

# Estructura e Isomería de los Compuestos de Coordinación

## Isomería

Isómeros

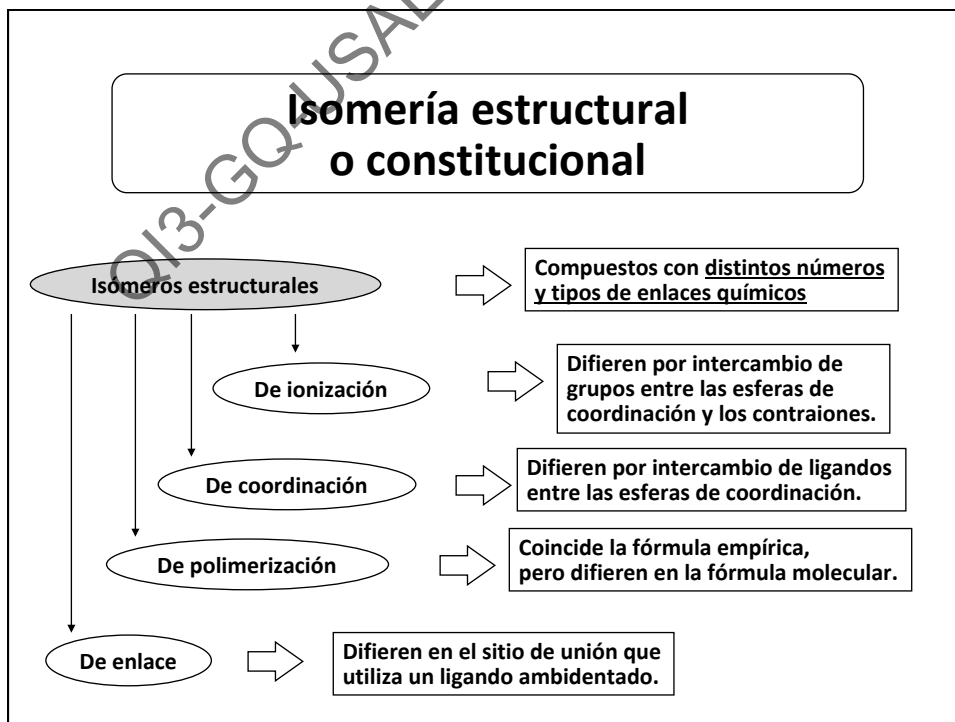
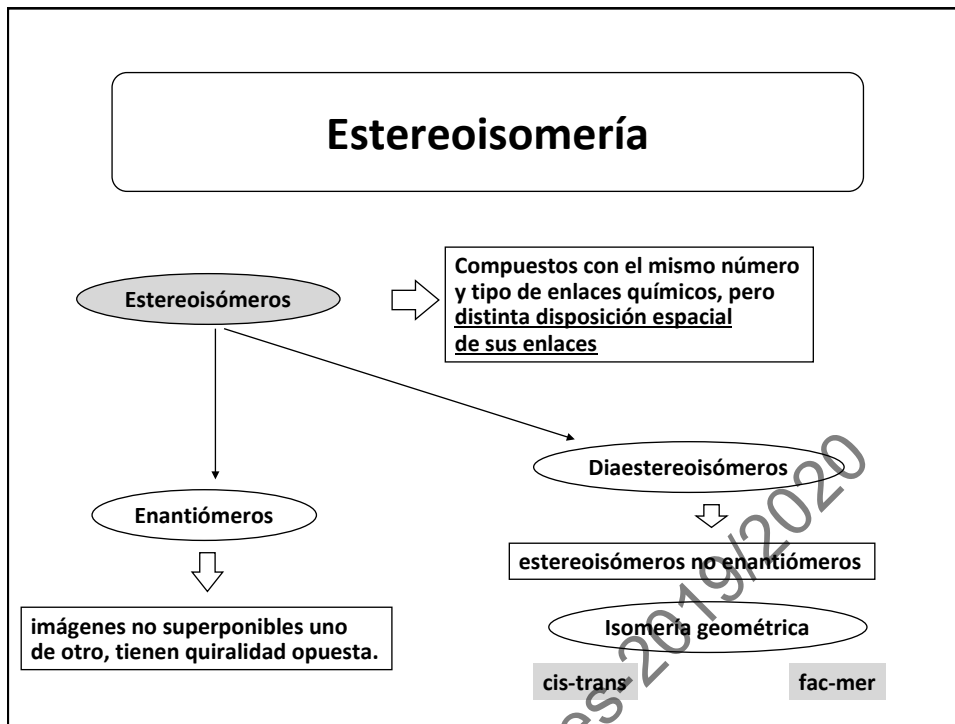
Compuestos que tienen el mismo número y tipo de átomos, pero diferentes propiedades.

Estereoisomería

Distinta disposición espacial de los enlaces

Isomería estructural o constitucional

Distintos números y tipos de enlaces químicos

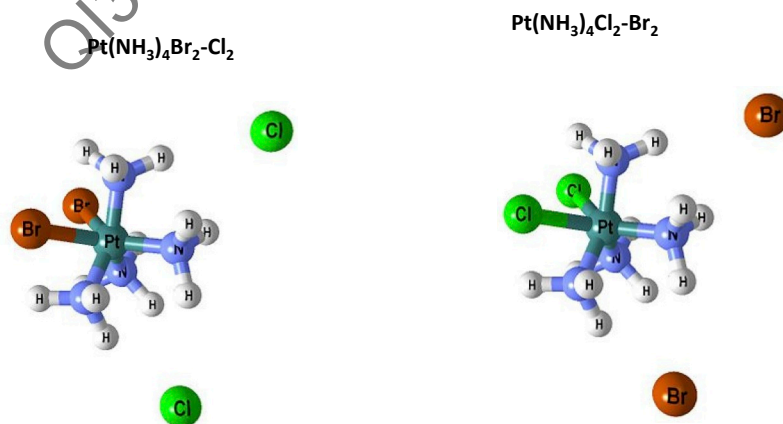


## Isomería de ionización

Los isómeros difieren por intercambio de grupos entre las esferas de coordinación y los contraiones.

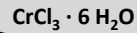
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4] \text{Br}$	rojo	⇒	ppta. AgBr no ppta. con $\text{BaCl}_2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{SO}_4$	violeta	⇒	ppta. $\text{BaSO}_4$ no ppta. con $\text{AgNO}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{CrO}_4$		⇒	ppta. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (rojo) $\text{CrO}_4^{2-} \text{ T}_d$ $A_1(\text{R}) + T_2(\text{IR}, \text{R})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{CrO}_4] \text{Cl}$		⇒	ppta. AgCl (blanco) $\text{CrO}_4^{2-} \text{ C}_{3v}$ $2 A_1(\text{IR}, \text{R}) + E(\text{IR}, \text{R})$
$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$	verde		
$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$	rojo		

## Isomería de ionización

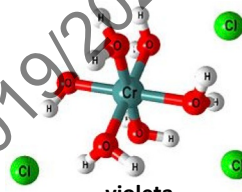
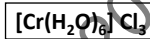
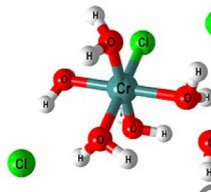
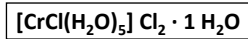
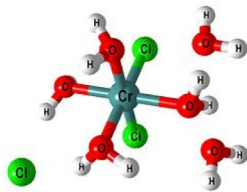
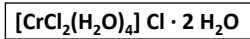


## Isomería de hidratación

Caso particular de ionización,  
por intercambio de ligandos aquo



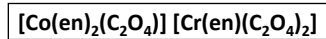
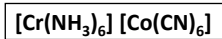
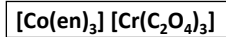
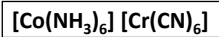
cloruro verde de Recoura



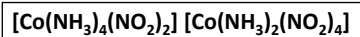
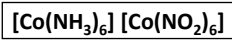
## Isomería de coordinación

Los isómeros difieren por intercambio de ligandos  
entre las esferas de coordinación.

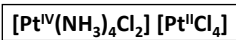
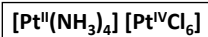
metales diferentes  
ligandos distintos



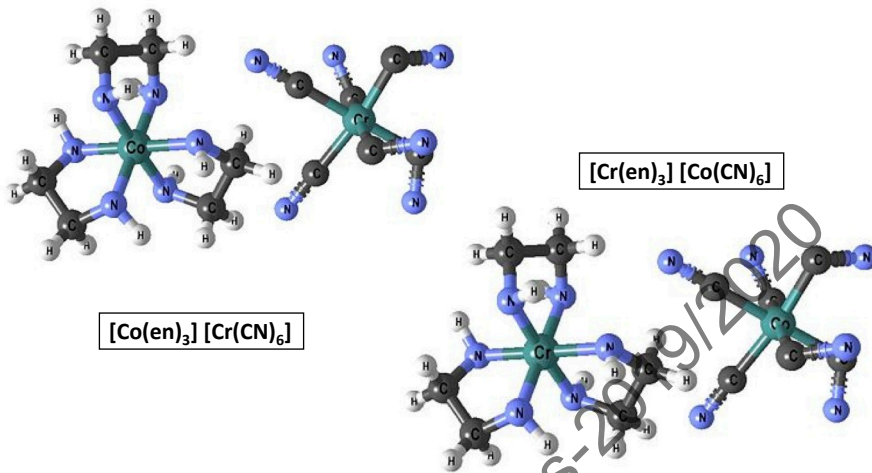
metales idénticos y  
distintos ligandos



metales idénticos en distinto  
estado de oxidación y distintos  
ligandos

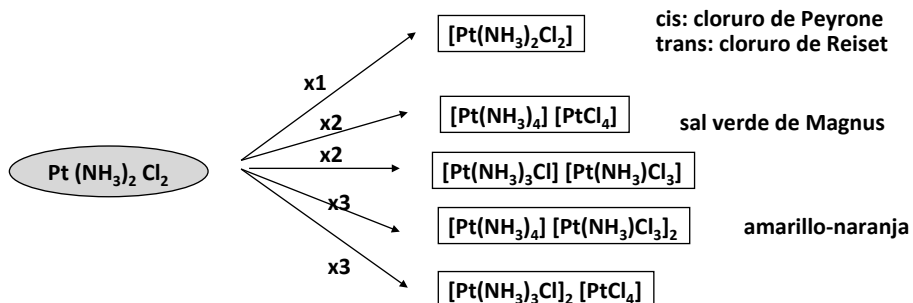


## Isomería de coordinación

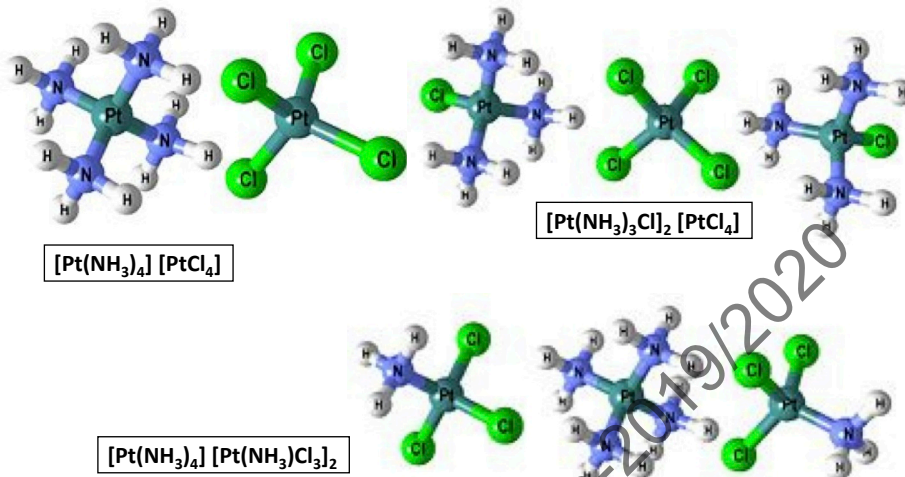


## Isomería de polimerización

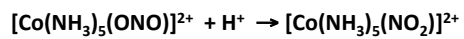
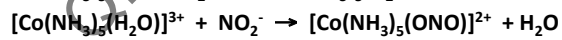
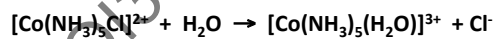
Los isómeros coinciden en la fórmula empírica, pero difieren en la fórmula molecular.



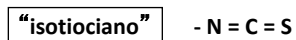
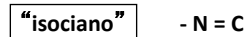
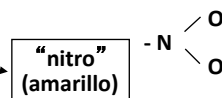
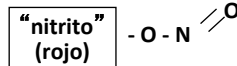
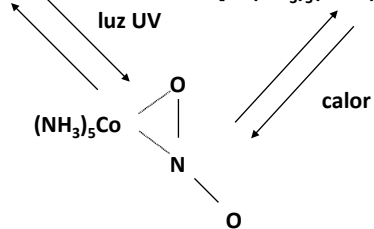
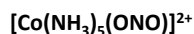
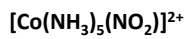
## Isomería de polimerización



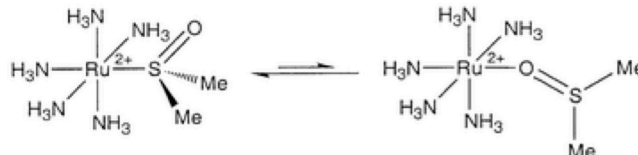
## Isomería de enlace



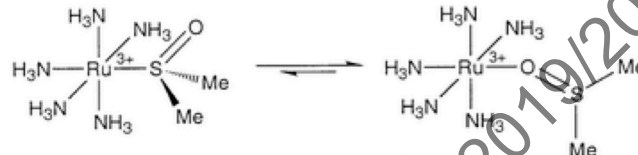
diferenciables por IR



## Isomería de enlace



$\text{Ru}^{2+}$  stronger  $\pi$  donor, weaker  $\sigma$  acceptor



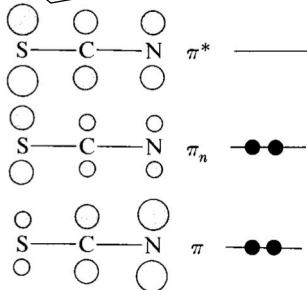
$\text{Ru}^{3+}$  weaker  $\pi$  donor, stronger  $\sigma$  acceptor

## Isomería de enlace: $\text{SCN}^-$ efectos electrónicos (I)

$\text{SCN}^-$  es isoelectrónico con  $\text{CO}_2$

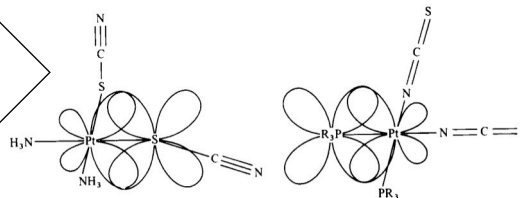
El orbital  $\pi^*$  ( $\pi$ -aceptor) está localizado sobre el azufre

con otros ligandos no aceptores se unirá por el azufre



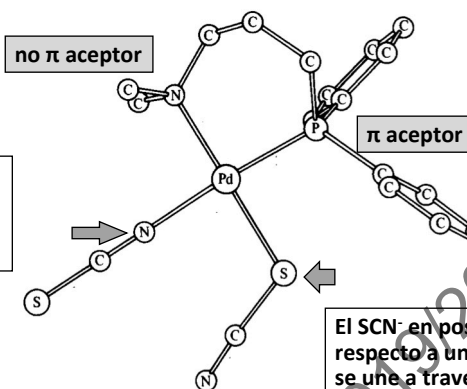
El orbital  $\pi$  ( $\pi$ -donador) está localizado sobre el nitrógeno

con otros ligandos aceptores se unirá por el nitrógeno



## Isomería de enlace: SCN<sup>-</sup> efectos electrónicos (II)

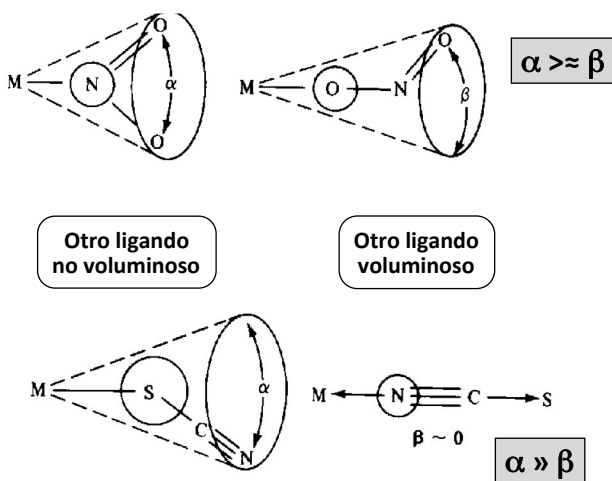
El SCN<sup>-</sup> en posición *trans* respecto a un  $\pi$  aceptor se une a través del extremo que no es  $\pi$  aceptor (N)



El SCN<sup>-</sup> en posición *trans* respecto a un  $\pi$  no aceptor se une a través del extremo que es  $\pi$  aceptor (S)

## Isomería de enlace: efectos estéricos en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y SCN<sup>-</sup>

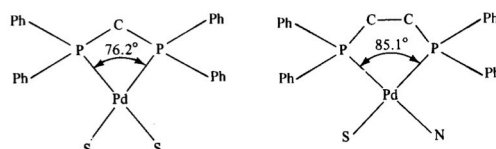
La libertad de movimiento alrededor del enlace M-L conduce a "conos de revolución" distintos según el isómero



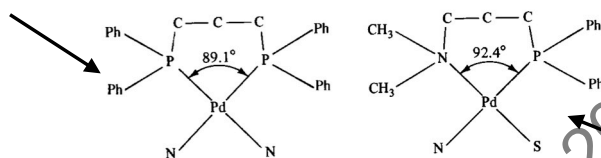


## Isomería de enlace: efectos estéricos inducidos por cadenas C-C

Al aumentar la longitud de la cadena P-(C)<sub>n</sub>-P disminuye el espacio disponible para el ligando SCN<sup>-</sup>, que se ve obligado a coordinar a través del N, menor que S

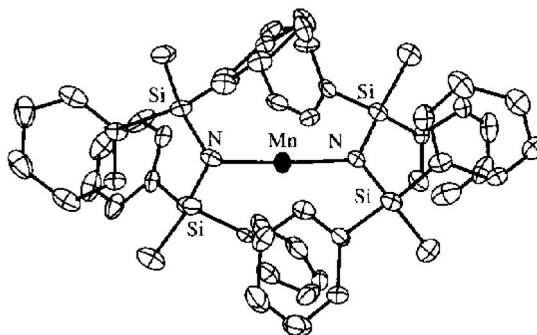


Sin distorsión  
(P-Pd-P = 90°)



El sustituyente N es menor que P y no es  $\pi$ -aceptor. El ligando SCN<sup>-</sup> en posición *trans* pasa a unirse a través del S ( $\pi$  aceptor)

## Compuestos con NC=2

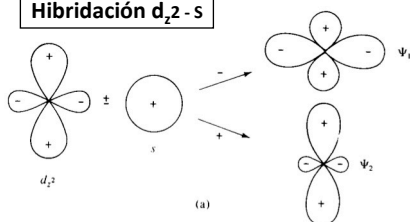


config. d<sup>5</sup>

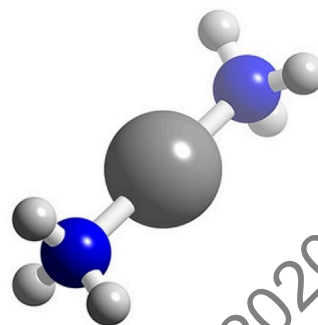
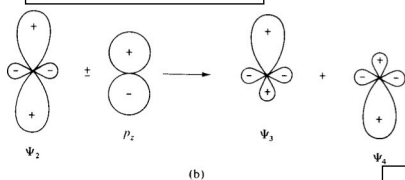
## Modelo de enlace en $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$d^{10}$

### Hibridación $d_{z^2} - s$



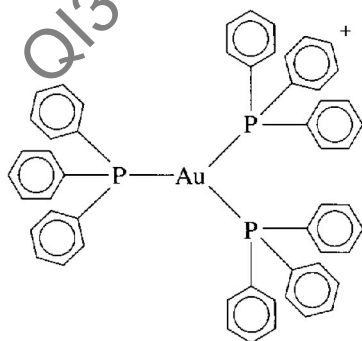
### hibridación $(d_{z^2} - s) - p_z$



$[\text{CuCl}_2]^-$   
 $\text{Hg}(\text{CN})_2$   
 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

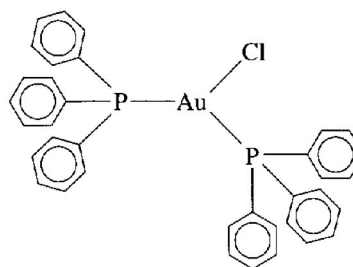
un O.H. hacia cada ligando a lo largo del eje z

## Compuestos con $\text{NC}=3$



$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$

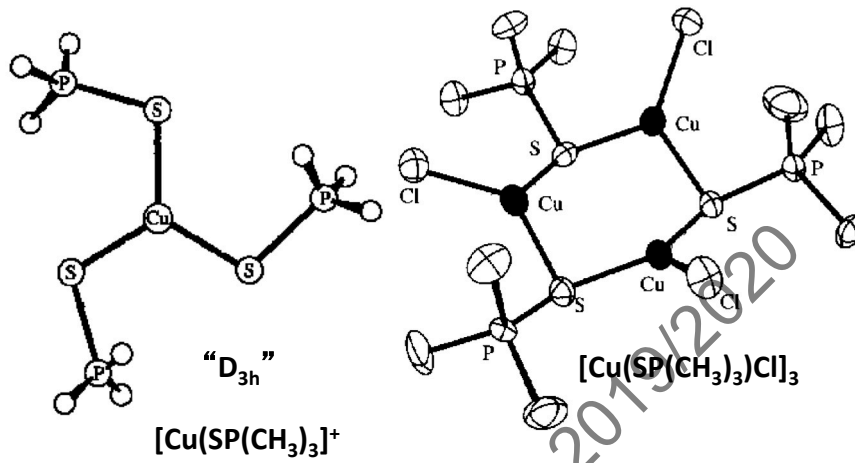
$D_{3h}$



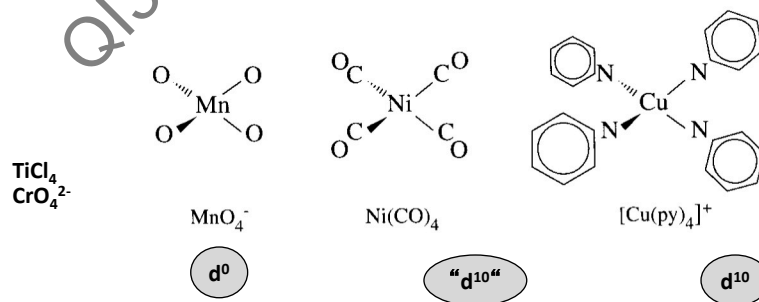
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

$D_{3h} (C_{2v})$

## Compuestos con NC=3



## Compuestos con NC=4, T<sub>d</sub>

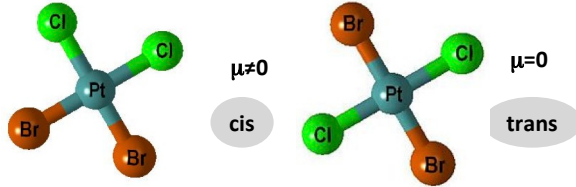
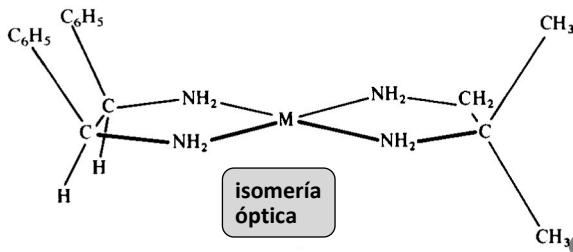
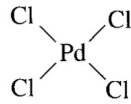


“favorecida” d<sup>0</sup>, d<sup>10</sup>  
pero...

MCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	d <sup>5</sup>
	Co	d <sup>7</sup>
	Ni	d <sup>8</sup>
	Cu	d <sup>9</sup>

## Compuestos con NC=4, $D_{4h}$

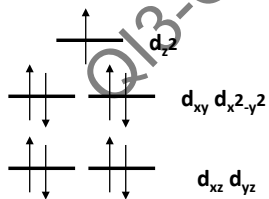
favorecida para  $d^8$



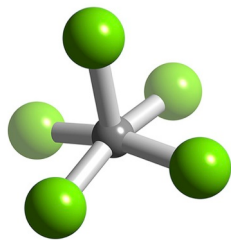
isomería geométrica

isomería óptica

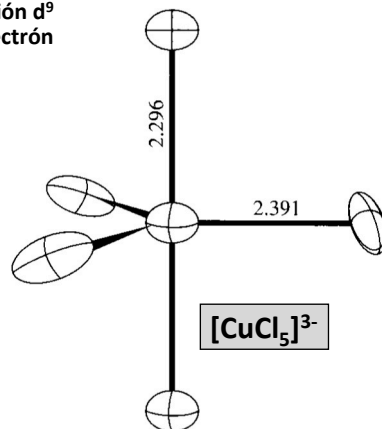
## Compuestos con NC=5 $D_{3h}$



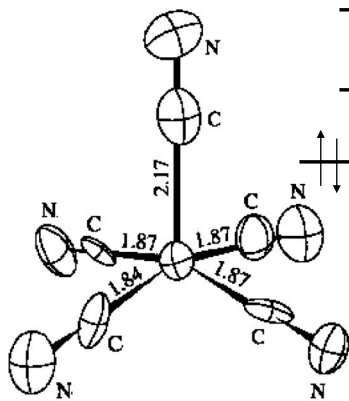
Enlace axial más corto por configuración  $d^9$  con un solo electrón en  $d_{z^2}$



$C_{4v}$  alternativa



## Compuestos con NC=5 $C_{4v}$



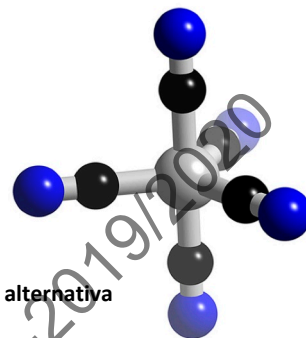
—  $d_{x^2-y^2}$

Enlace ecuatorial más corto por configuración  $d^8$  sin electrones en  $d_{x^2-y^2}$

$d_{z^2}$

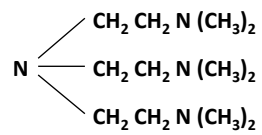
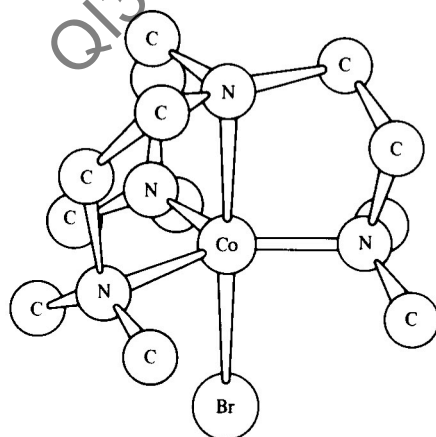
$d_{xy}$

$d_{xz}$   $d_{yz}$



$D_{3h}$  alternativa

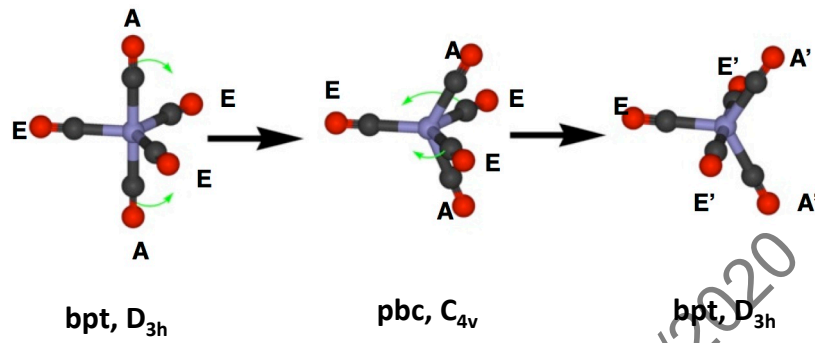
## NC=5 con ligando tetradentado



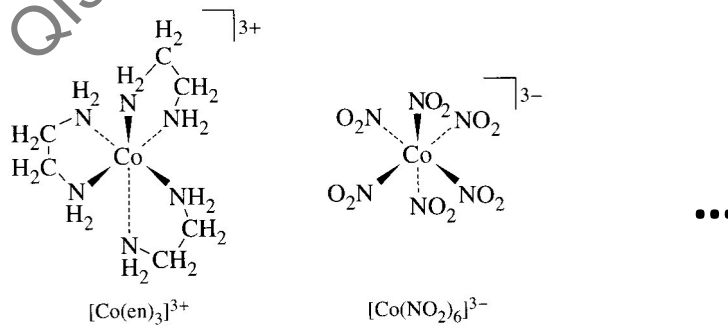
tris (2-dimetilaminoetil) amina

A pesar de ser un ligando tetradentado, no forma compuestos con NC=4.

## Pseudorrotación de Berry

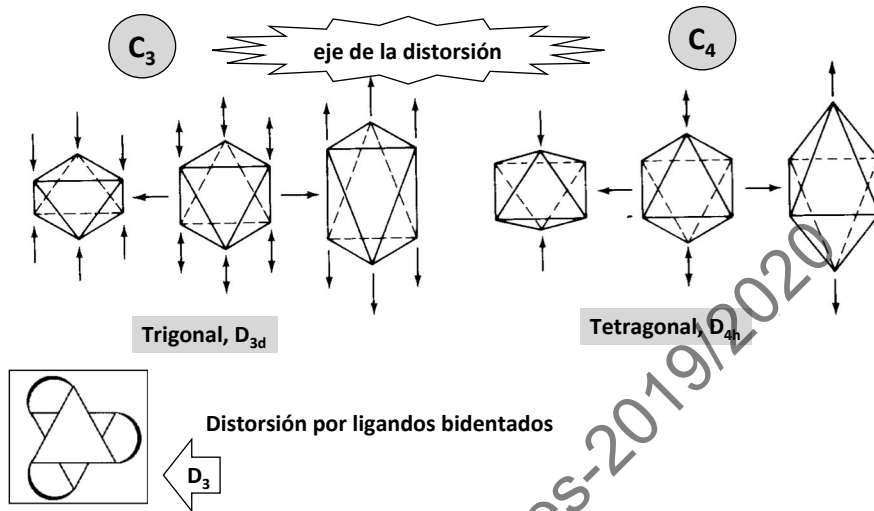


## Compuestos con $NC=6, O_h$

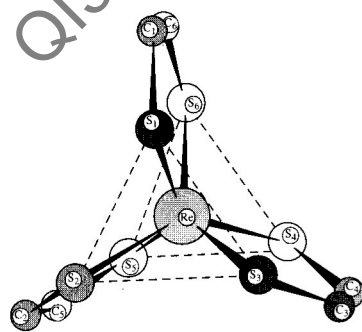


es la geometría más frecuente

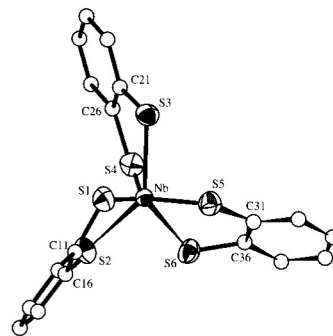
## NC=6, distorsiones de $O_h$



## NC=6 prisma trigonal, $D_{3h}$

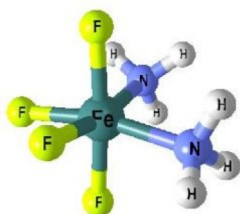


$[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$   
(Ph se han omitido)



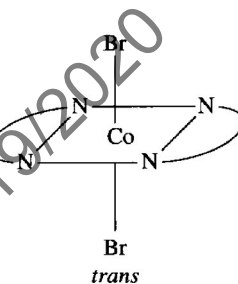
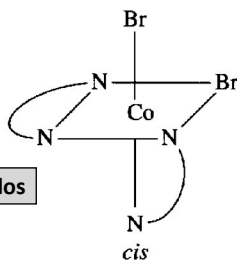
$[\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^-$

## Isomería *cis-trans* en $O_h$

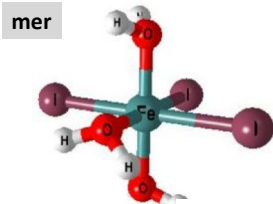
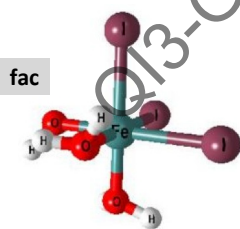


ligandos monodentados

ligandos bidentados

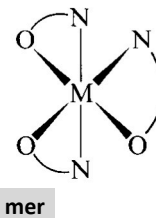
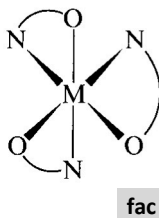
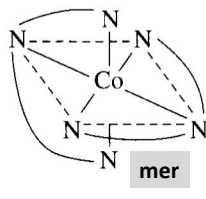
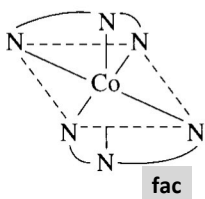


## Isomería *fac-mer* en $O_h$



ligandos monodentados

ligandos bidentados



ligandos tridentados



## Isomería óptica en $O_h$

Enantiómeros

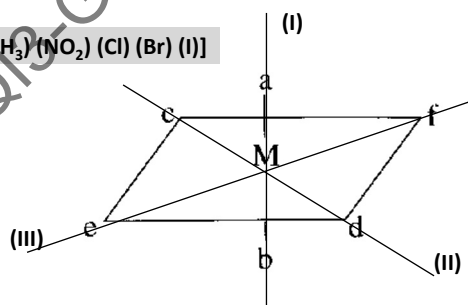
Moléculas que son imagen especular una de otra  
Tienen QUIRALIDAD opuesta.  
No poseen ningún eje impropio  $S_n$   
Sólo se diferencian en su capacidad de desviar el plano de polarización de la luz polarizada

Diaestereoisómeros

Estereoisómeros no enantiómeros  
Distintas propiedades físicas y químicas

## Isomería óptica en $O_h$ con ligandos monodentados diferentes (Bailar)

[Pt (py) (NH<sub>3</sub>) (NO<sub>2</sub>) (Cl) (Br) (I)]



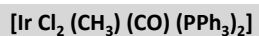
las posiciones "trans" se agrupan por parejas

ab  
cd = "1L"  
ef

15 diaestereoisómeros  
Cada uno con su enantiómero

	L	M	N
1	ab	ab	ab
	cd	ce	cf
	ef	df	de
2	ac	ac	ac
	bd	be	bf
	ef	df	de
3	ad	ad	ad
	bc	be	bf
	ef	cf	ce
4	ae	ae	ae
	bc	bd	bf
	df	cf	cd
5	af	af	af
	bc	bd	be
	de	ce	cd

## Isomería óptica en $O_h$ con ligandos monodentados repetidos



	L	M	N
1	ab	ab	ab
	cd	ce	cf
	ef	df	de
2	ac	ac	ac
	bd	be	bf
	ef	df	de
3	ad	ad	ad
	bc	be	bf
	ef	cf	ce
4	ae	ae	ae
	bc	bd	bf
	df	cf	cd
5	af	af	af
	bc	bd	be
	de	ce	cd

$$\begin{matrix} a = b \\ c = d \end{matrix}$$

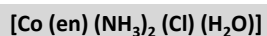
$$\begin{aligned} 1N &= 1M \\ 3L &= 2L \\ 3M &= 2M \\ 3N &= 2N \\ 4L &= 2M \\ 4M &= 2M \\ 5L &= 2N \\ 5M &= 2N \\ 5N &= 4N \end{aligned}$$

6 diaestereoisómeros

(2M y 2N tienen enantiómeros)

	L	M	N
1	aa	aa	aa
	cc	ce	cf
	ef	cf	ce
2	ac	ac	ac
	ac	ae	af
	ef	cf	ce
3	ac	ac	ac
	ac	ae	af
	ef	cf	ce
4	ae	ae	ae
	ac	ac	af
	cf	cf	cc
5	af	af	af
	ac	ac	ae
	ce	ce	cc

## Isomería óptica en $O_h$ con ligandos bidentados de idénticos átomos donadores



	L	M	N
1	ab	ab	ab
	cd	ce	cf
	ef	df	de
2	ac	ac	ac
	bd	be	bf
	ef	df	de
3	ad	ad	ad
	bc	be	bf
	ef	cf	ce
4	ae	ae	ae
	bc	bd	bf
	df	cf	cd
5	af	af	af
	bc	bd	be
	de	ce	cd

$$\begin{matrix} a = A \\ b = A \\ c = d \end{matrix}$$

(AA = ligando bidentado)

4 diaestereoisómeros

1L, 1M, 1N se eliminan porque AA no puede ocupar posiciones trans

(2M y 2N tienen enantiómeros)

	L	M	N
1	AA	AA	AA
	cc	ce	cf
	ef	cf	ce
2	Ac	Ac	Ac
	Ac	Ae	Af
	ef	cf	ce
3	Ac	Ac	Ac
	Ac	Ae	Af
	ef	cf	ce
4	Ae	Ae	Ae
	Ac	Ac	Af
	cf	cf	cc
5	Af	Af	Af
	Ac	Ac	Ae
	ce	ce	cc

## Resumen de isómeros

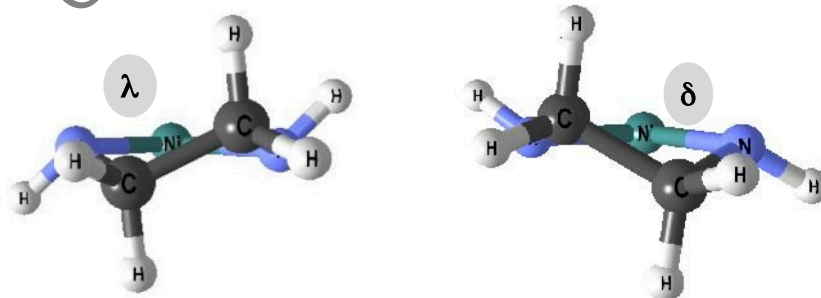
Fórmula	Estereoisómeros	Parejas de enantiómeros
Ma <sub>6</sub>	1	0
Ma <sub>5</sub> f	1	0
Ma <sub>4</sub> e <sub>2</sub>	2	0
Ma <sub>3</sub> d <sub>3</sub>	2	0
Ma <sub>4</sub> ef	2	0
Ma <sub>3</sub> def	5	1
Ma <sub>2</sub> cdef	15	6
Mabcdef	30	15
Ma <sub>2</sub> c <sub>2</sub> e <sub>2</sub>	6	1
Ma <sub>2</sub> c <sub>2</sub> ef	8	2
Ma <sub>3</sub> d <sub>2</sub> f	3	0

Fórmula	Estereoisómeros	Parejas de enantiómeros
M(AA)(BC)ef	10	5
M(AB)(AB)ef	11	5
M(AB)(CD)ef	20	10
M(AB)(AB)(AB)	4	2
M(ABA)def	9	3
M(ABC)(ABC)	11	5
M(ABBA)ef	7	3
M(ABCBA)f	7	3

## Conformaciones $\delta$ - $\lambda$ de ligandos en $[\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

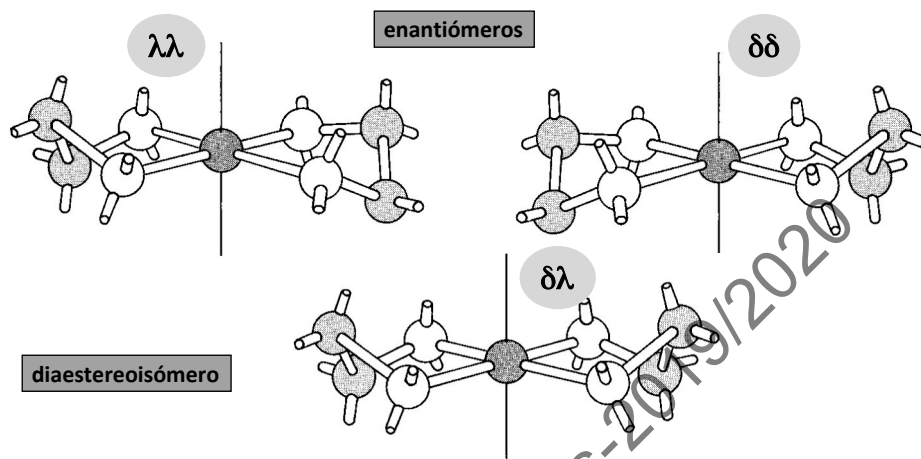
quelato metal-etilendiamina

son posibles dos CONFORMACIONES del anillo quelato

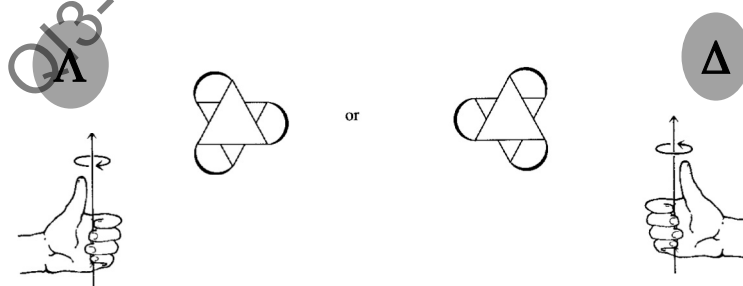


**criterio:** mirando hacia M desde el enlace C-C, el C que queda por debajo del plano NMN está a la izquierda ( $\lambda$ ) o a la derecha ( $\delta$ )

### Conformación $\delta$ - $\lambda$ de ligandos en $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]^{3+}$



### Isomería $\Lambda$ - $\Delta$ en $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



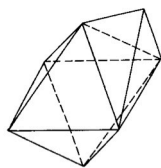
teniendo en cuenta las conformaciones de los ligandos

$\Lambda\delta\delta\delta$	$\Delta\lambda\lambda\lambda$
$\Lambda\delta\delta\lambda$	$\Delta\lambda\lambda\delta$
$\Lambda\delta\lambda\lambda$	$\Delta\lambda\delta\delta$
$\Lambda\lambda\lambda\lambda$	$\Delta\delta\delta\delta$

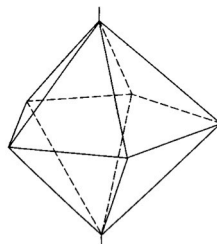
## Compuestos con NC=7

poco frecuente por

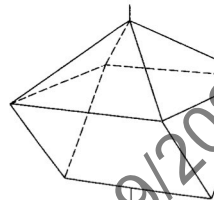
mayor repulsión ligando-ligando  
enlaces más débiles  
menor estabilización que  $O_h$



$C_{3v} (O_h + 1)$



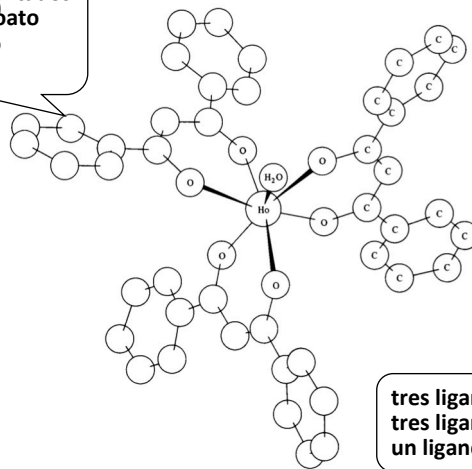
$D_{5h}$



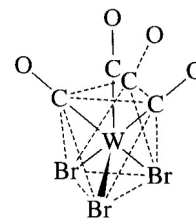
$C_{2v} (D_{3h} + 1)$

## Compuestos con NC=7, $O_h + 1$

tres ligandos bidentados  
difenilpropanodioato  
y un ligando acuo  
adicional



tris(difenil-propanodioato) acuo-holmio(III)

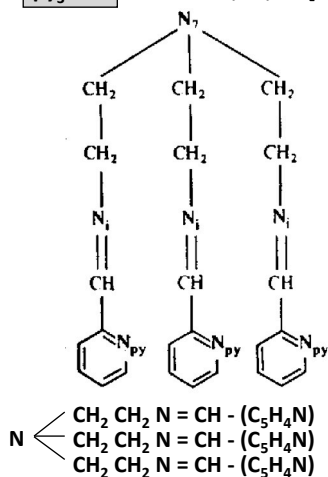


tres ligandos Br en una cara,  
tres ligandos CO en la opuesta  
un ligando CO sobre ésta

## Geometría ( $O_h+1$ ) con ligando $py_3tren$

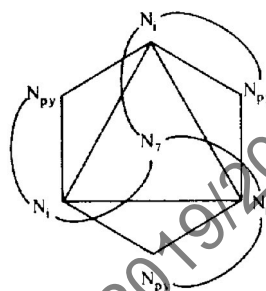
$py_3tren$

$N,N',N''$ - $[\alpha,\alpha',\alpha'']$  tri(piridin-imino)]trietil-amina



$[M(py_3tren)]^{2+}$

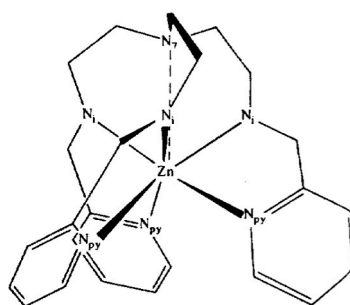
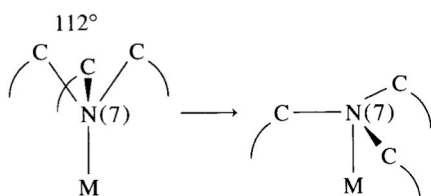
(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)



## Compuestos con $NC=7$ , ( $O_h+1$ ) con ligandos $py_3tren$

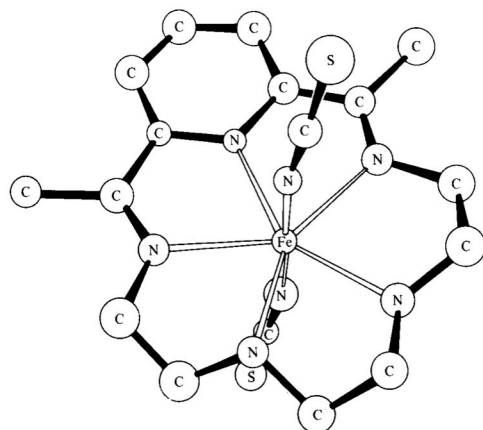
El N amínico está enfrentado a  $t_{2g}$  y la repulsión electrónica aumenta esta distancia M-N (2.8-3.4 Å) respecto a las otras (2.30 Å)

Eso conlleva un "cambio"  $sp^3 - sp^2+p$



$[Zn(py_3tren)]^{2+}$

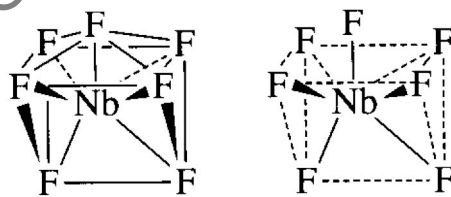
### Compuestos con $NC=7$ , $D_{5h}$



ligando macrocíclico  
con dos ligandos  
isotiociano axiales

2,13-dimetil-3,6,9,12,18 penta-azo-bi-ciclo [12.3.1] octadeca-1 (18),  
2,12,14,16-penteno

### Compuestos con $NC=7$ , $D_{3h}+1$



$[NbF_7]^{2-}$

6 ligandos F en vértices de prisma trigonal  
un ligando F adicional sobre una de las  
caras (rectangulares) laterales

## Compuestos con NC = 8

Catión metálico voluminoso  
para aceptar 8 ligandos

Ln, Act, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W

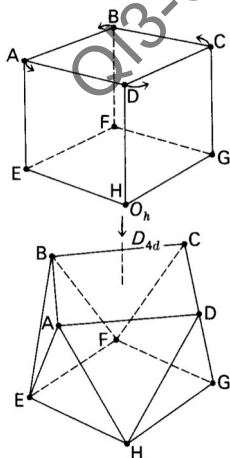
Ligandos poco voluminosos,  
especialmente el átomo donador

C, N, O, F

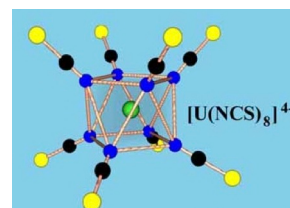
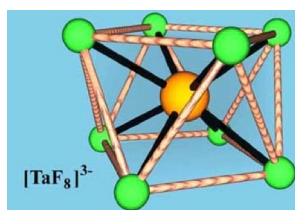
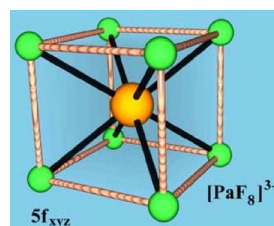
Estado de oxidación alto para  
aceptar mucha densidad electrónica

$d^0, d^1, d^2$

## Compuestos con NC=8, antiprisma cuadrado ( $D_{4d}$ )



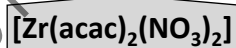
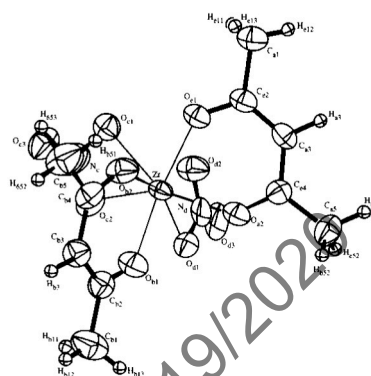
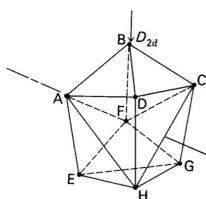
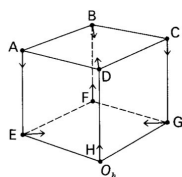
Formación del  
antiprisma a  
partir del cubo





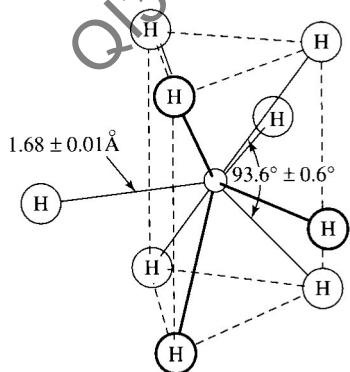
## Compuestos con NC=8, dodecaedro (caras $\Delta$ )

Formación del  
dodecaedro a  
partir del cubo



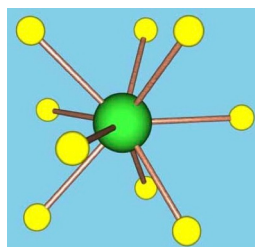
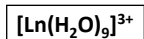
cada nitrato actúa como bidentado

## Compuestos con NC=9



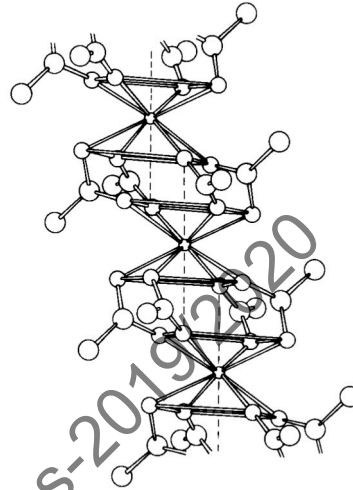
M = Tc, Re

Prisma trigonal de ligandos H  
con un ligando H adicional sobre  
cada una de las caras (laterales)  
del prisma



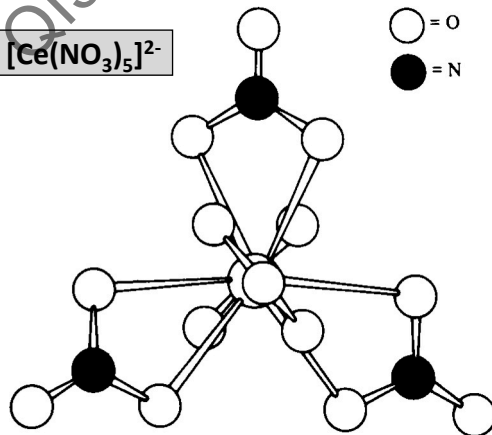
**Compuestos con NC=10,  
antiprisma cuadrado+2**

acetato de Uranio(IV)



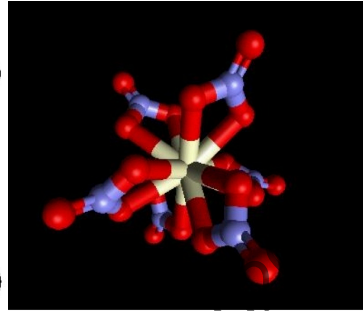
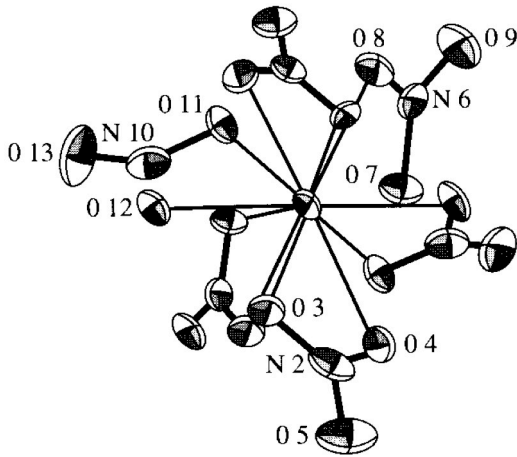
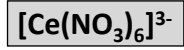
**Compuestos con NC=10, doble bpt**

$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$



Bipirámide trigonal  
 $D_{3h}$  con un nitrato  
en cada vértice,  
coordinando cada  
nitrato a través de dos  
iones óxido

## Compuestos con NC=12



Octaedro con un nitrato en cada vértice, coordinando cada nitrato a través de dos iones óxido

Q13-GQ-USAL-V.Rives-2019/20