

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

1.- Perspectiva histórica y conceptos básicos

Química de coordinación*: se ocupa de los *complejos* metálicos, compuestos que tienen un átomo central rodeado de un grupo de moléculas o iones.

Ligando: ion o molécula que podría tener existencia propia

Compuesto de coordinación: estructura neutra, que contiene un complejo.



Si el complejo es iónico, el compuesto de coordinación se forma por asociación con contra-aniones o contra-cationes

* A. Basolo. 'Coordination Chemistry'. Benjamin Inc. 1964

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

1.- Conceptos básicos

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ \longrightarrow Complejo neutro

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ \longrightarrow Complejo catiónico con tres contra-aniones



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Perspectiva histórica

Primeros complejos → Finales s. XVIII

Primeras teorías → Principios s. XX

Finales de s. XIX → Formación de enlaces por fuerzas electrostáticas

Valencia = nº de coordinación = estado oxidación

Na(+1); O(-2) → valencias fijas

Cu(+1, +2); P(-3, +3, +5) → valencias variables

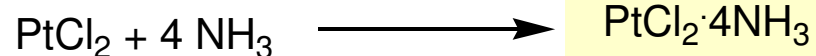
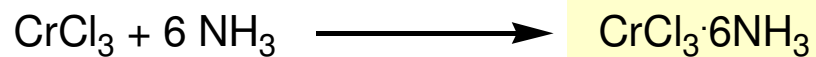
La valencia determina la capacidad coordinativa de los elementos

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

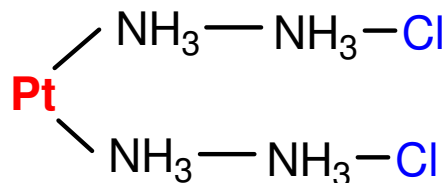
Perspectiva histórica

A finales del s. XIX las teorías no podían explicar ciertos comportamientos:

↳ Capacidad de algunos metales para reaccionar con NH_3 :



La justificación de estas especies buscó gran controversia
Blonstrand y Jorgensen justificaban:



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

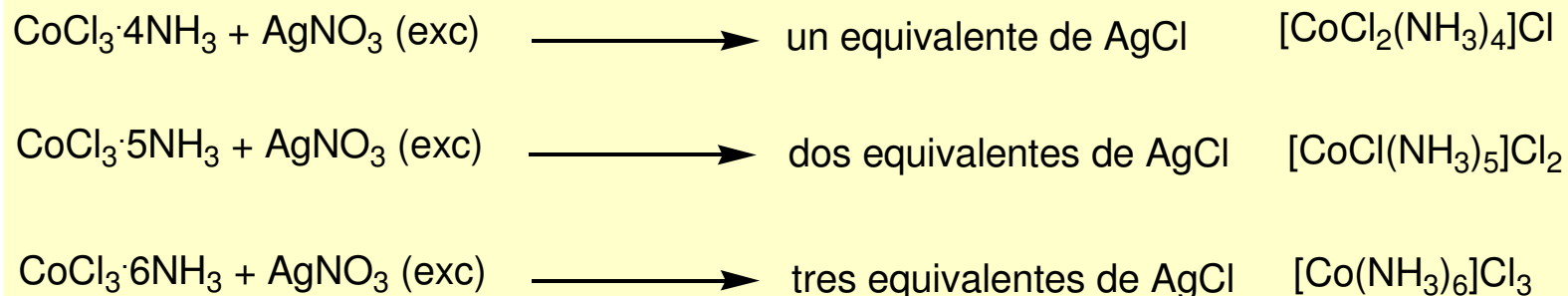
Perspectiva histórica

A finales del s. XIX las teorías no podían explicar ciertos comportamientos:

↳ Compuestos con misma fórmula con propiedades diferentes:

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	violeta
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	verde
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Púrpura
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	amarillo

↳ Diferente reactividad con AgNO_3 :

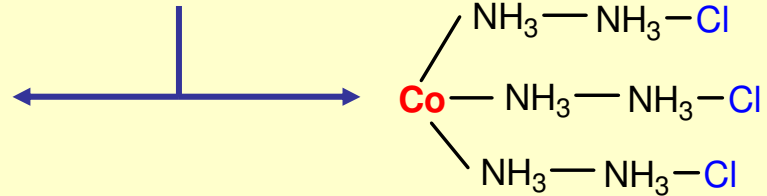


Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Perspectiva histórica

Blonstrand, 1869 \longrightarrow Teoría de las concatenaciones

El amoniacó podía ser
divalente como en H-NH₃-Cl

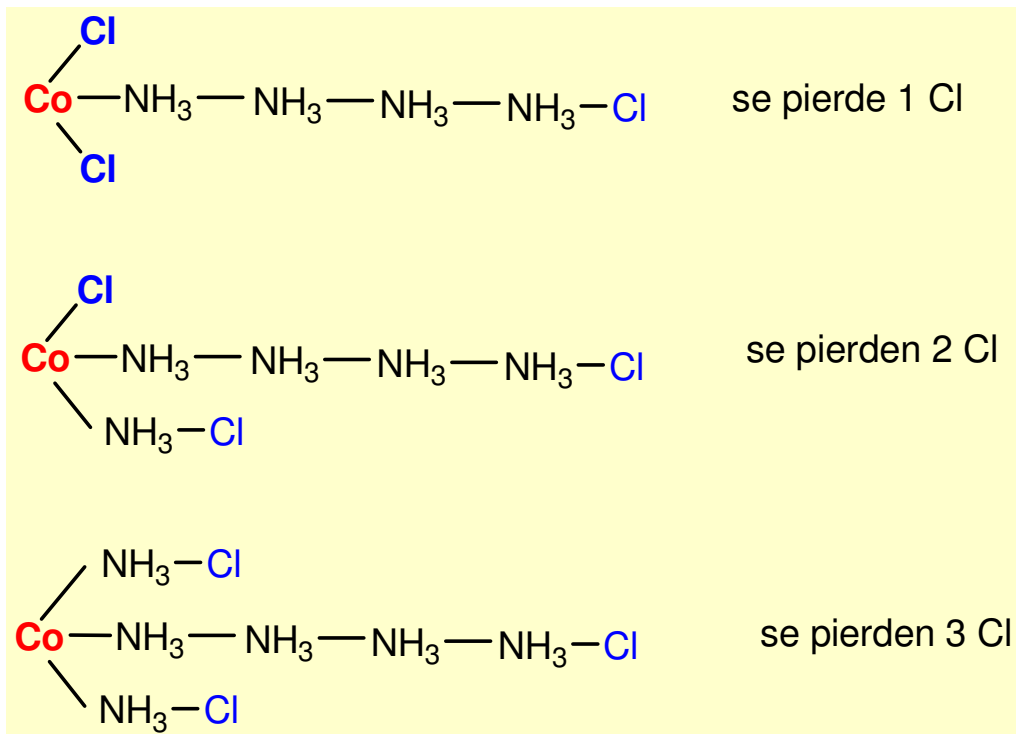


Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Perspectiva histórica

Blonstrand, 1869 \longrightarrow Teoría de las concatenaciones

Jorgensen, 1884 \longrightarrow modifica la teoría para justificar diferentes pptaciones de cloruros



Cuestiones sin resolver:



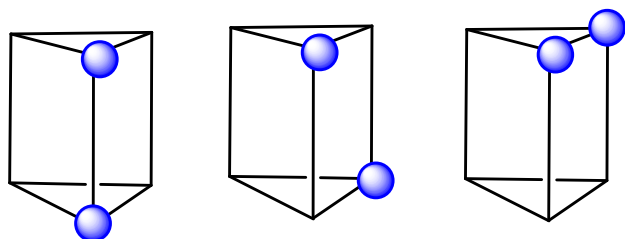
- ¿por qué sólo coordinan 6 NH_3 ?
- ¿por qué no concatenan 8 NH_3 ?
- ¿Cómo se justifica que $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ no tenga cloruros ionizables?

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

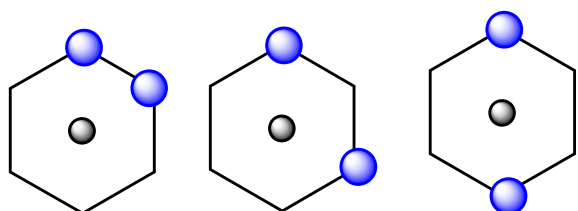
Alfred Werner, 1892 → Propuso dos tipos de valencia:

Primaria: estado de oxidación
Secundaria: índice de coordinación

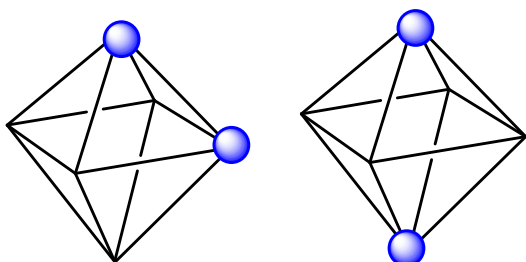
Distribuciones simétricas espaciales $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$



bipirámide trigonal = 3 isómeros



hexagonal = 3 isómeros



octaedro = 2 isómeros

Debería haber más de 1 isómero

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Alfred Werner, 1892 → Propuso dos tipos de valencia:

Primaria: estado de oxidación

Secundaria: índice de coordinación

Werner aisló el segundo isómero de $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (*cis*)

└→ Jorgensen admite públicamente su derrota

Lewis, 1916 → formación de enlaces por donación de pares de e.

Sidwick, 1927 → Ligandos dadores de pares de e.

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Alfred Werner (Nobel 1913)



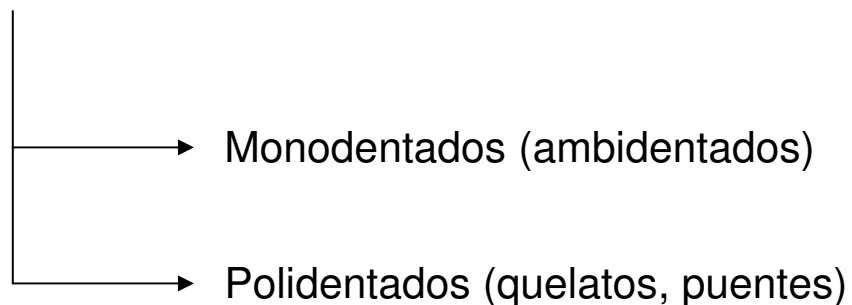
"En reconocimiento por sus trabajos sobre la unión de los átomos de las moléculas, que han arrojado nueva luz y han abierto nuevos campos en la investigación, especialmente en la química inorgánica"

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

2.-Tipos de ligandos y nomenclatura

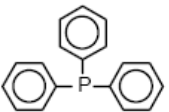

Clasificación de ligandos:

- 1) Según naturaleza del átomo dador: O, N, P, S, Cl (haluros), C
- 2) Según número de átomos dadores



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Ligandos monodentados

Fórmula	Nombre cuando actúa como ligando (abreviatura)
Monodentados:	
H ₂ O	Aquo
OH ⁻	Hidroxo
NH ₃	Ammino (y derivados: NR ₃)
NH ₂ ⁻	Amido
F ⁻	Fluoro
Cl ⁻	Cloro
Br ⁻	Bromo
I ⁻	Yodo
O ²⁻	Oxo
O ₂ ²⁻	Peroxo
S ²⁻	Tio
HS ⁻	Mercapto
CN ⁻	Ciano
CO	Carbonil
NO	Nitrosil
PH ₃	Fosfina (y derivados: PR ₃)
	Trifenil fosfina (y derivados)
	Piridina (pv)

Ligandos ambidentados: más de un átomo dador, aunque sólo pueden utilizar uno

Ambidentados:

NO ₂ ⁻	Nitro
ONO ⁻	Nitrito
SCN ⁻	Tiocianato
NSC ⁻	Isotiocianato

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Ligandos polidentados: tienen dos o más átomos dadores que pueden utilizar simultáneamente

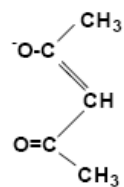
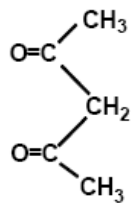
Clasificación según número de *dientes*: bidentado, tridentado, tetradentado...

Quelato (gr. Garra) → unido a un mismo metal

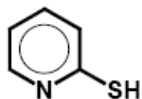
Puente → unido a dos o más metales

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

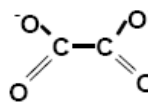
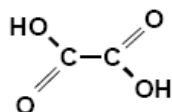
Ligandos polidentados: tienen dos o más átomos dadores que pueden utilizar simultáneamente



Acetilacetonato (acac)



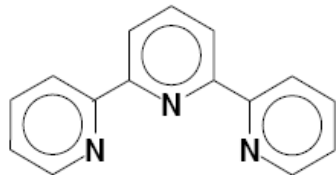
Piridintiol ; 2-mercaptopiridina.
(y su anión piridintiolato)



Oxalato (el ligando es habitualmente $C_2O_4^{2-}$):

Tridentados:

$H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ Etilenotriamina (trien)



..... Terpiridilo (Terpy)

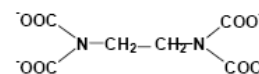
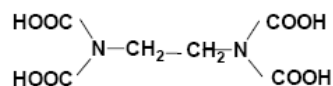
$H_2N-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-NH_2$ Di(2 aminoetil)éter.

$H_2N-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-NH_2$ Di(2 aminoetil)tioéter.

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

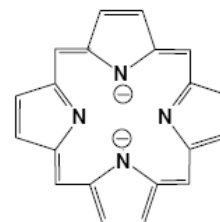
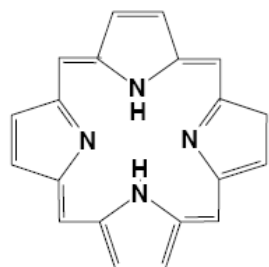
Ligandos polidentados: tienen dos o más átomos dadores que pueden utilizar simultáneamente

Tetradentados:



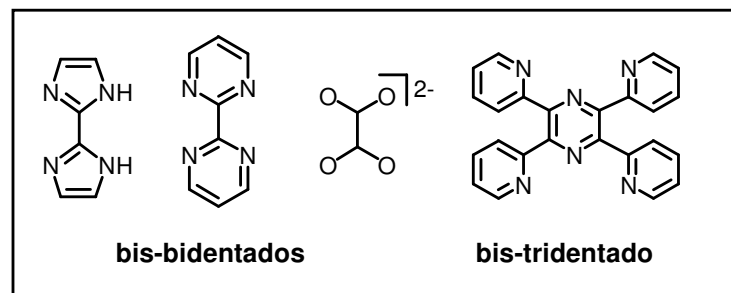
AEDT; EDTA;

El ligando suele ser el anión :
Etilendiamintetraacetato



..... Porfirina (porfirinato)

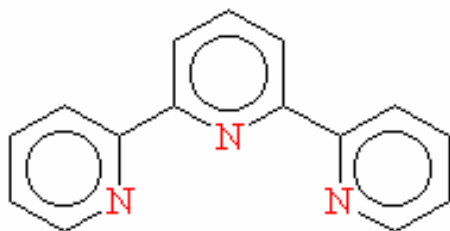
Simultáneamente puentes y quelatos:



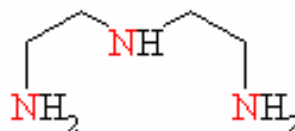
Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Ligandos polidentados: tienen dos o más átomos dadores que pueden utilizar simultáneamente

LIGANDOS TRIDENTADOS

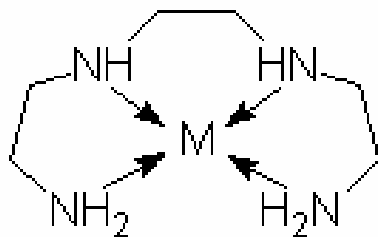


2, 2', 2''-terpiridina (terpy)

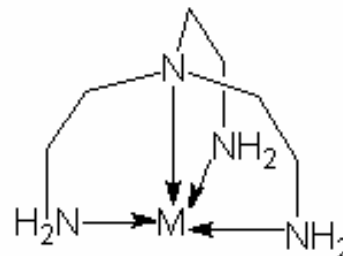


Dietilentriamina (dien)

LIGANDOS TETRADENTADOS

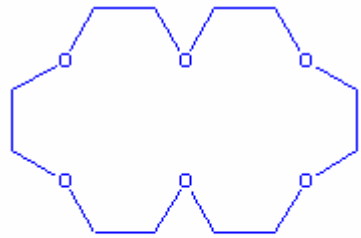


trietilentetraammnina (trien)

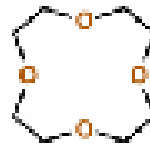


Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

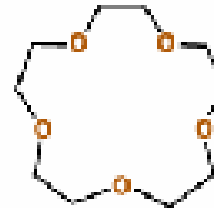
Ligandos polidentados: tienen dos o más átomos dadores que pueden utilizar simultáneamente



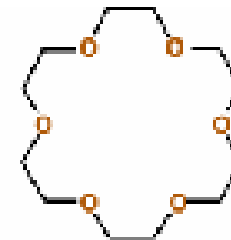
18-crown-6 cyclic ether
18 is to total number of ring members
6 is the number of donor atoms



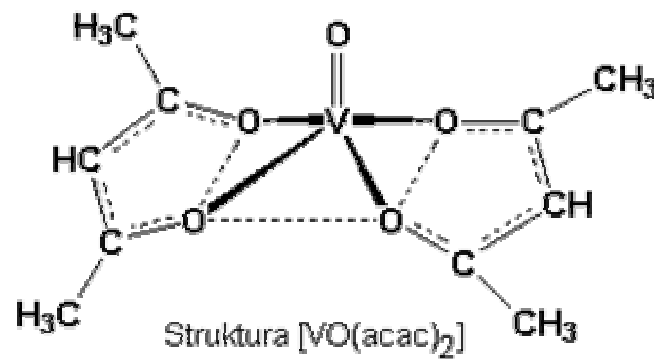
12-crown-4
I



15-crown-5
II



18-crown-6
III



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Nomenclatura de compuestos de coordinación:

1. Los nombres de los ligandos se citan, sin separación, delante del ion o átomo central (aunque si el complejo es un anión o catión se nombrarán en el mismo orden que en las sales: primero el anión y después el catión).
2. Si el complejo es neutro o catiónico, el nombre del átomo central no se modifica. Si el complejo es un anión, el nombre del átomo central termina en *ato*.
3. El número de oxidación del átomo central se indica en último lugar mediante la notación de Stock. Puede utilizarse el método Ewens-Bassett indicando la carga global del ion entre paréntesis.
4. Los ligandos se citan por orden alfabético, sin tener en cuenta en esta ordenación los prefijos numerales.

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ ion hexafluoroferrato(III)

$\text{Pd}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$; **d**iclorato; **a**gua va antes que **s**ulfato; **t**ris **h**idrógenosulfito va antes que **bis** **p**erclorato; **bis** **d**isulfato va antes que **tetra** **f**luoro, etc.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ tetracarbonilníquel(0)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ hexaaquahierro(II)

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Nomenclatura de compuestos de coordinación:

5. El número de ligandos de cada tipo se indica con prefijos griegos (*mono, di, tri, tetra*, etc.) delante del nombre del ligando. Cuando es necesario indicar el número de grupos compuestos de átomos, o cuando el ligando contiene ya los prefijos anteriores se emplean los prefijos *bis, tris, tetrakis, pentakis*, etc., y se encierra entre paréntesis el nombre del grupo.



6. Los nombres de los ligandos aniónicos terminan en *o* y son los mismos que tienen como grupos aislados:

H^- hidruro, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tiosulfato, SCN^- tiocianato, etc

8. Los radicales derivados de los hidrocarburos se consideran negativos a la hora de calcular el número de oxidación, pero se nombran sin la terminación *o*.

Cy ciclohexil Ph fenil Me metil

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Nomenclatura de compuestos de coordinación:

8. Los nombres de los ligandos neutros permanecen inalterados, excepto:

H_2O = aqua; NH_3 = ammina; NO = nitrosilo; NS = tionitrosilo;
 CO = carbonilo, CS = tiocarbonilo

9. Los grupos puente se indican con la letra griega μ ., colocada delante del nombre del grupo y éste se separa del resto del complejo con un guión. El número de grupos puente de la misma naturaleza se indica con prefijos numerales: di- μ , tri- μ , etc. Cuando el grupo puente se une a más de dos átomos centrales, el número de átomos centrales enlazados se indica como subíndice de la letra μ .

10. Algunos ligandos son capaces de unirse al átomo central de dos formas distintas:

- ONO^- ion nitrito

- NO_2^- nitro

- SCN^- ion tiocianato

- NCS^- isotiocianato

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Nomenclatura: ejemplos

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion diamminaplata (I) - ion diamminaplata(1+)

$[\text{CrF}_4\text{O}]^-$ ion tetrafluorooxocromato(V) - ion tetrafluorooxocromato(1-)

$[\text{OsCl}_5\text{N}]^{2-}$ ion pentacloronitrurosmiato(VI)

$[\text{Mn}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ion diaquatetrakis(tiocianato)manganato(II)

$[\text{V}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{5-}$ ion pentacianonitrosilvanadato(0)

$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ triamminatriclorocobalto (III)

$[\text{NiCl}_3(\text{ClO}_4)]^{2-}$ ion tricloropercloratoniquelato(II)

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

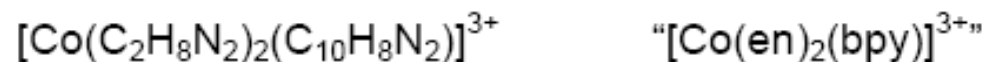
Formulación

1. En las fórmulas primero se escribe el catión y después el anión. Tanto el anión como el catión, o los dos, pueden ser compuestos de coordinación.
2. La fórmula del ion o molécula complejos se encierra entre corchetes. Se escribe primero el símbolo del ion o átomo central y a continuación los ligandos en el siguiente orden:

1º) Ligandos iónicos (en orden alfabético del átomo dador)

2º) Ligandos neutros (en orden alfabético del átomo dador)

Ejemplos



ion bipyridinabis(etilendiamina)cobalto(III)



amminadicloropiridinaplato(II)



amminabromocloronitroplatino(II) de sodio

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Compuestos con ligandos puente:

Si el complejo a cada lado es igual: prefijo multiplicador

$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ o $[\{\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-OH})]^{5+}$: ion μ -hidroxo-bis(pentaamminacromo (III))

$[(\text{NH}_3)_4\text{Cr}-(\text{OH})_2-\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$: ion μ, μ -dihidroxo-bis(tetraamminacromo (III))

Si el complejo a cada lado es diferente: uno detrás del otro

$[\text{Cl}_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]$: μ -hidroxo-pentaamminacromo (III) pentaclorocromo (III)

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

3.- Índices de coordinación y estructuras:

-Estereoquímica de un compuesto del grupo- p : modelo VSEPR

-La estereoquímica de un compuesto viene marcada por:

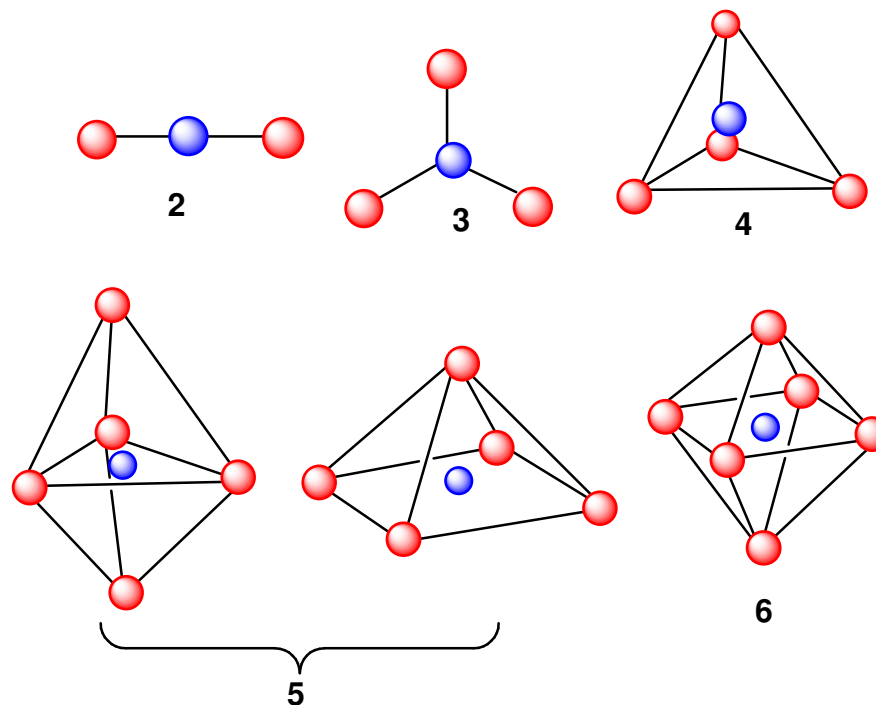
-Parámetros estéricos: repulsiones entre ligandos

-Parámetros electrónicos: estabilidad conferida por configuración d^n .

Predicción de geometrías:

Modelo de Kepert: *los ligandos son cargas puntuales que tienen que distribuirse alrededor del metal de forma que minimicen su repulsión estérica*

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación



Geometrías de mínima repulsión para I.C.: 2-6

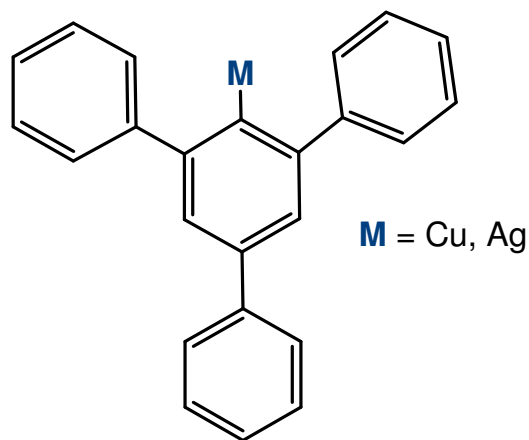
Predicción de geometrías:

Modelo de Kepert: *los ligandos son cargas puntuales que tienen que distribuirse alrededor del metal de forma que minimicen su repulsión estérica*

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Factores que determinan el índice de coordinación:

- Índices de coordinación conocidos entre 1-12 (1, 11 y 12 se consideran valores extremos).
- Índice de coordinación = 1. Sólo compuestos organometálicos con ligandos muy impedidos



-El I.C. = 6 establece el límite entre coordinación alta y baja

Coordinación baja: $1 < \text{I.C.} < 6$

Coordinación alta: $\text{IC} > 6$

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Factores que determinan el índice de coordinación:

Coordinación Baja:

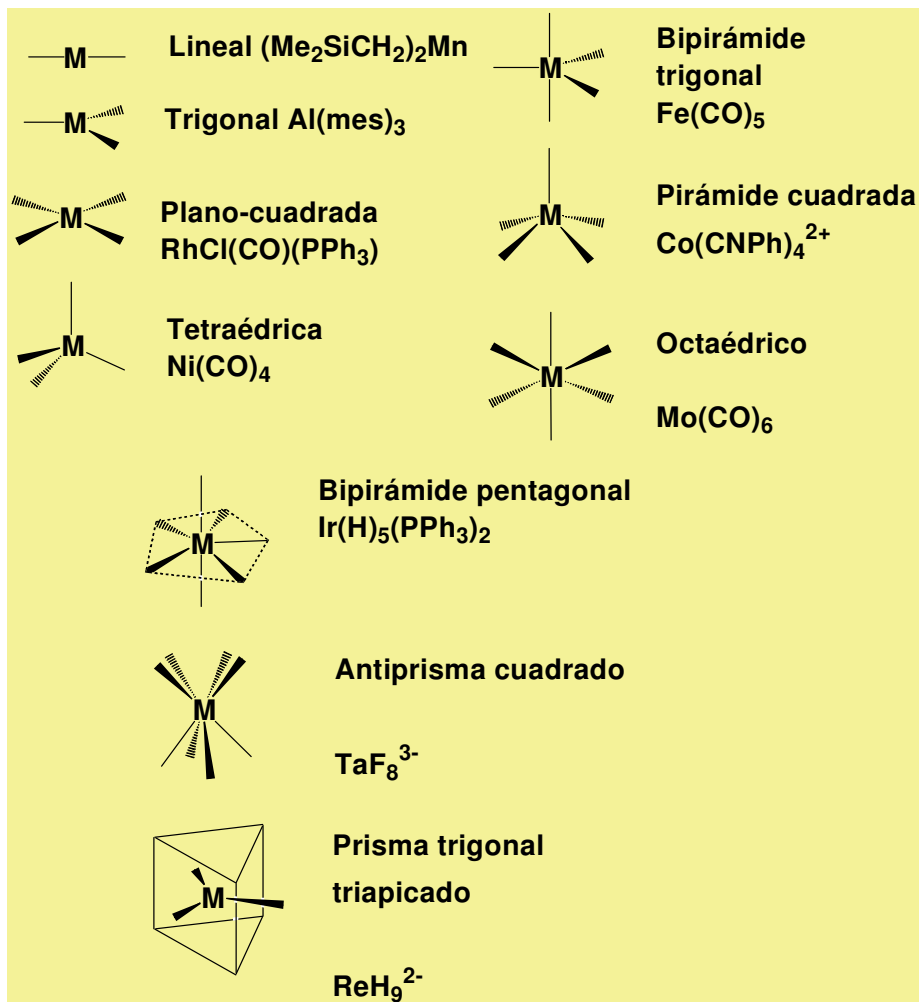
- 1.- Metales no muy voluminosos (1ª serie de transición)
- 2.- Ligandos voluminosos
- 3.- Ligandos blandos y metales en bajo estado de oxidación
- 4.- Contraiones con poca capacidad coordinante (NO_3^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- , PF_6^-).

Coordinación alta:

- 1.- Metales grandes (2ª y 3ª series de transición, lantánidos, actínidos)
- 2.- Ligandos poco voluminosos
- 3.- Alto estado de oxidación y ligandos duros

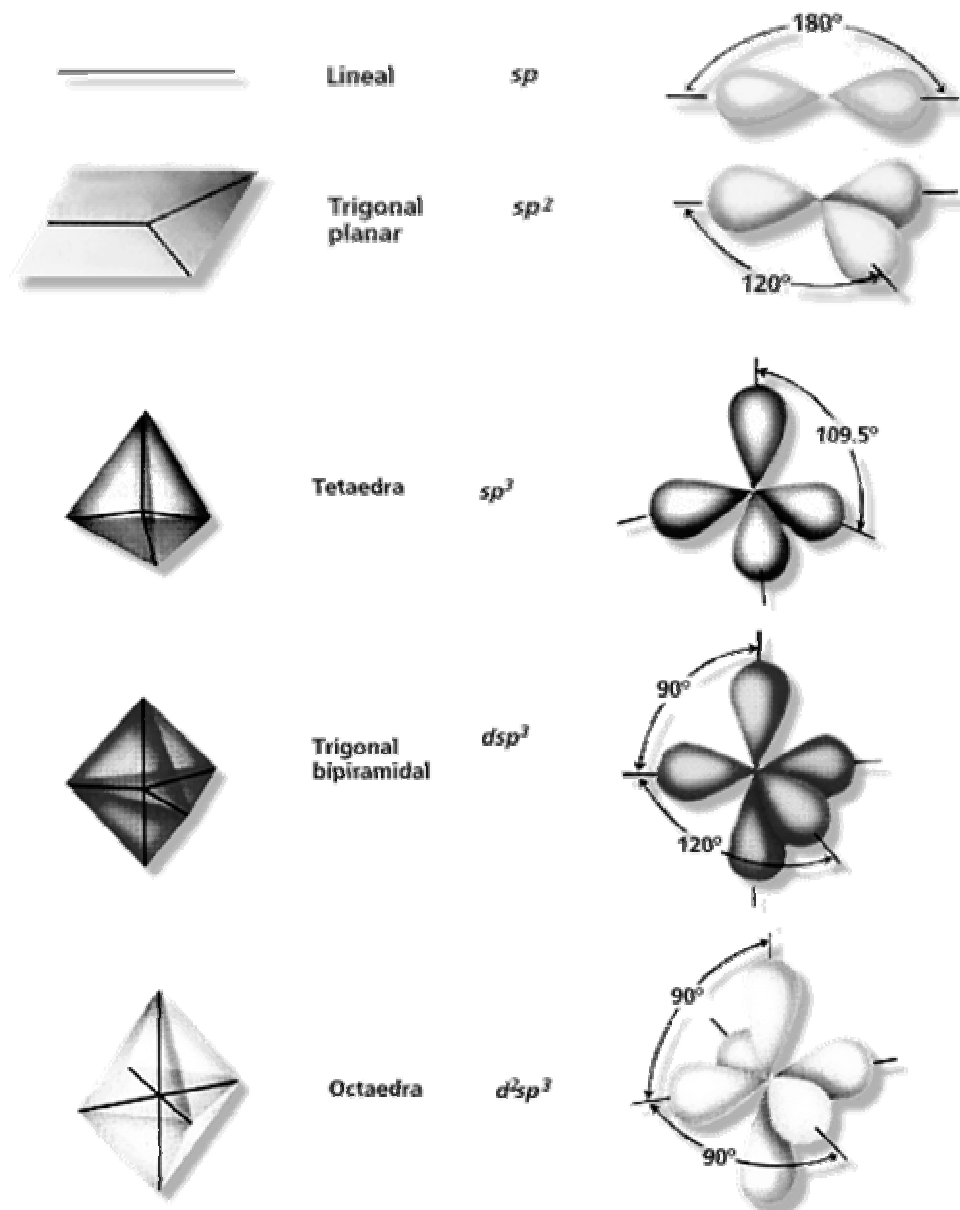
Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Factores que determinan el índice de coordinación:



Hibridación	Geometría
sp	Lineal
sp ²	Triangular
sp ³	Tetraédrica
sp ² d	Cuadrada
sp ² d ²	Bipirámide triangular
sp ³ d	Pirámide cuadrada
sp ³ d ²	Octaédrica
sp ³ d ³	Bipirámide pentagonal
sp ³ d ⁴	Dodecaédrica

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

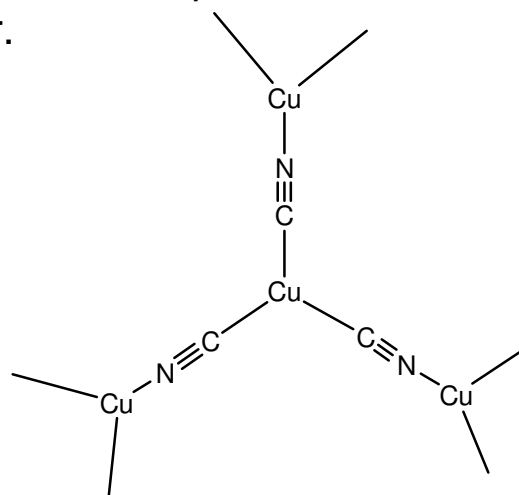
Número de coordinación 2:

-Elementos de los grupos 11 y 12 con configuración d^{10} : Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)

11	12
$\text{Cu(I)} \quad \text{X} - \text{Cu} - \text{X}^{\ominus}$ $\text{X} = \text{Cl, Br}$	
$\text{Ag(I)} \quad \text{H}_3\text{N} - \text{Ag} - \text{NH}_3^{\oplus}$	
$\text{Au(I)} \quad \text{R}_3\text{P} - \text{Au} - \text{PR}_3^{\oplus}$	$\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{CH}_3$

Inorganic Chemistry-3rd Ed.. Shriver & Atkins. Oxford University Press. (1999) Oxford.

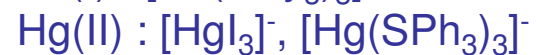
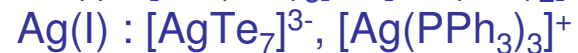
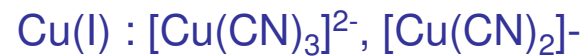
-A veces una fórmula que sugiere un compuesto dicoordinado implica la formación de un polímero de I.C. superior.



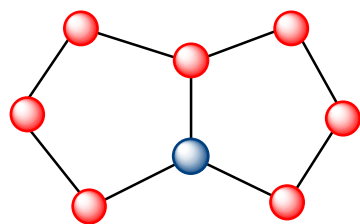
Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 3:

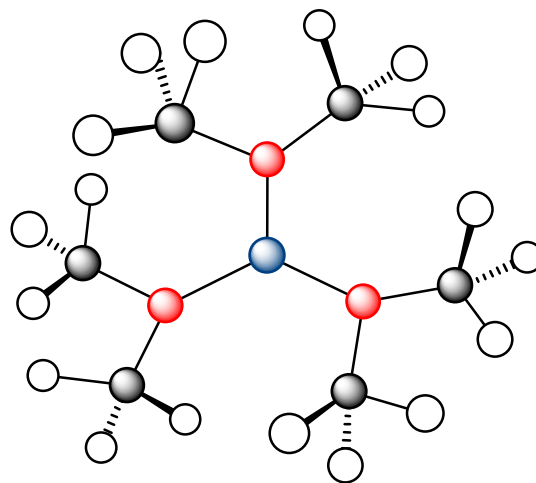
- Muy poco habitual.
- Suele darse en metales d^{10} .
- Geometría trigonal plana



- Ligandos con gran tamaño estérico o restricciones topológicas



$[\text{AgTe}_7]^{3-}$

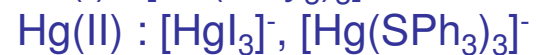
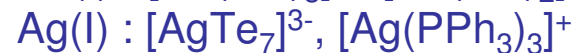
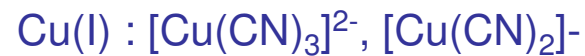


$[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$

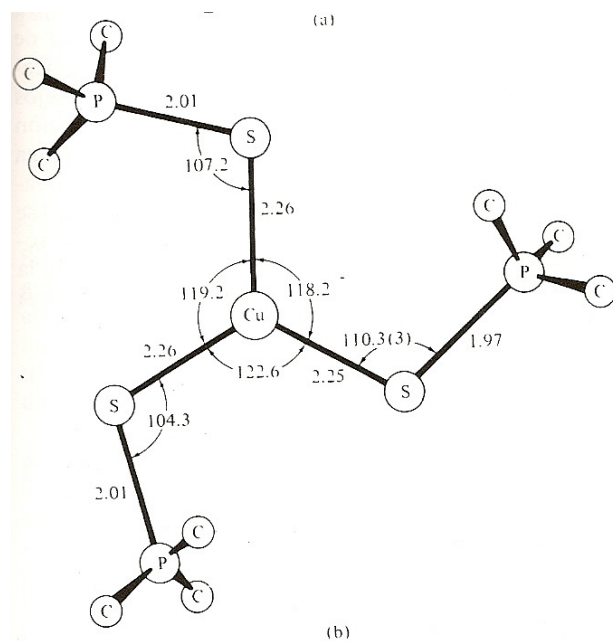
Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 3:

- Muy poco habitual.
- Suele darse en metales d^{10} .
- Geometría trigonal plana



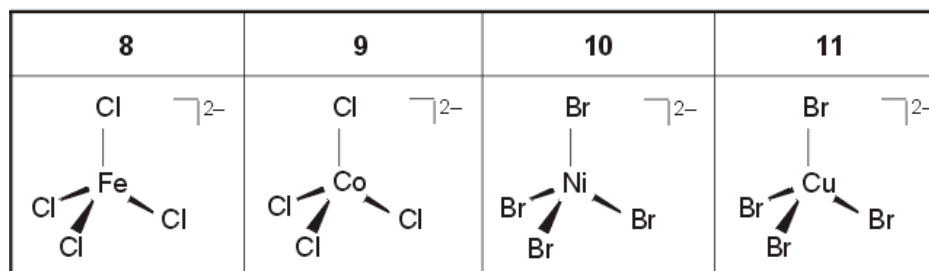
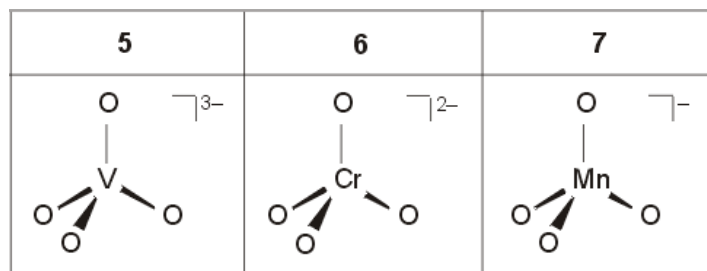
- Ligandos con gran tamaño estérico o restricciones topológicas



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 4:

- Muy habitual.
- Puede dar dos geometrías: Td y cuadrado plana.
- Geometría Td favorecida con ligandos grandes (Cl, Br y I) y metales pequeños



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

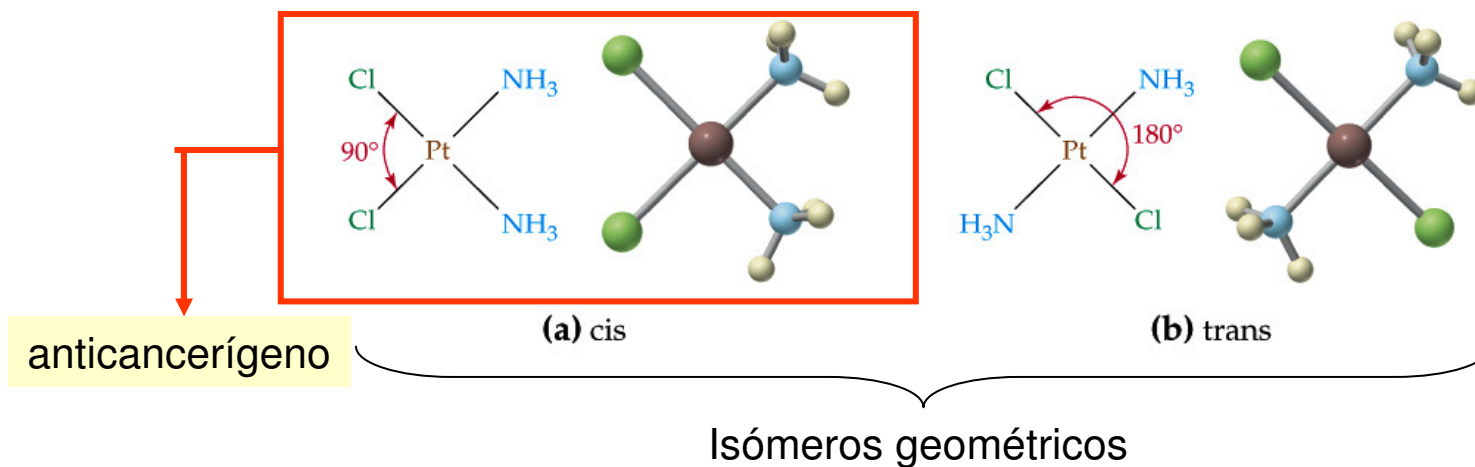
Número de coordinación 4:

Tetraédrico (Td) o cuadrado plano (D_{4h})

↳ Balance entre propiedades estéricas y electrónicas

La geometría cuadrado plana se conoce desde los tiempos de Werner:

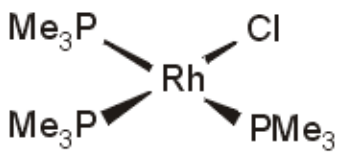
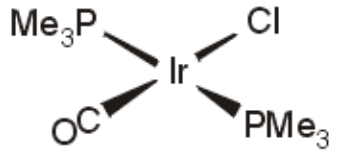
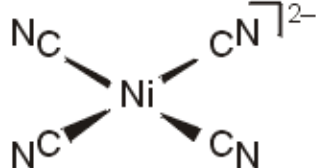
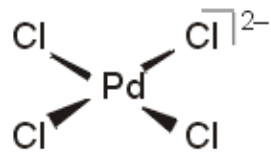
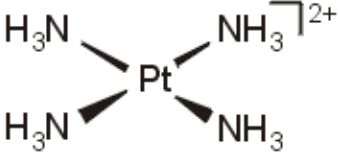
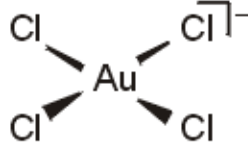
-El compuesto $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ tiene dos isómeros (si fuera Td sólo tendría uno)



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 4:

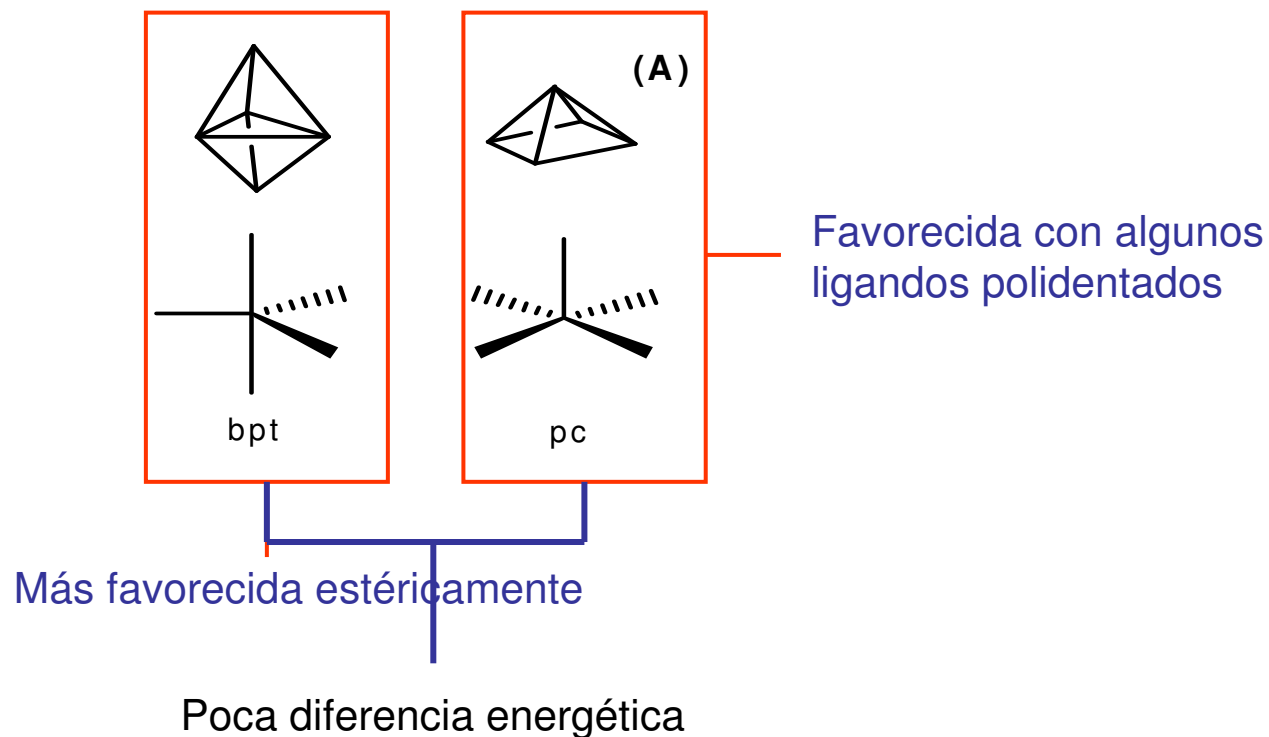
Cuadrado plano:

9	10	11
 <p>Rh(I)</p>  <p>Ir(I)</p>	 <p>Ni(II)*</p>  <p>Pd(II)</p>  <p>Pt(II)</p>	 <p>Au(III)</p>

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 5:

- Menos habitual que compuestos tetra- y hexa-coordinados
- Geometrías habituales: bpirámide trigonal (**bpt**) y pirámide de base cuadrada (**pb**)

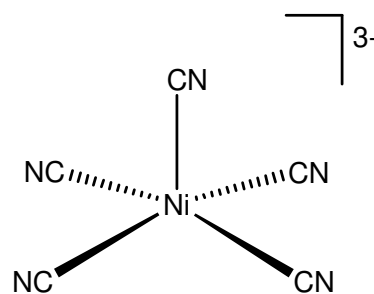
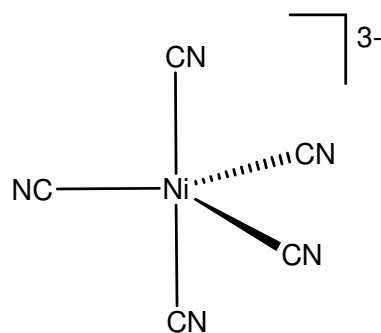
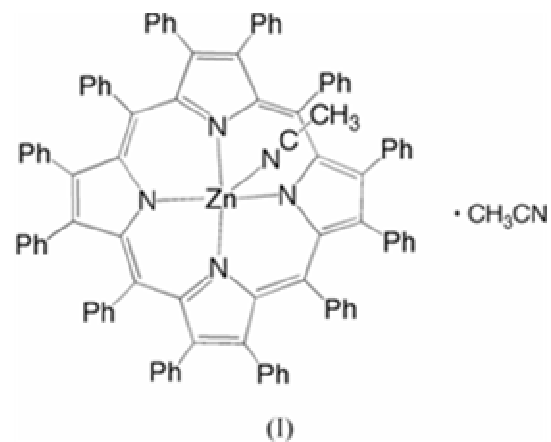
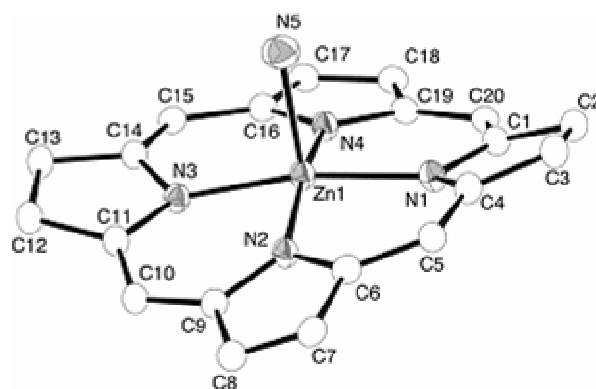


$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ puede existir tanto como *bpt* como *pb* en la misma estructura cristalina

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 5:

- Menos habitual que compuestos tetra- y hexa-coordinados
- Geometrías habituales: **bipirámide trigonal (bpt)** y **pirámide de base cuadrada (pbc)**

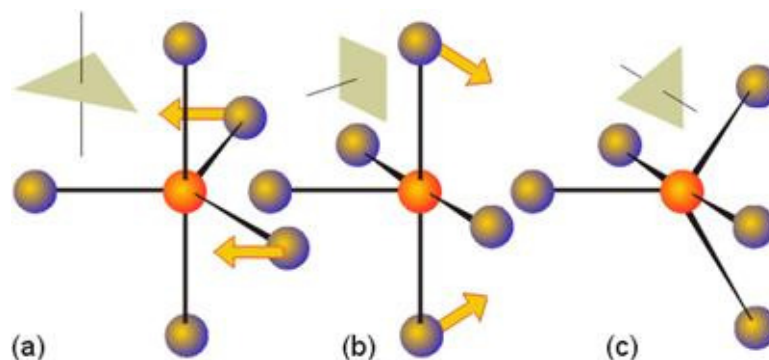
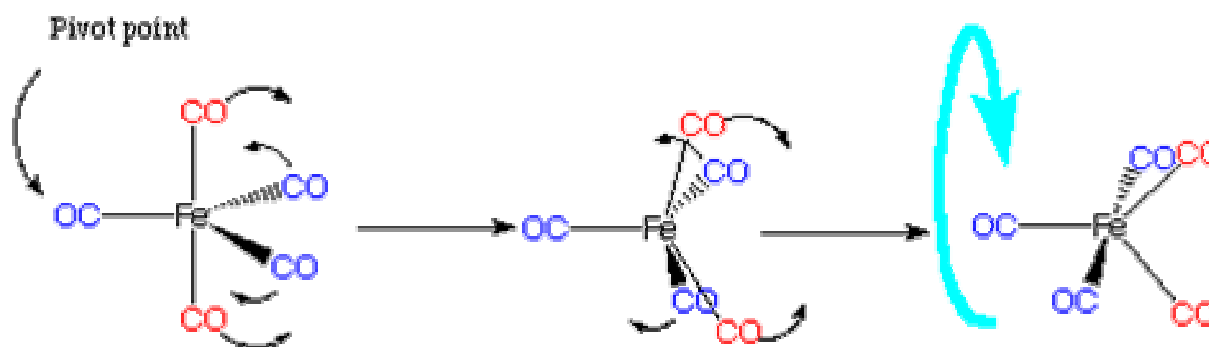


Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 5:

-Los compuestos *bpt* con ligandos monodentados suelen ser fluxionales en disolución

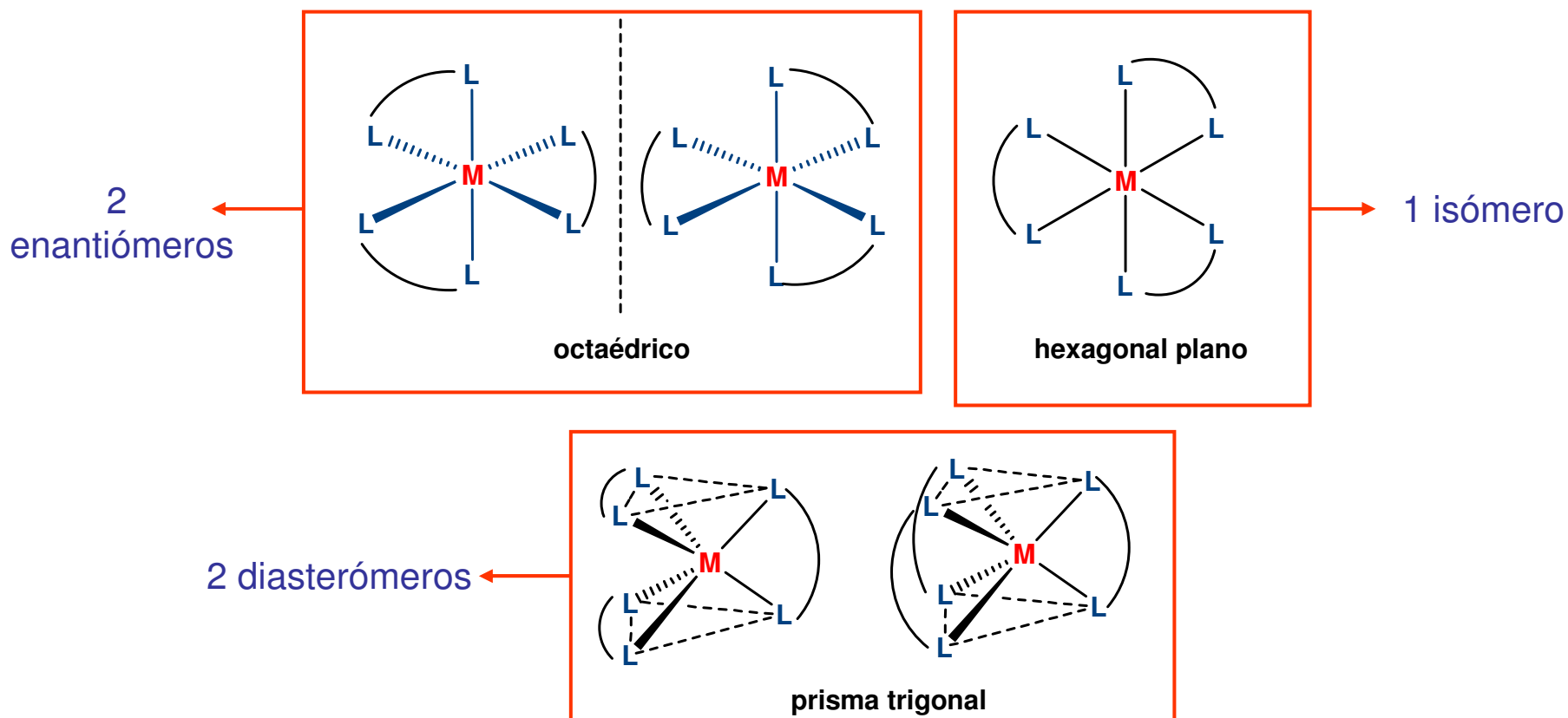
-Mecanismo de *pseudo-rotación de Berry* en $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 6:

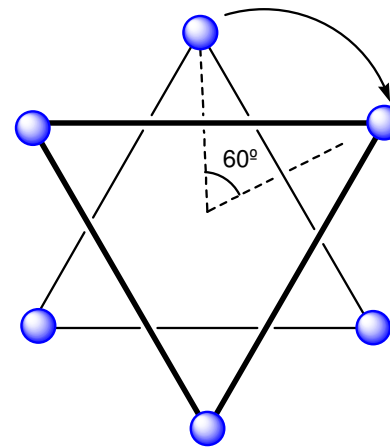
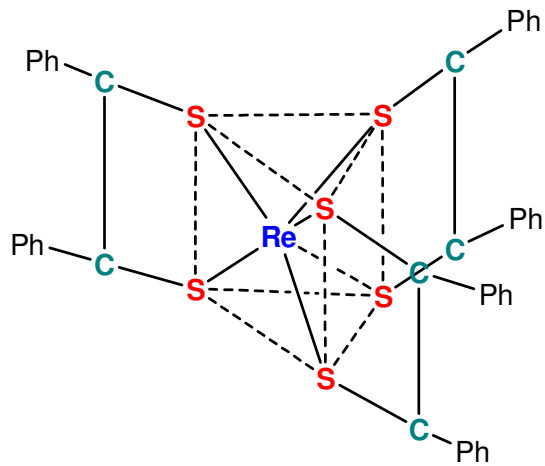
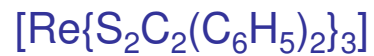
- A pesar de todas las posibles geometrías, la mayoría de los compuestos hexacoordinados adoptan geometría octaédrica (o pseudo-octaédrica).
- Coordinación de tres ligandos bidentados: Werner aísla 2 enantiómeros



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 6:

-En 1965 se descubrió un compuesto de Re con estructura prismática-trigonal:



Transformación de octaedro
en prisma trigonal

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 6:

-Los compuestos octaédricos pueden sufrir dos tipos de distorsión: *trigonal y tetragonal*

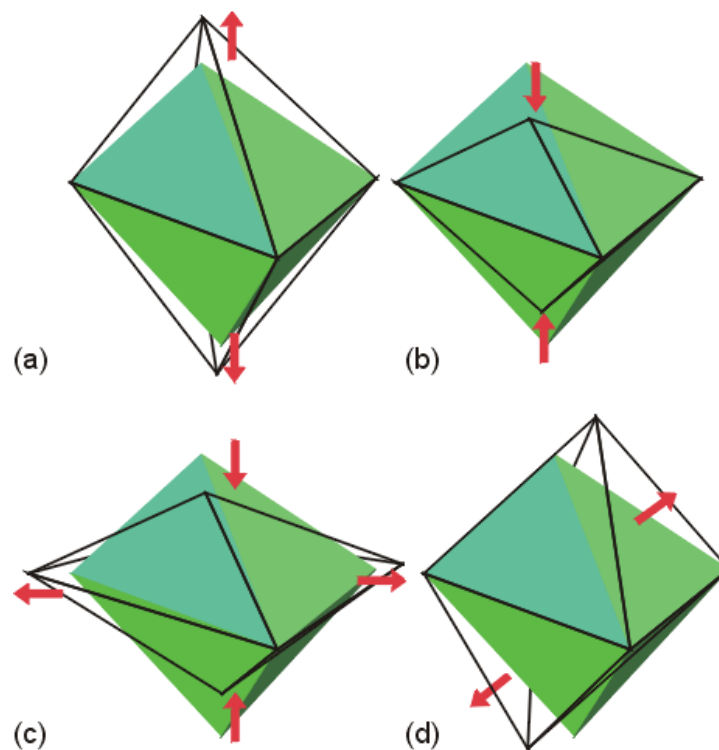


Figura. (a) y (b) son distorsiones tetragonales (D_{4h}). (d) distorsión trigonal (D_{3d}). (c) distorsión rómbica (D_{2d}).

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Índices de coordinación altos

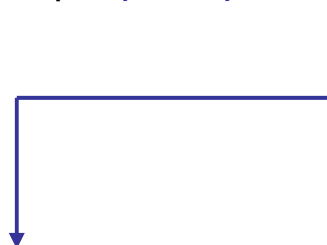
-La difracción de RX ha permitido el estudio de compuestos con I.C. elevados (7-11)

- I.C.s elevados: metales de la izquierda de las series (Grupos 3-5)
metales de la 2^a y 3^a series
lantánidos y actínidos } Altos e.o.

Ligandos con baja polarizabilidad



Muchos ligandos para cumplir *principio de electroneutralidad*

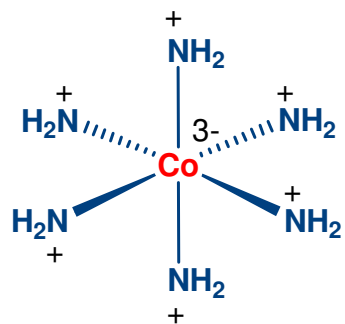
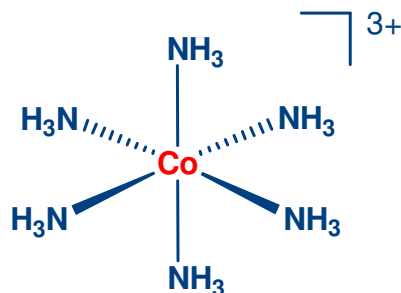


La formación de enlaces favorece que la carga de cada átomo constituyente quede cerca de la electroneutralidad

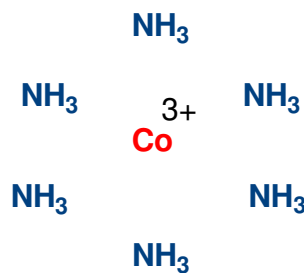
Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Índices de coordinación altos

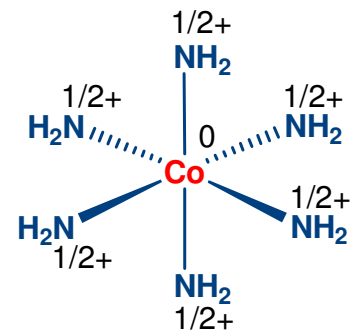
Ejemplo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



distribución de carga
(suponiendo que cada
 NH_3 cede 1e: modelo covalente)



distribución de carga
según modelo iónico



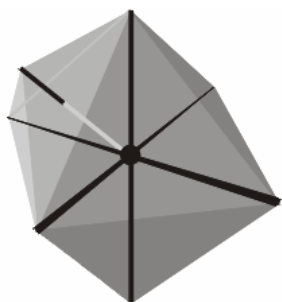
distribución de carga
según electroneutralidad

Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

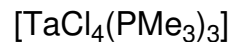
Número de coordinación 7

-Se podrían dar tres estructuras: octaedro monoapuntado, prisma trigonal monoapuntado
bipirámide pentagonal.

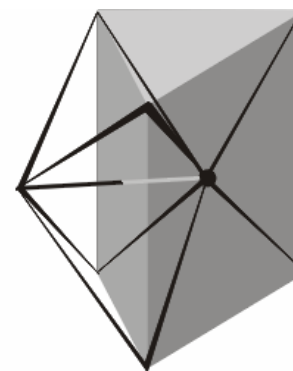
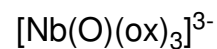
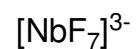
-Las distorsiones pueden dificultar la determinación de la geometría de los compuestos



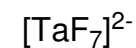
14 Capped octahedral complex



13 Pentagonal-bipyramidal complex, D_{5h}



15 Capped trigonal prism

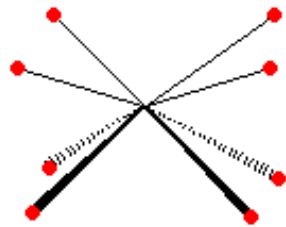


Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

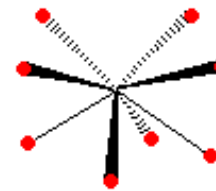
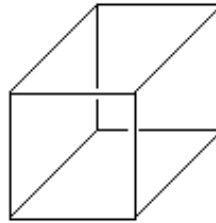
Número de coordinación 8

-Metales pesados de los grupos 4-6 en e.o. +4 o +5.

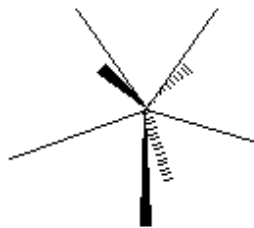
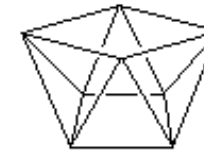
- $\text{Na}_3[\text{PaF}_8]$, $\text{Na}_3[\text{UF}_8]$ y $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$ tienen estructura cúbica



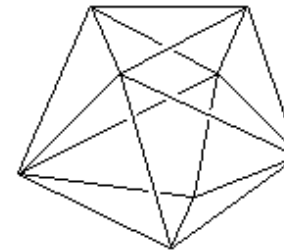
cúbica



antiprisma cuadrado



dodecaedro



Tema 2: Estructura de los compuestos de coordinación

Número de coordinación 9

-La mayoría de los compuestos con i.c.= 9 tienen geometría de prisma trigonal triapuntado

