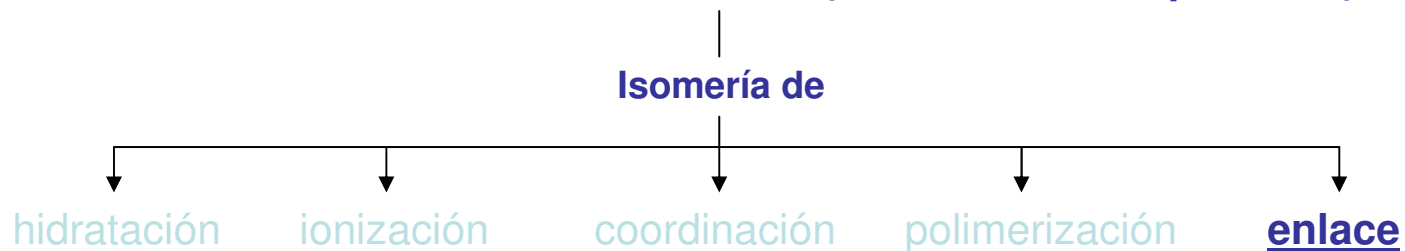
Pd(II)-SCN (tiocianato o sulfocianuro) (Pd(II) es blando)

Cd(II)-NCS } El Cd es intermedio; SCN⁻ coordina como tiocianato o isotiocianato
Cd(II)-SCN }

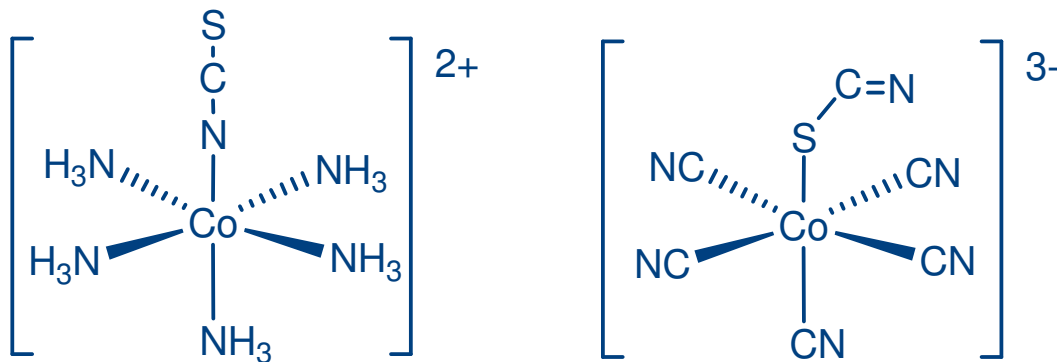
Co(III)-NCS (el Co(III) es duro)

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

2. Isomería de constitución (estructural o de posición)



Coordinación de SCN⁻: efectos estéricos



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3. Estereoisomería: misma fórmula empírica y misma secuencia de enlaces, pero diferente distribución de átomos alrededor del átomo central.

Estereoisómeros: dos o más moléculas con la misma fórmula empírica y misma secuencia de enlaces, pero con diferente ordenación espacial

Enantiómero: un estereoisómero que no puede superponerse con su imagen especular.

Diastereoisómeros (diasterómeros): estereoisómeros que no son enantiómeros (p. ej. isómeros cis-trans).

Moléculas asimétricas: aquellas que carecen de elementos de simetría.

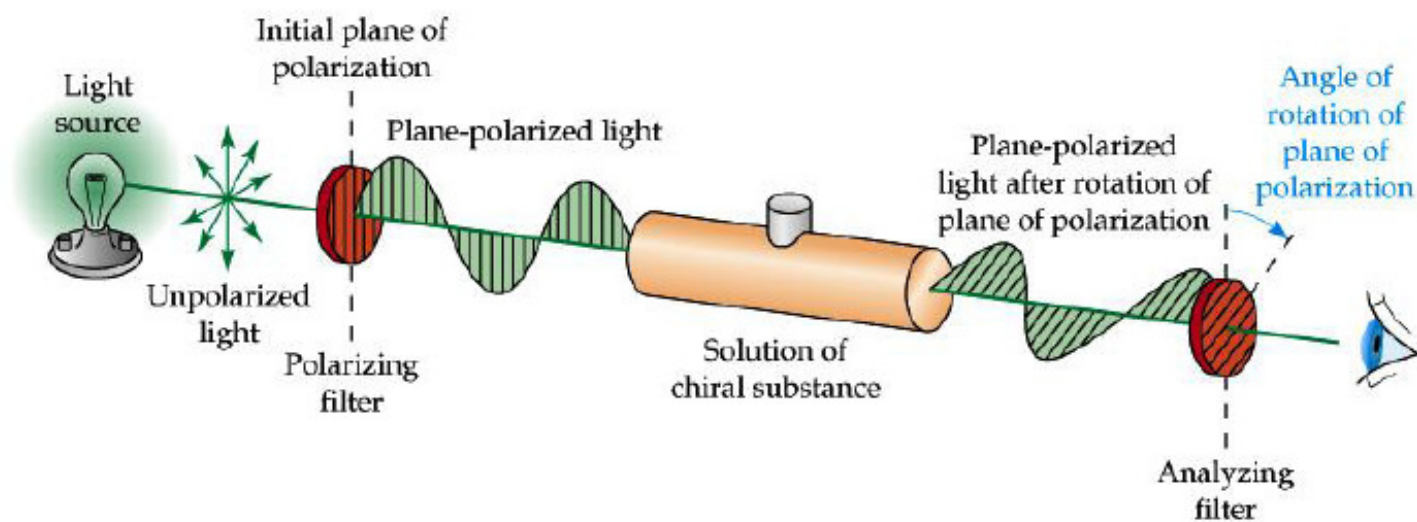
Moléculas disimétricas: Moléculas que no tienen ejes de rotación reflexión S_n . Para que una molécula sea enantiómera, no debe de tener ni plano de simetría (S_1) ni centro de inversión (S_2).

Compuesto quiral: Una molécula quiral es una molécula asimétrica o disimétrica, que no puede superponerse con su imagen especular (es un enantiómero).

Actividad óptica: capacidad que poseen las moléculas quirales para producir un giro del plano de la luz polarizada.

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3. Esteroisomería: misma fórmula empírica y misma secuencia de enlaces, pero diferente distribución de átomos alrededor del átomo central.



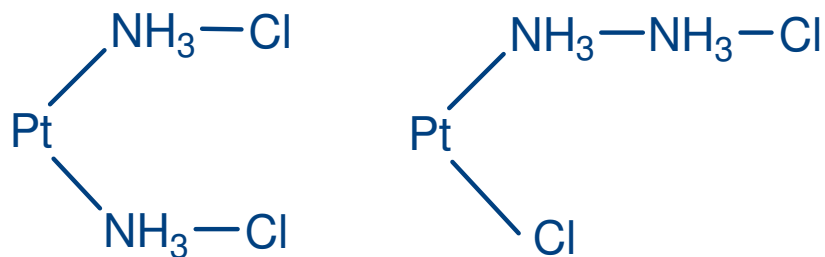
Actividad óptica: capacidad que poseen las moléculas quirales para producir un giro del plano de la luz polarizada.

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

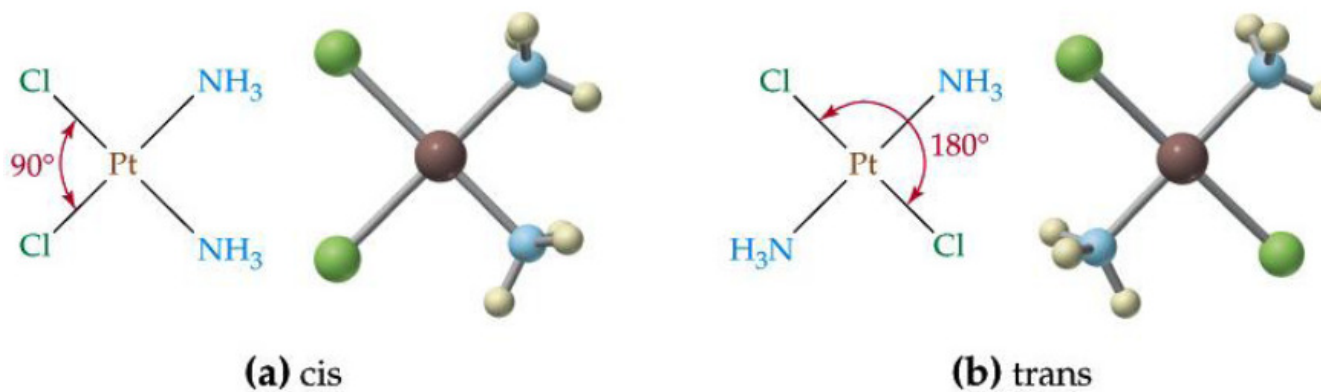
3.1 Esteroisomería: Compuestos tetracoordinados

- A principios del s. XIX se conocían dos isómeros de fórmula $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$

- Jorgensen propuso:



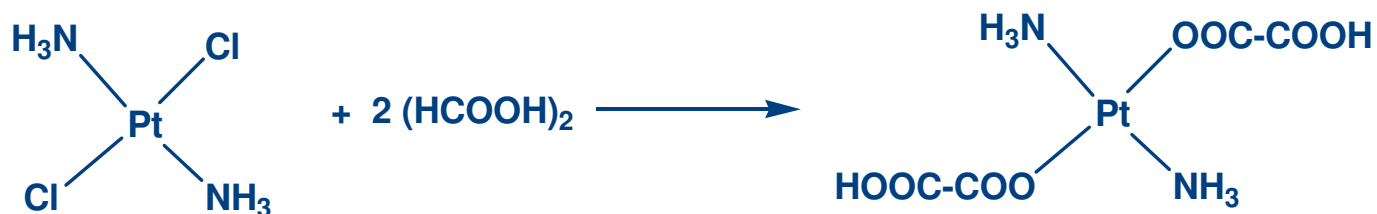
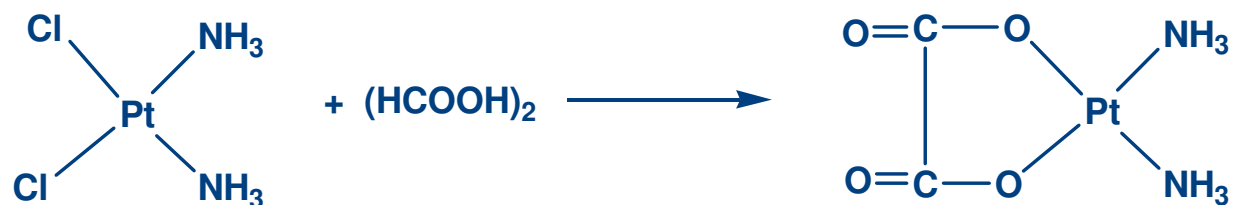
- Werner propuso:



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.1 Esteroisomería: Compuestos tetracoordinados

-Grinberg (1931) confirmó la predicción de Werner al hacer reaccionar los dos compuestos con ácido oxálico:

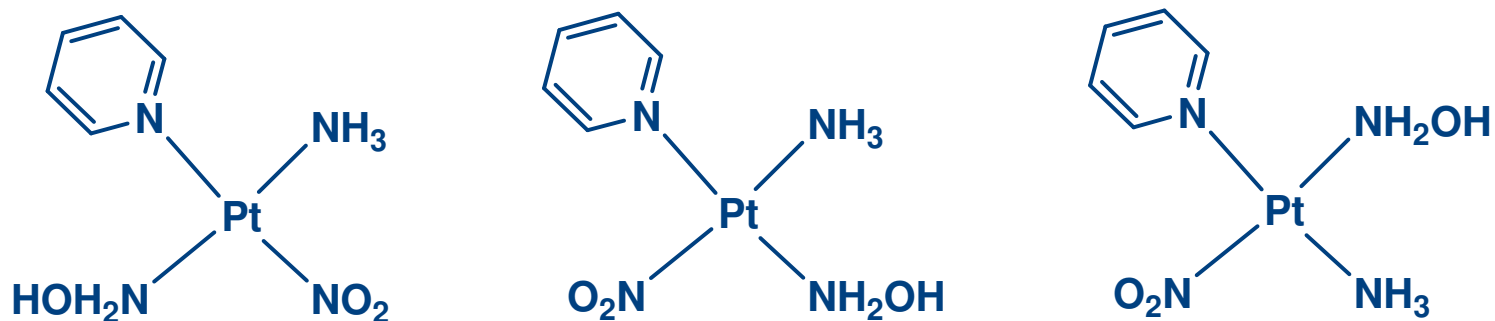


-Los compuestos cuadrados planos tienen un plano (no pueden dar *enantiómeros*).
cis y *trans* son *diasterómeros*

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.1 Esteroisomería: Compuestos tetracoordinados

- La imposibilidad de dar compuestos quirales constituyó la prueba de que los compuestos de Pt(II) son cuadrado planos.
- Ghernyaev (1926). Obtuvo los tres isómeros de $[\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})]^+$
- Con esta síntesis formuló el concepto de *efecto trans*.

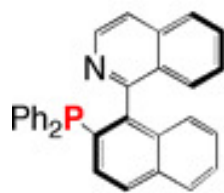
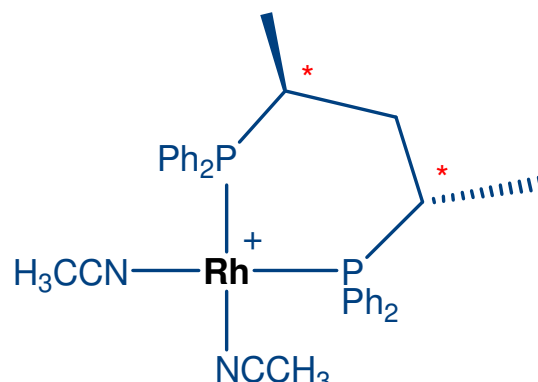


-Los compuestos cuadrados planos tienen un plano (no pueden dar *enantiómeros*).
cis y *trans* son *diasterómeros*

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.1 Esteroisomería: Compuestos tetracoordinados

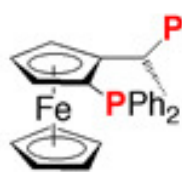
- La única forma de que un compuesto cuadrado plano sea quiral, es que la quiralidad resida en el ligando.



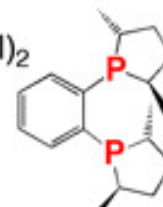
1 Quinap



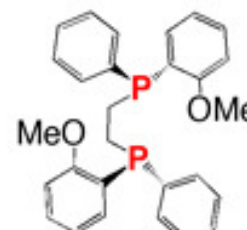
2 Binap



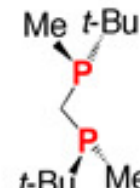
3 XyliPhos



4 DuPhos



5 Dipamp



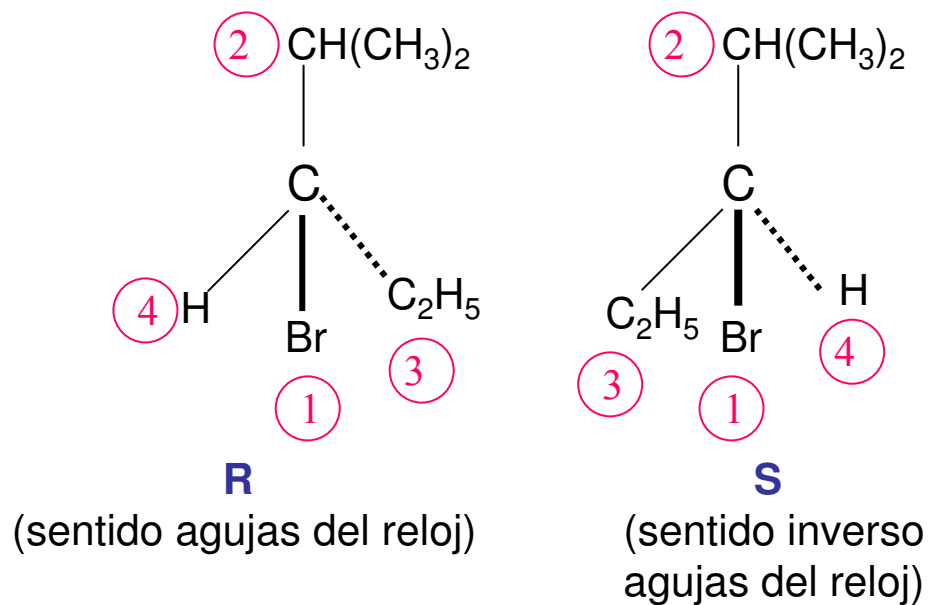
6 MiniPhos

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.1 Estereoisomería: Compuestos tetracoordinados

- Los compuestos tetraédricos sólo son quirales cuando tienen los cuatro ligandos diferentes.
- Para definir la quiralidad se usan las reglas de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

CIP: reglas para asignar secuencia de prioridad: $Z \uparrow$, prioridad \uparrow
CIP=1 es el de mayor número atómico



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

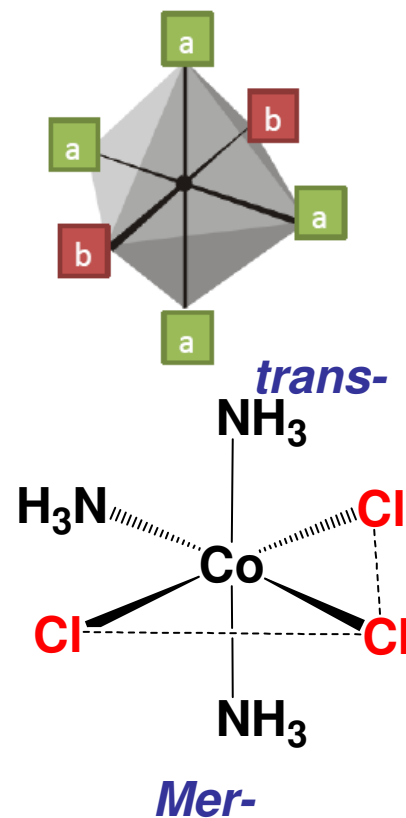
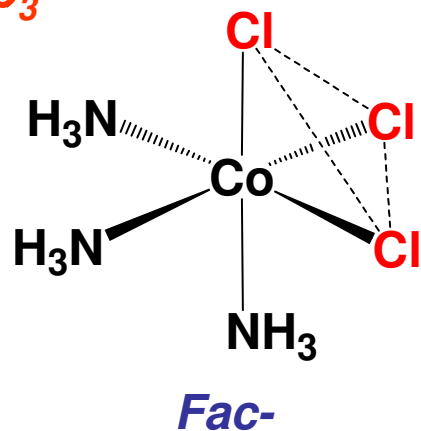
-Pueden dar isomería geométrica y óptica

Isomería geométrica:

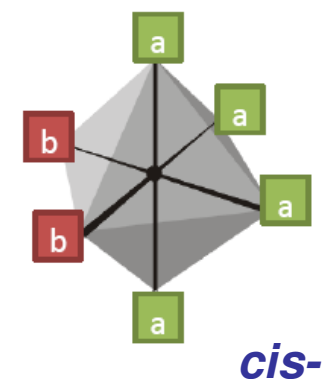
a) Dos ligandos iguales



b) Tres ligandos iguales



trans-



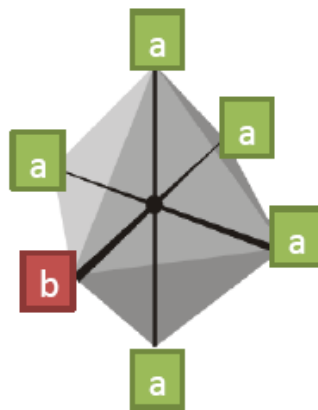
Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

-Pueden dar isomería geométrica y óptica

Isomería geométrica:

- Dos ligandos iguales
- Tres ligandos iguales
- Los compuestos Ma_5b no tienen isómeros



No tiene isómeros

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Predicción de número de isómeros de un compuesto octaédrico



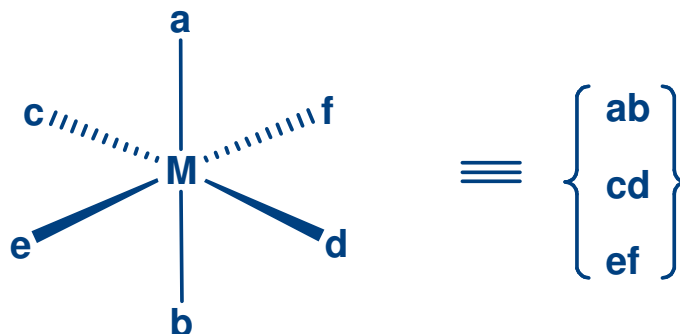
Método de Bailar: lista sistemática de diastereómeros posibles para una fórmula dada

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar → Supongamos la molécula **Mabcdef** (6L distintos)

- a) Se escoge un ligando de referencia. El diasterómero se representa agrupando alfabéticamente a los ligandos que están en posición relativa trans.

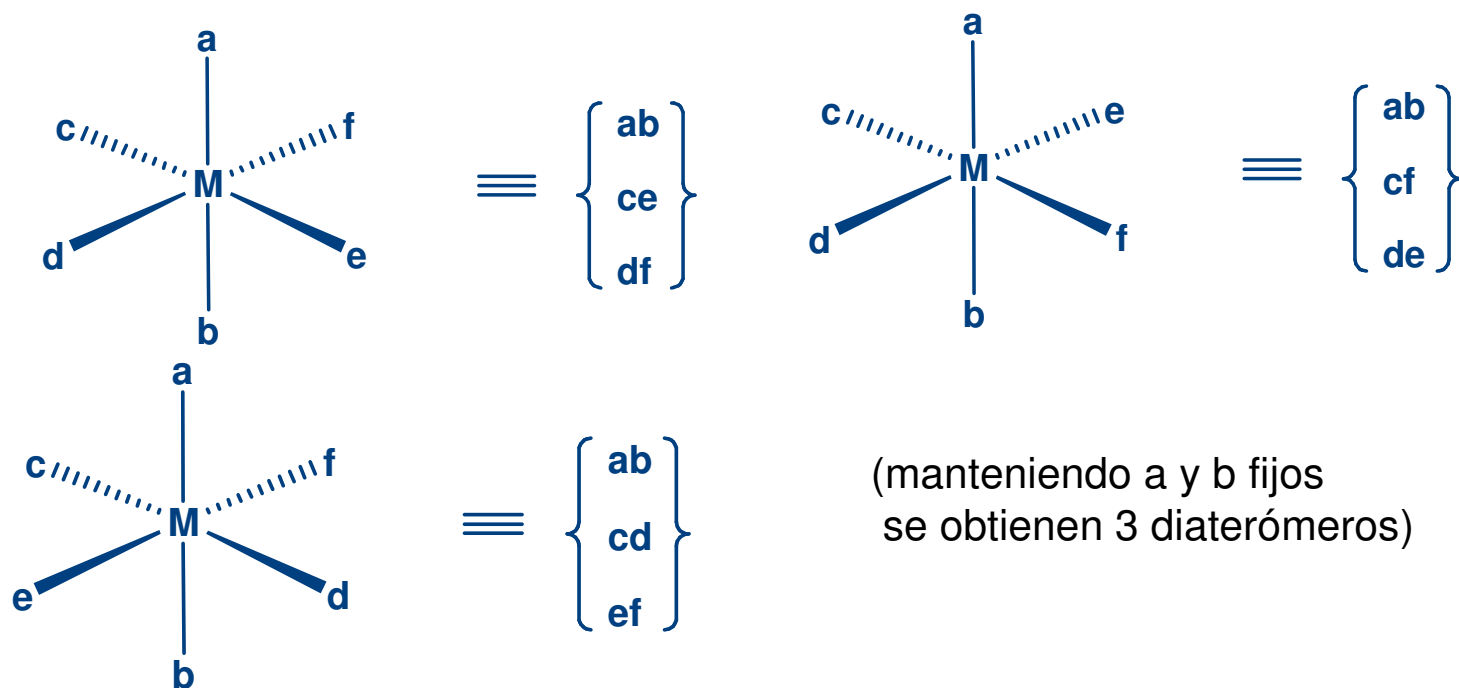


Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar → Supongamos la molécula **Mabcdef** (6L distintos)

- a) Se escoge un ligando de referencia. El diasterómero se representa agrupando alfabéticamente a los ligandos que están en posición relativa trans.
- b) Manteniendo fijos los ligandos a, b y c, se generan los dos isómeros restantes. Los 3 isómeros son los que tienen los ligandos e, d y f trans a c.



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar  Supongamos la molécula **Mabcdef** (6L distintos)

- a) Se escoge un ligando de referencia. El diasterómero se representa agrupando alfabéticamente a los ligandos que están en posición relativa *trans*.
- b) Manteniendo fijos los ligandos a, b y c se intercambian, generándose los dos isómeros restantes, que son los que tienen los ligandos e, d y f *trans* a e.
- c) Repetir la operación permutando el ligando que está *trans* a **a**. Como hay 5 ligandos tendremos un total de: $5 \times 3 = 15$ diasterómeros

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar  Supongamos la molécula **Mabcdef** (6L distintos)

Todas las combinaciones se pueden representar en forma de tabla:

	A	B	C
1	ab cd ef	ab ce df	ab cf de
2	ac bd ef	ac be df	ac bf de
3	ad bc ef	ad be cf	ad bf ce
4	ae bc df	ae bd cf	ae bf cd
5	af bc de	af bd ce	af be cd

Ninguno tiene σ de simetría ni i



Todos son quirales (pares de enantiómeros)



15 x 2 = 30 esteroisómeros en total

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar \longrightarrow $\text{Ma}_2\text{c}_2\text{ef}$ \longrightarrow La misma tabla que la anterior, con $\mathbf{b = a, d = c}$

	A	B	C
1	aa cc ef	aa ce cf	aa cf ce
2	ac ac ef	ac ae cf	ac af ce
3	ac ac ef	ac ae cf	ac af ce
4	ae ac cf	ae ac cf	ae af cc
5	af ac ce	af ac ce	af ac cc

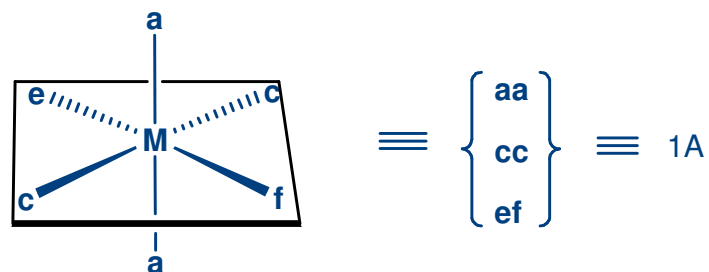
6 diasterómeros

¿Hay alguno quiral?

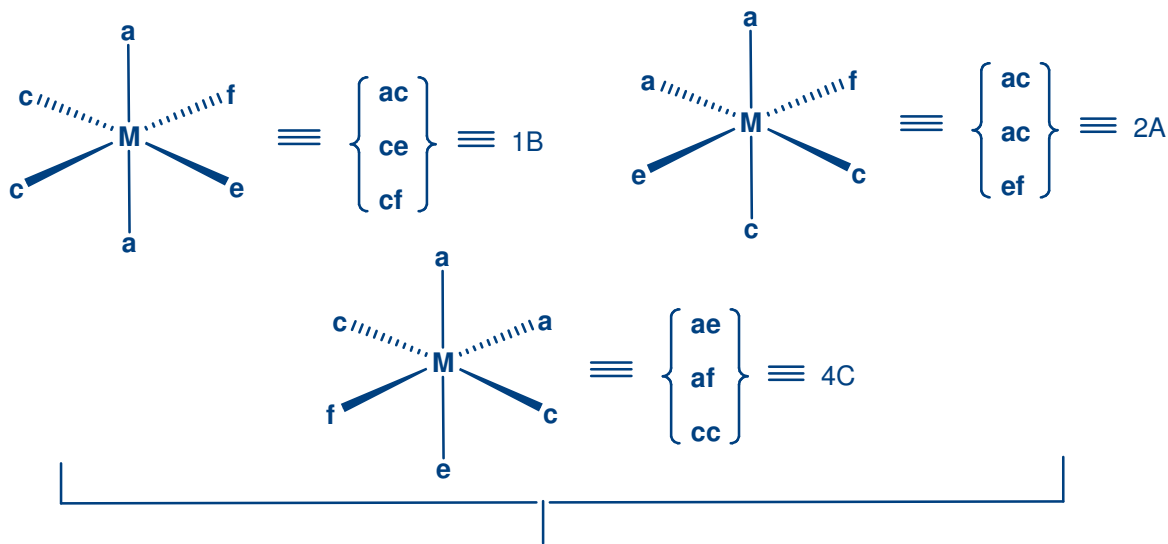
Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar \rightarrow Ma_2c_2ef \rightarrow La misma tabla que la anterior, con **b = a, d = c**



tiene plano de simetría (no es quiral)

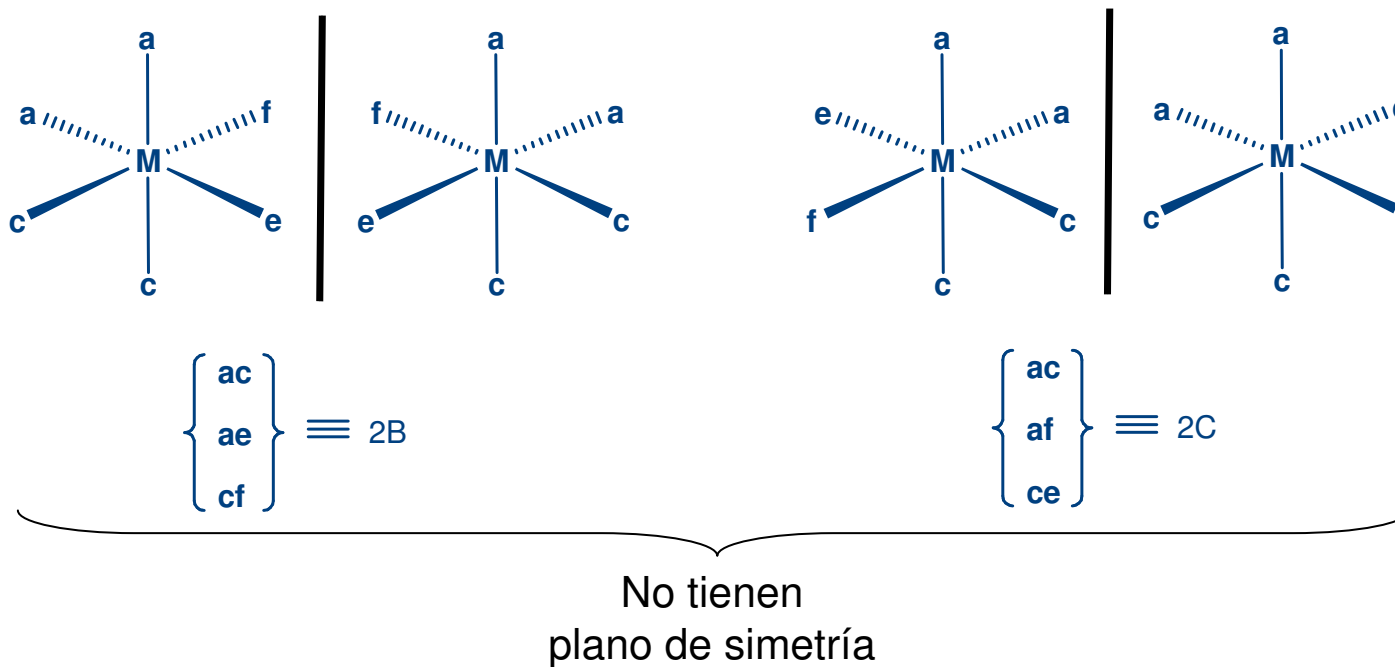


tienen plano de simetría

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar \rightarrow Ma_2c_2ef \rightarrow La misma tabla que la anterior, con $b = a, d = c$



En total hay: $4 + 2 \times 2 = 8$ estereoisómeros

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar \rightarrow Compuestos quelato MA_2C_2ef ; A_2 = ligando quelato

El ligando A_2 tiene que ocupar posiciones cis:

	A	B	C
1	AA ce ef	AA ce cf	AA cf ce
2	Ac Ac ef	Ac Ae cf	Ac Af ce
3	Ac Ac ef	Ac Ae cf	Ac Af ce
4	Ae Ac cf	Ae Ac cf	Ae Af cc
5	Af Ac ce	Af Ac ce	Af Ae cc

Restricción cis del quelato

\rightarrow 4 diasterómeros
(2 tienen enantiómero)

Isómeros repetidos

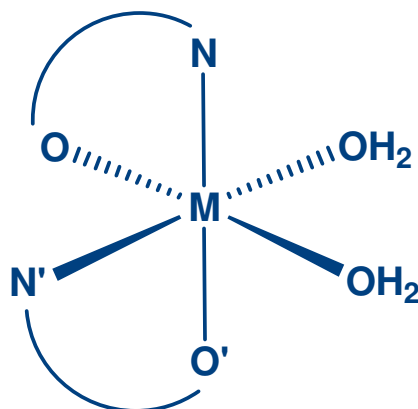
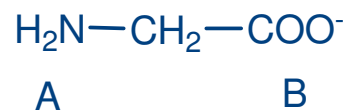
\downarrow
6 estereoisómeros

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar  Compuestos quelato con ligando asimétrico (AB)

Dos ligandos quelato asimétricos: $M(AB)(A'B')e_2$



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.2 Compuestos hexacoordinados

Método de Bailar  Compuestos quelato con ligando asimétrico (AB)

Dos ligandos quelato asimétricos: $M(AB)(A'B')e_2$

	A	B	C
1	AB A'B' ee	AB A'e B'e	AB A'e B'e
2	AA' BB' ee	AA' Be B'e	AA' Be B'e
3	AB' BA' ee	AB' Be A'e	AB' Be A'e
4	Ae BA' B'e	Ae BB' A'e	Ae Be A'B'
5	Ae BA' B'e	Ae BB' A'e	Ae Be A'B'

Restricción cis del quelato

Isómeros repetidos

5 diasterómeros (3 quirales)



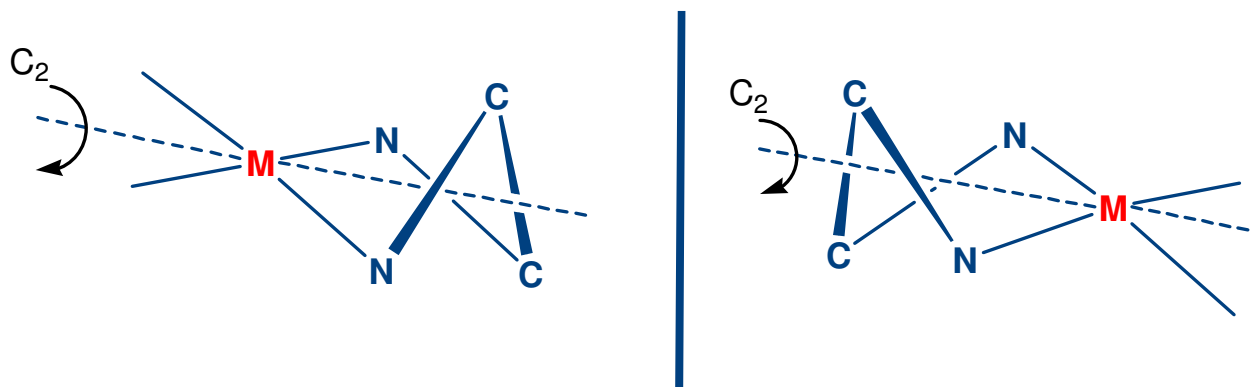
$2 + 3 \times 2 = 8$ estereoisómeros

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando

La coordinación de un ligando bidentado que pueda dar más de una conformación, puede generar quiralidad

Ejemplo: etilendiamina (en) genera un anillo no plano con un eje C_2 .



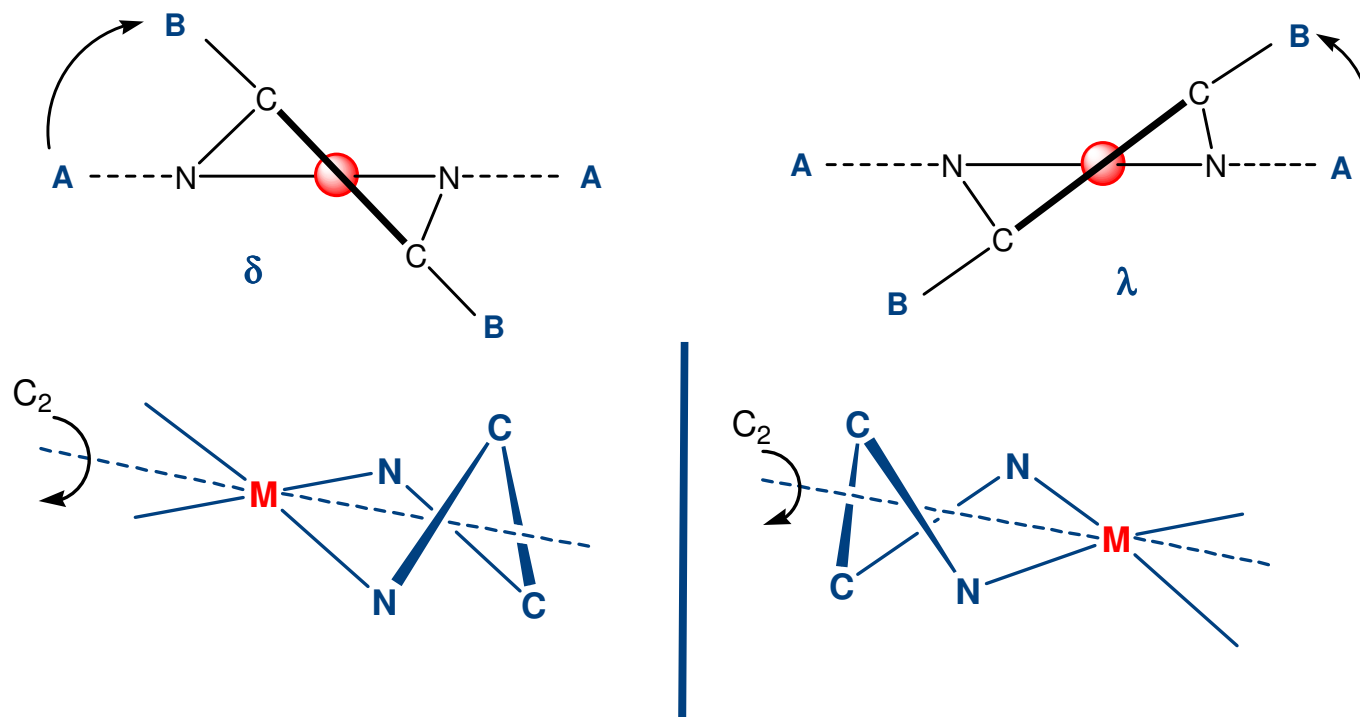
Para designar este tipo de quiralidad se usan las letras δ y λ (quiralidad de anillos quelato individuales). La quiralidad se determina mirando la molécula desde el eje C_2 y determinando el sentido de giro de los ejes para superponer AA con BB.

λ = levo (izquierda)

δ = dextro (derecha)

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando



Para designar este tipo de quiralidad se usan las letras δ y λ (quiralidad de anillos quelato individuales). La quiralidad se determina mirando la molécula desde el eje C_2 y determinando el sentido de giro de los ejes para superponer AA con BB.

λ = levo (izquierda)

δ = dextro (derecha)

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

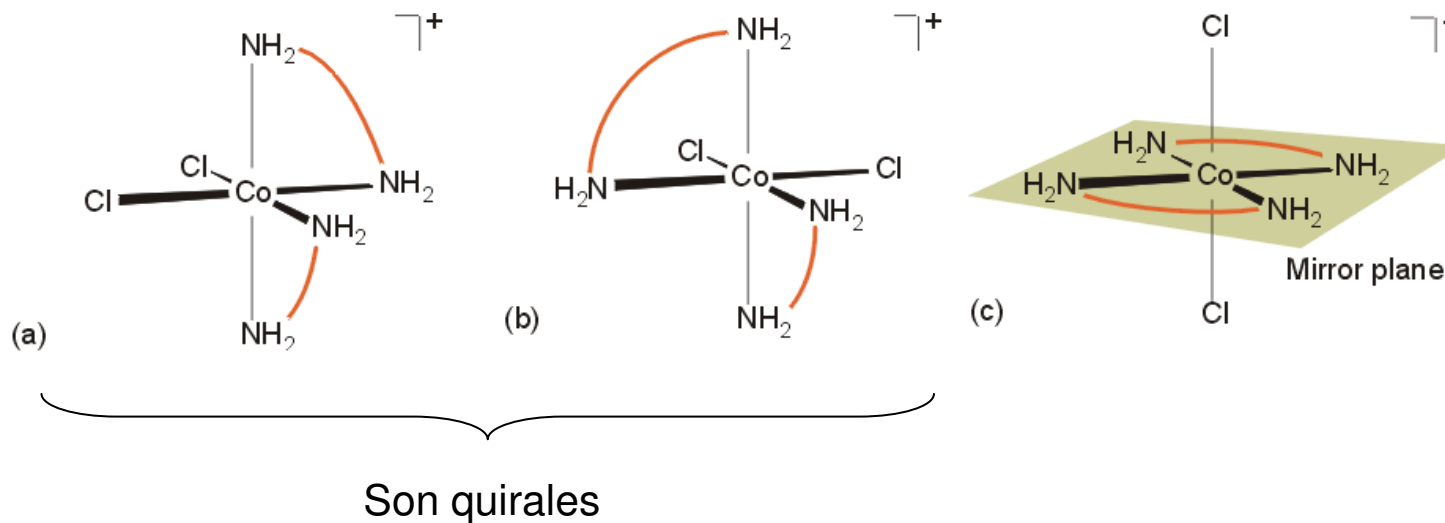
3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando

La nomenclatura λ y δ se refiere a quiralidad del ligando.

La quiralidad absoluta del complejo se indica por Λ y Δ .

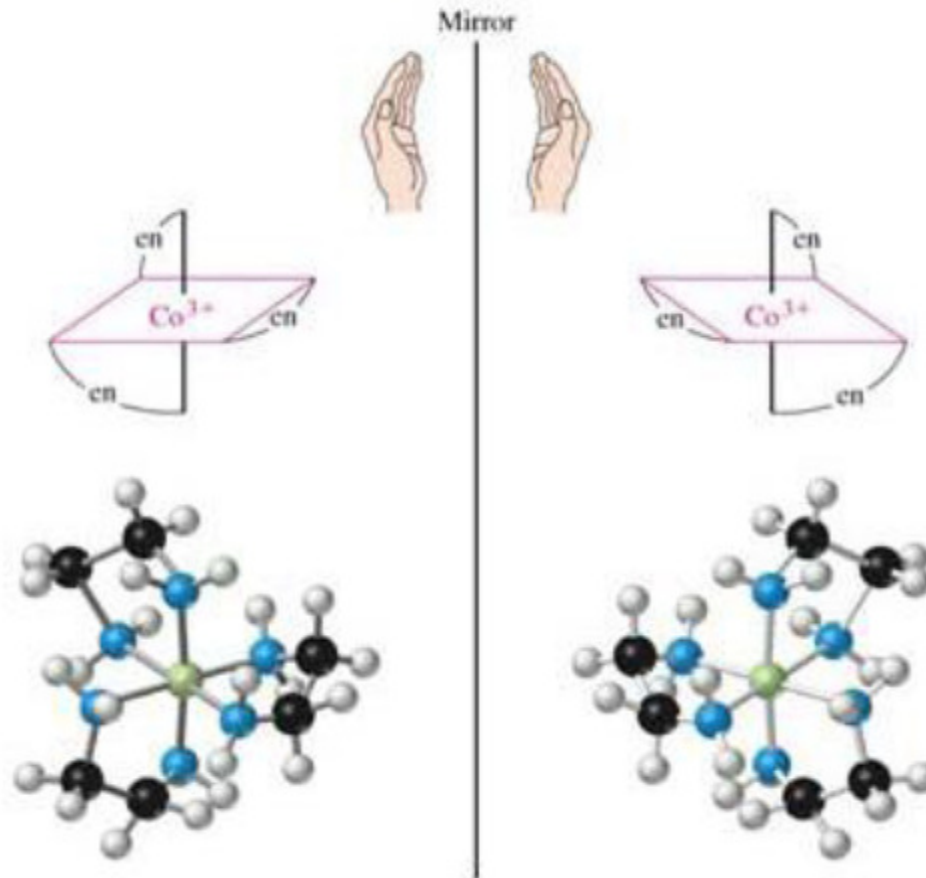
-La quiralidad estará centrada en el metal si el complejo tiene dos o más ligandos quelato.

Por ejemplo, molécula de tipo $M(N-N)_2Cl_2$:



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

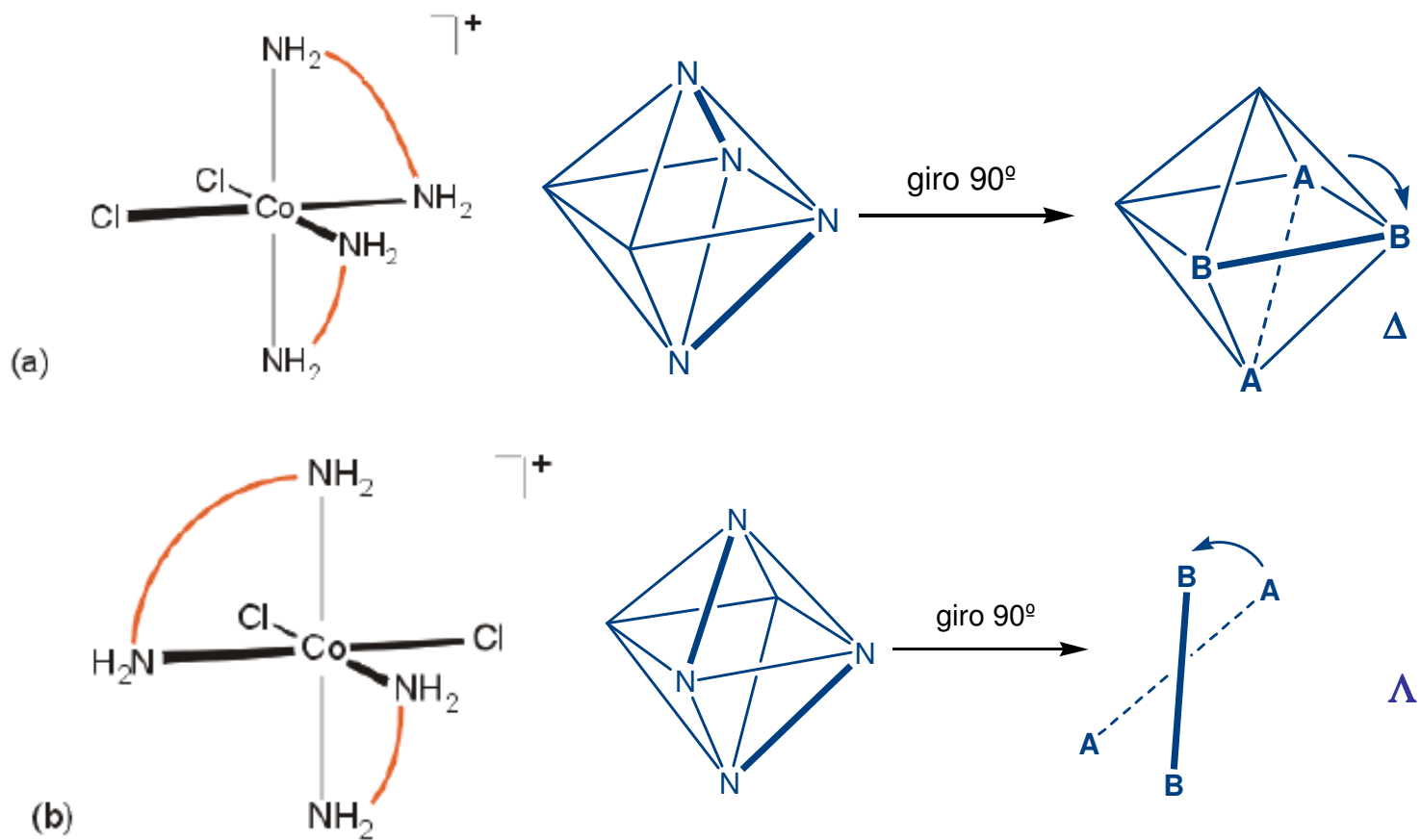
3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando

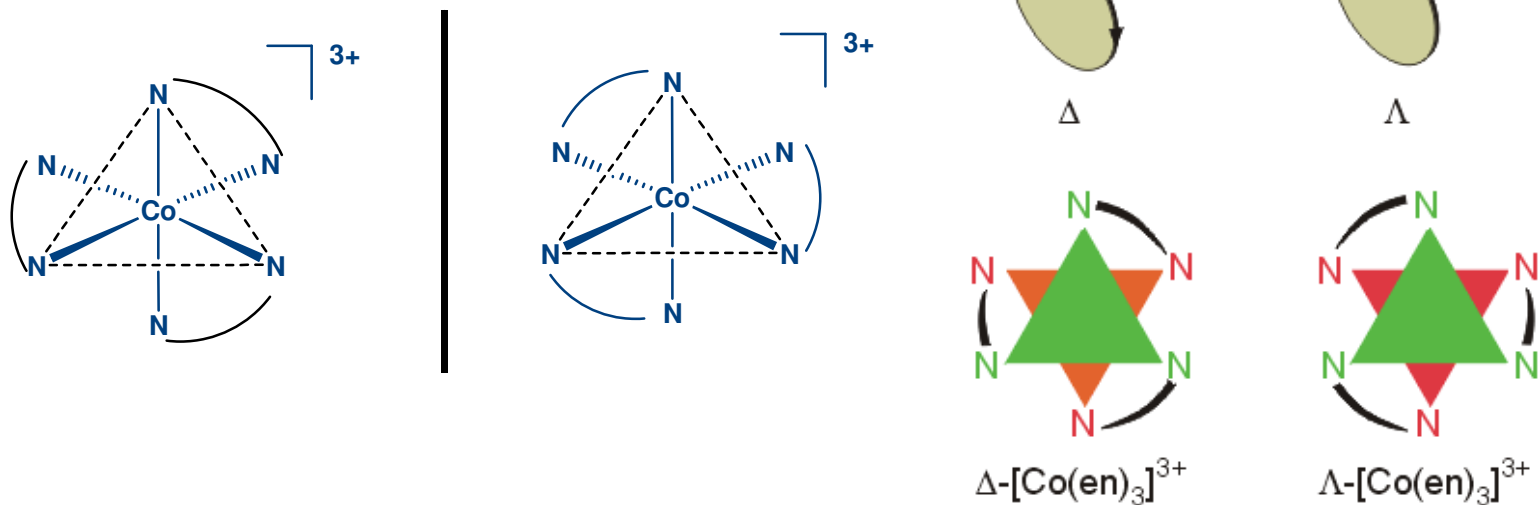
Configuraciones absolutas: Sentido del giro de ejes AA (inferior) sobre BB (superior)



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando

Moléculas de tipo $M(N-N)_3$: Se mira la molécula por el eje C_3 y se determina el sentido de giro de los ligandos.

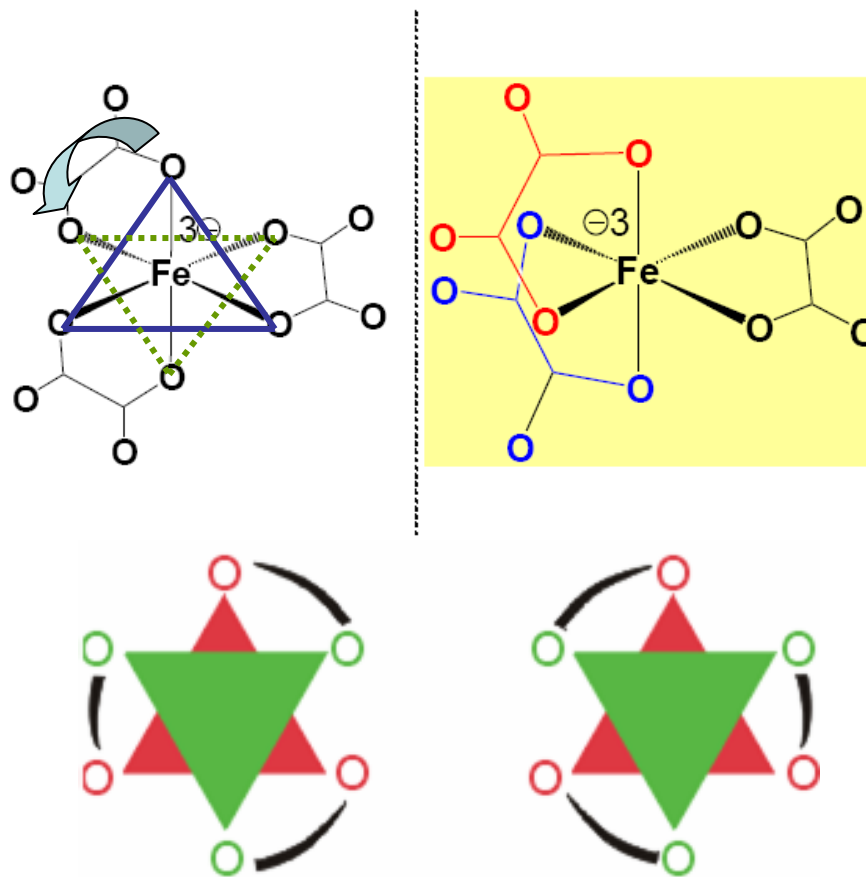


El triángulo superior gira hasta superponerse con el inferior (fijo)

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando

Moléculas de tipo $M(N-N)_3$: Se mira la molécula por el eje C_3 y se determina el sentido de giro de los ligandos.

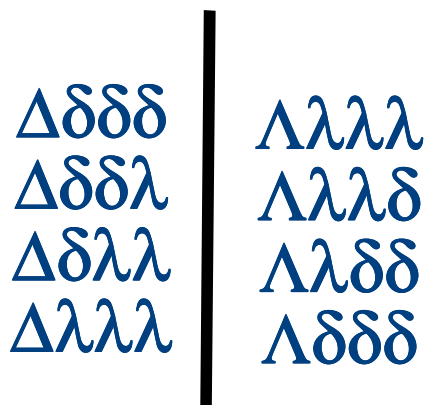


Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.3.-Isomería por conformación y quiralidad del ligando

- Las mayúsculas Δ y Λ denotan la quiralidad de la molécula.
- Si la conformación del ligando da configuraciones δ y λ debemos tenerlas en cuenta

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



Pares de enantiómeros de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.4.-Recomendación de Chemical Abstracts nombrar esteroisómeros

-A la hora de nombrar esteroisómeros *Chem. Abst.* recomienda usar los siguientes factores:

a) **Simetría del centro metálico**: se denota la geometría aproximada, según:

<u>Geometría</u>	<u>Notación</u>
tetraédrica	T-4
plano cuadrada	SP-4
bipirámide trigonal	TB-5
Pirámide de base cuadrada	SP-5
Octaédrica	OC-6
prisma trigonal	TP-6

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.4.-Recomendación de Chemical Abstracts nombrar esteroisómeros

-A la hora de nombrar esteroisómeros *Chem. Abst.* recomienda usar los siguientes factores:

a) **Simetría del centro metálico**: se denota la geometría aproximada, según:

b) **Índice de configuración**: consta de 2 dígitos:

1er dígito: número prioridad CIP del ligando trans al que tenga el número de prioridad 1.

2º dígito: número CIP del ligando trans al que tenga el menor número CIP en el plano perpendicular al eje principal.

eje principal: definido por el ligando que tenga una prioridad CIP = 1 y su ligando trans.

Si hay dos ligandos con CIP = 1, el eje lo establece el que contenga al ligando trans con un mayor número de prioridad CIP

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.4.-Recomendación de Chemical Abstracts nombrar estereoisómeros

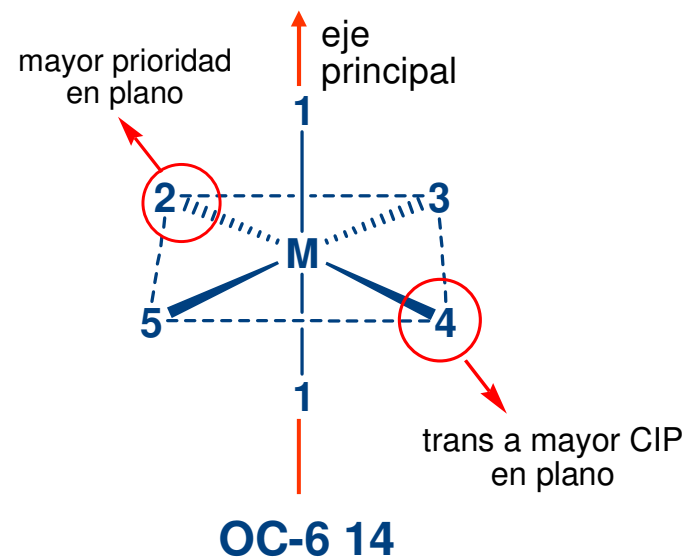
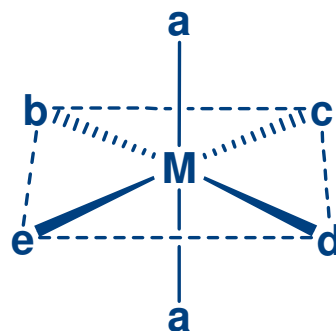
Ejemplo: Ma_2bcde

Isómero *trans*

Ma_2bcde

Prioridad CIP :

- a = 1
- b = 2
- c = 3
- d = 4
- e = 5



Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.4.-Recomendación de Chemical Abstracts nombrar esteroisómeros

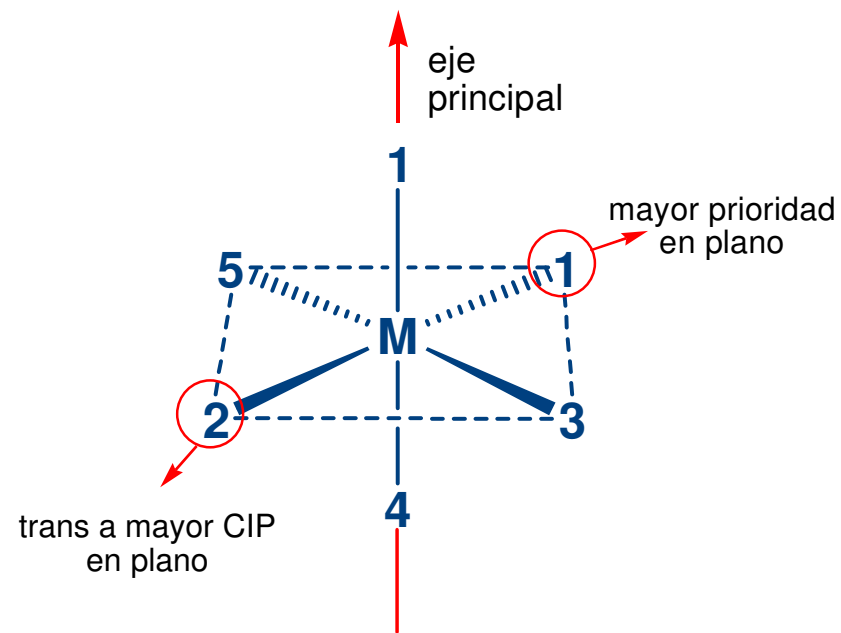
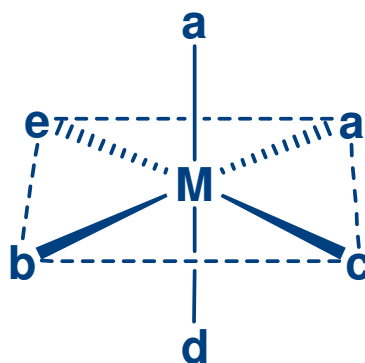
Ejemplo: Ma_2bcde

Isómero *cis*

Ma_2bcde

Prioridad CIP :

- a = 1
- b = 2
- c = 3
- d = 4
- e = 5

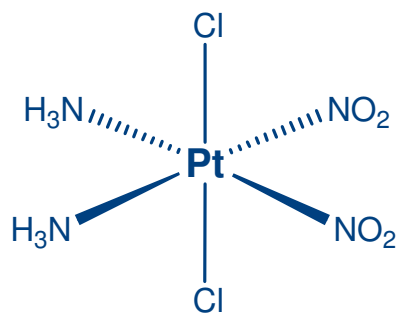


OC-6-42

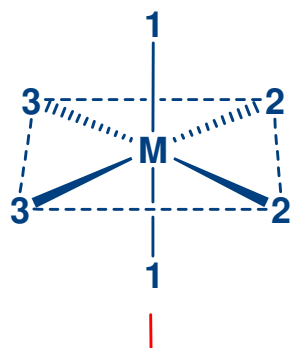
Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.4.-Recomendación de Chemical Abstracts nombrar esteroisómeros

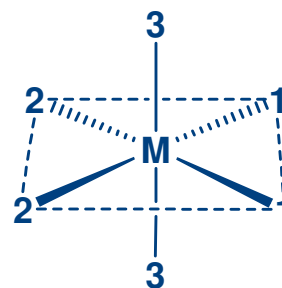
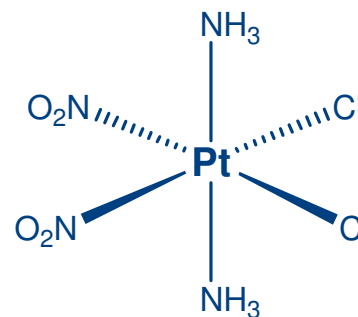
-Por ejemplo: en ocasiones la nomenclatura cis/trans puede ser ambigua



eje principal



(OC-6-13)-diamminodichlorodinitroplatino (II)

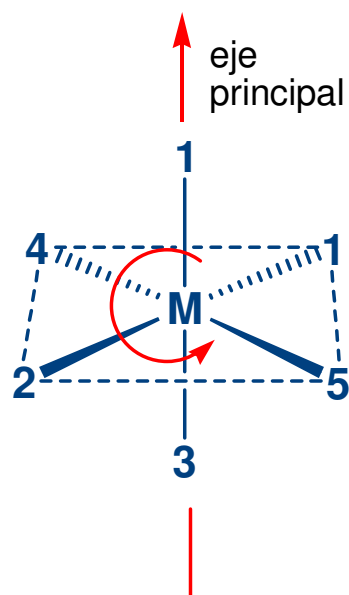


(OC-6-22)-diamminodichlorodinitroplatino (II)

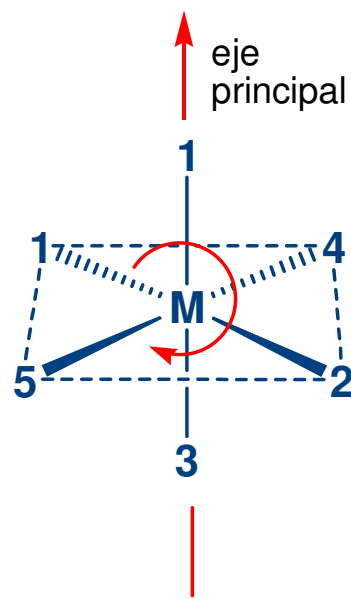
Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.4.-Recomendación de Chemical Abstracts nombrar esteroisómeros

- c) **Símbolo de quiralidad:** si hay enantiómeros. Desde el ligando de menor valor CIP en el plano perpendicular al eje principal, para llegar al ligando de mayor CIP en cis por el camino más largo, si el giro es en el sentido de las agujas del reloj, C (clockwise). Si es inverso A (anticlockwise).



OC-6-32-A



OC-6-32-C

Cuestión: Utilizar la nomenclatura Chem. Abstr. para nombrar todos los isómeros posibles de $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)(\text{py})]$.

Tema 3: Isomería en compuestos de coordinación

3.5.-Resumen

Clasificación de complejos por quiralidad:

- a) Se utilizan las letras mayúsculas Δ y Λ para definir la configuración absoluta de la molécula.
- b) Las conformaciones de los anillos formados por los ligandos quelato se definen por las letras minúsculas δ y λ .
- c) En compuestos tetraédricos, o en ligandos de tipo quiral, se usa el sistema Cahn-Ingold-Prelog (CIP), utilizado normalmente en química orgánica.
- d) Se utilizan los signos (+) y (-) para designar el signo de rotación del plano de polarización de la luz polarizada a una longitud de onda específica (medida por dicroísmo circular DC).