

# Química Bioinorgánica

## Introducción General

2

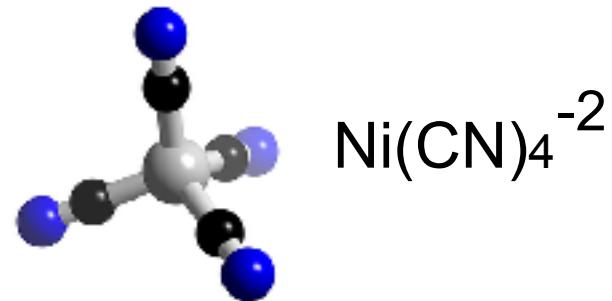
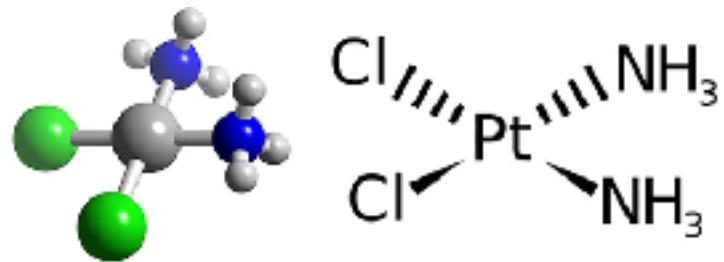
Curso de Introducción a la Química Bioinorgánica.  
Dr. Manuel I. Azócar  
Universidad de Santiago de Chile

## Estructura de los compuestos de coordinación

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

**Ligando:** ion o molécula que puede unirse a un centro metálico.

**Compuesto de coordinación:** estructura neutra, que contiene un complejo. Si el complejo es iónico, el compuesto de coordinación se forma por asociación con contra-iones.



## HISTORIA: Compuestos de coordinación

Azul de Prusia  $K[Fe_2(CN)_5]$

Heinrich Diesbach en Berlín en 1704



Cloruro de hexamincobalto (III)  
 $[Co(NH_3)_6 \cdot Cl_3]$  en 1789.



# Estructura de los compuestos de coordinación

## [Ni(CO)<sub>4</sub>] Complejo neutro

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

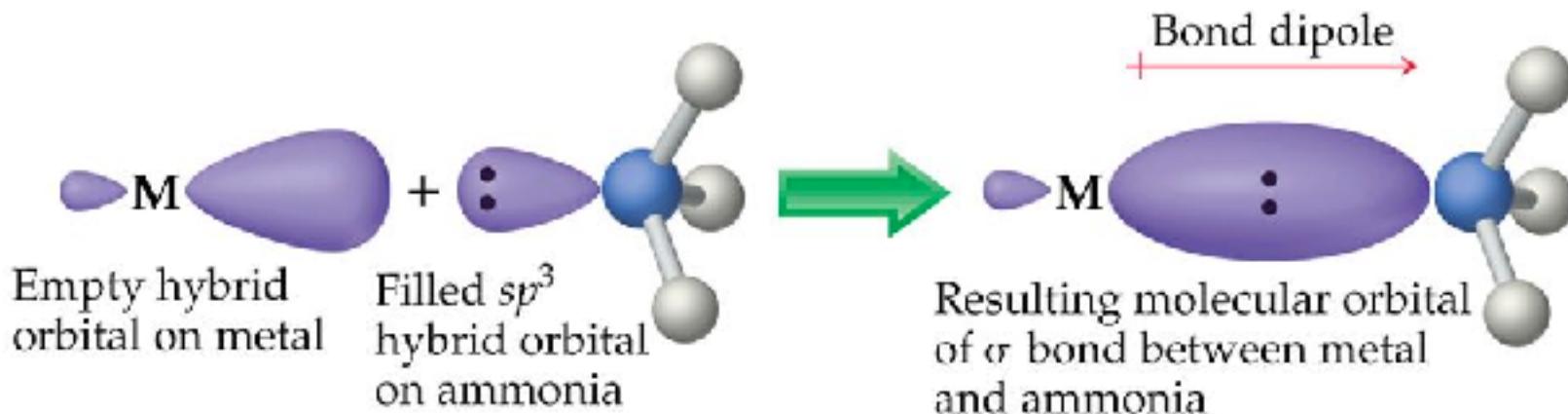
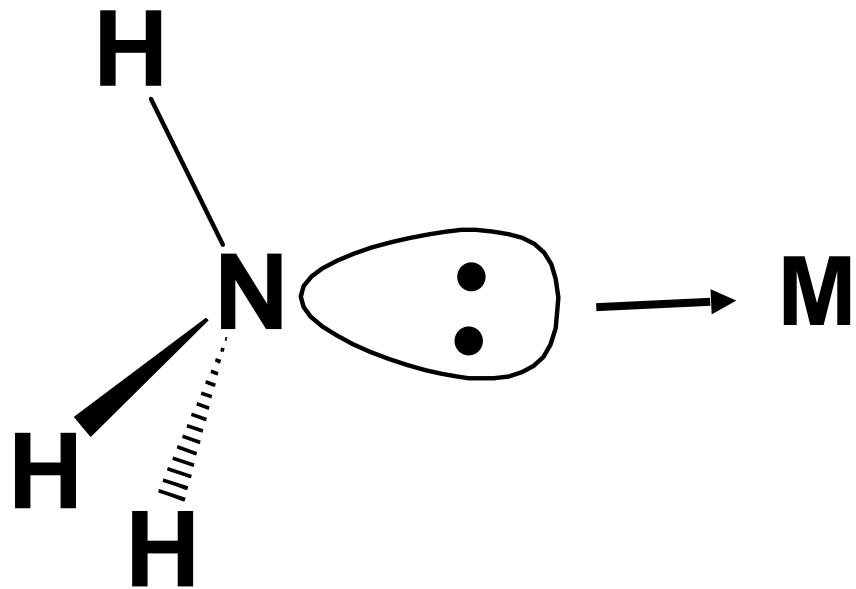
## **Ácido de Lewis + Base de Lewis**

Especie que puede donar  
un par de electrones



# Coordinación al metal

# ¿Como se enlazan L y M?



# Estructura actual de los compuestos de coordinación

## Complejos

### Neutros



Diamíndiclorocobre(II)



Tetracarbonilníquel(0)

### Aniónicos



Tetracianocuprato(II)



Hexanitrocobaltato(III)

### Catiónicos



Catión diamínplata(I)



Catión tetraamíncobre(II)

## Ligandos

Neutros  $\text{H}_2\text{O}$

Aniónicos  $\text{Cl}^-$

(Catiónicos)  $\text{NO}^+$

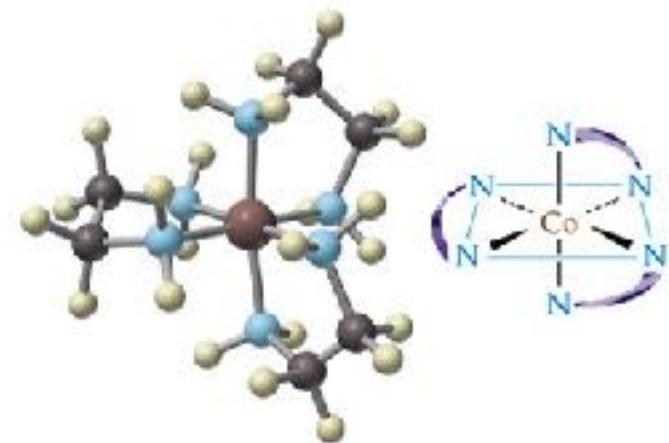
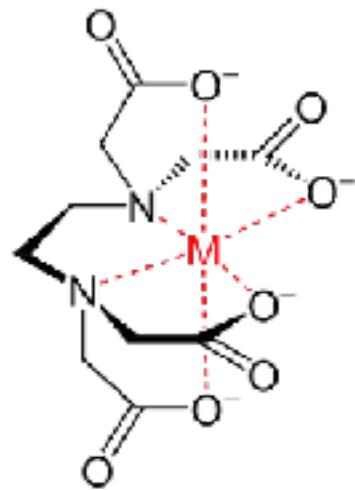
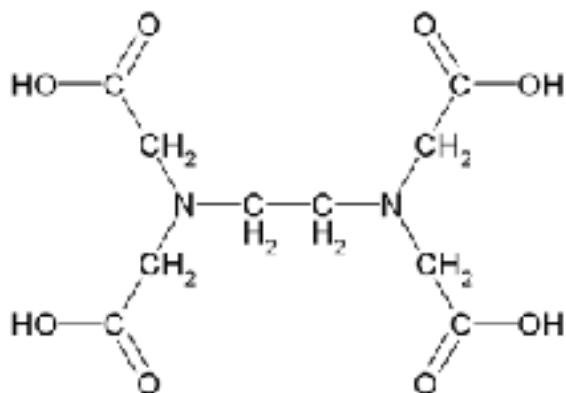
# Ligandos

Monodentados

**L → M**

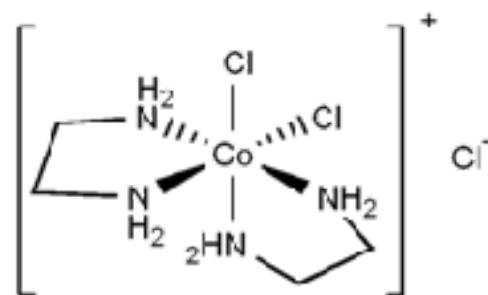
Polidentados (quelatos, puentes)

**L → M**

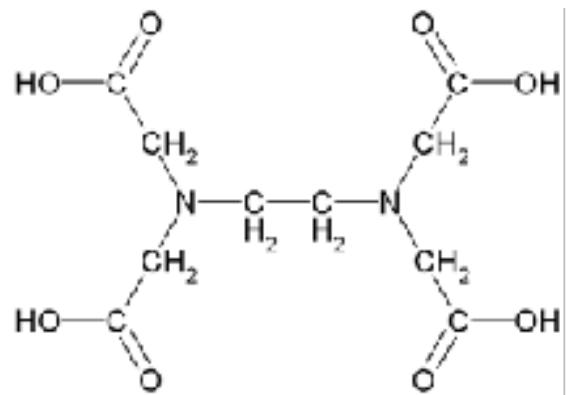
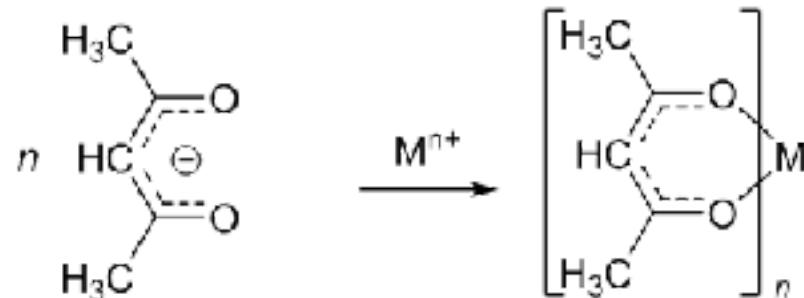


# Ligandos

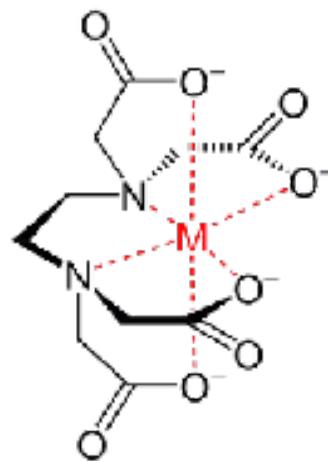
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  ETILENODIAMINA: **en**



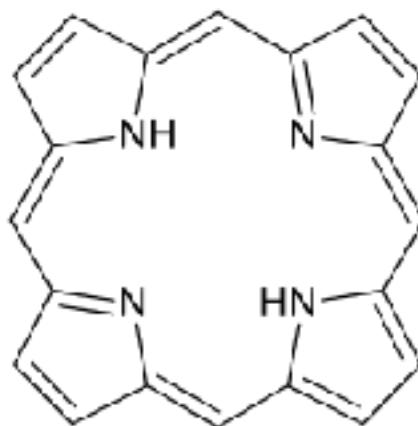
ACETILACETONATO: **acac**:



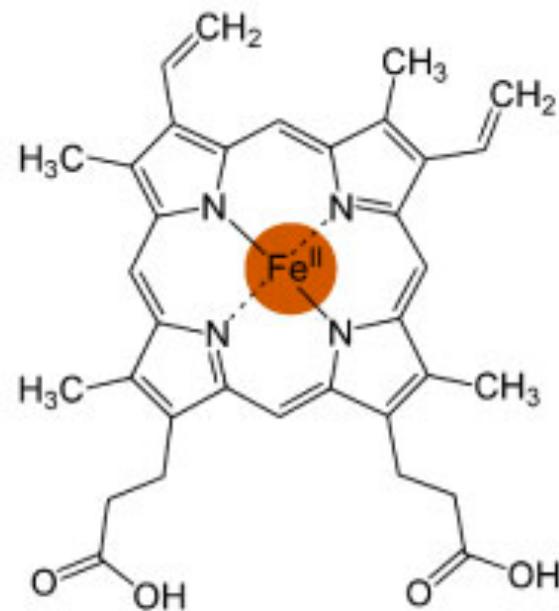
EDTA



# Ligandos



Chlorophyll



Hemoglobin

# Ligandos

|                 |         |                              |               |
|-----------------|---------|------------------------------|---------------|
| F-              | FLUORO  | CN-                          | CIANO         |
| Cl-             | CLORO   | <u>SCN</u> -                 | TIOCIANATO    |
| Br-             | BROMO   | <u>NCS</u> -                 | ISOTIOCIANATO |
| I-              | YODO    | NH <sub>2</sub> -            | AMIDO         |
| O <sup>2-</sup> | OXO     | O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | PEROXO        |
| OH-             | HIDROXO | O <sub>2</sub> -             | SUPEROXO      |

|                 |           |                  |             |                                  |             |
|-----------------|-----------|------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| O <sub>2</sub>  | DIOXÍGENO | H <sub>2</sub> O | ACUO        | NH <sub>3</sub>                  | AMIN(O)     |
| CO              | CARBONILO | N <sub>2</sub>   | DINITRÓGENO | H <sub>2</sub>                   | DIHIDRÓGENO |
| PR <sub>3</sub> | FOSFINA   | NO               | NITROSIL(O) | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> | ETILENO     |

# Geometrías-número de coordinación



Lineal  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



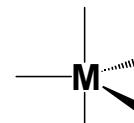
Trigonal  $\text{HgI}_3^-$



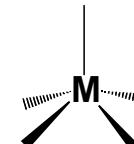
Plano-cuadrada  
 $[\text{PdCl}_4]^-$



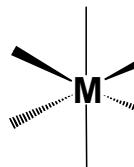
Tetraédrica  
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$



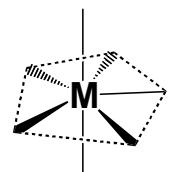
Bipirámide  
trigonal  
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$



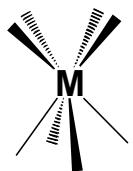
Pirámide cuadrada  
 $\text{Co}(\text{CNPh})_4^{2+}$



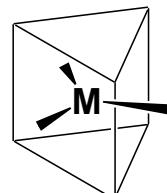
Octaédrico  
 $\text{Mo}(\text{CO})_6$



Bipirámide pentagonal  
 $\text{Ir}(\text{H})_5(\text{PPh}_3)_2$



Antiprisma cuadrado

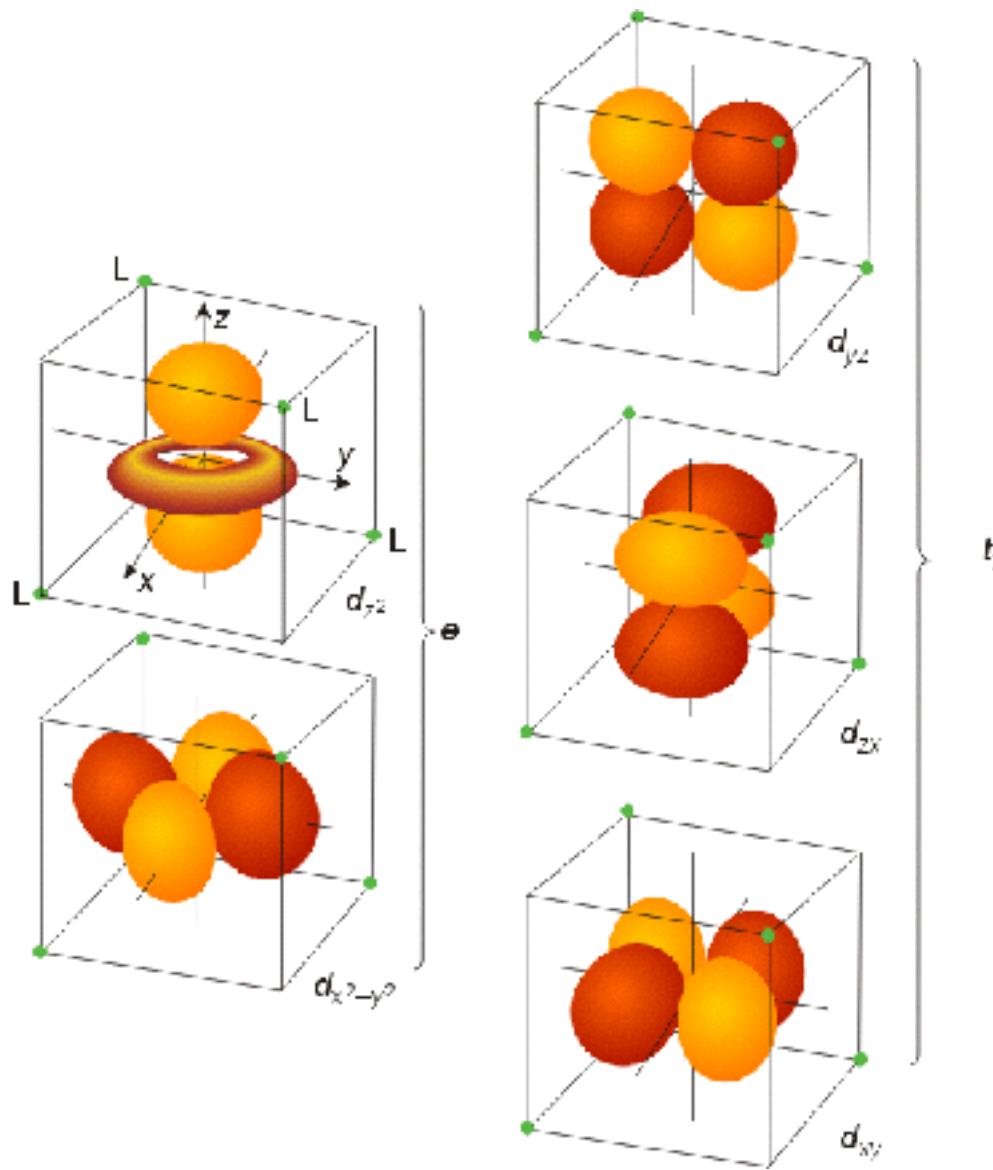


Prisma trigonal  
triapicado

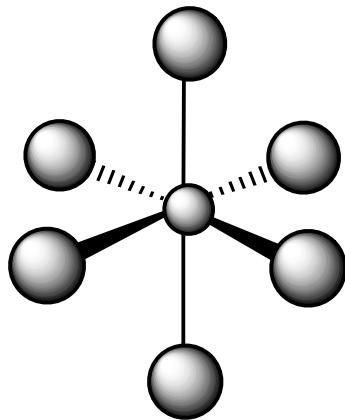


## **Teoría del campo cristalino**

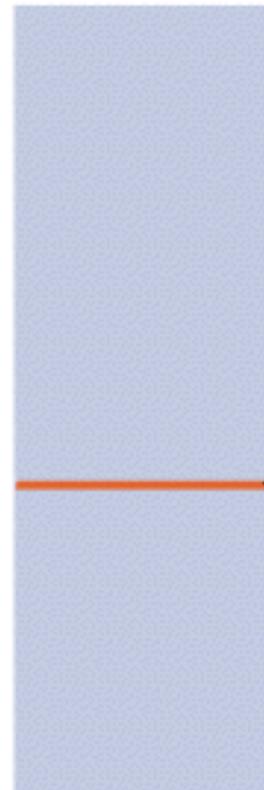
# Teoría del campo cristalino



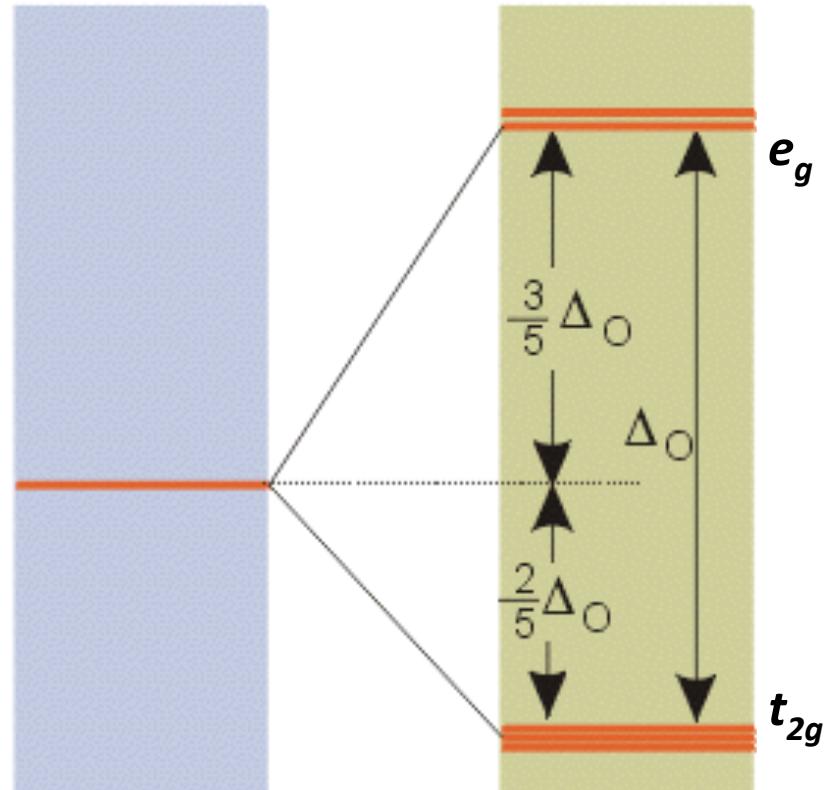
# Teoría del campo cristalino



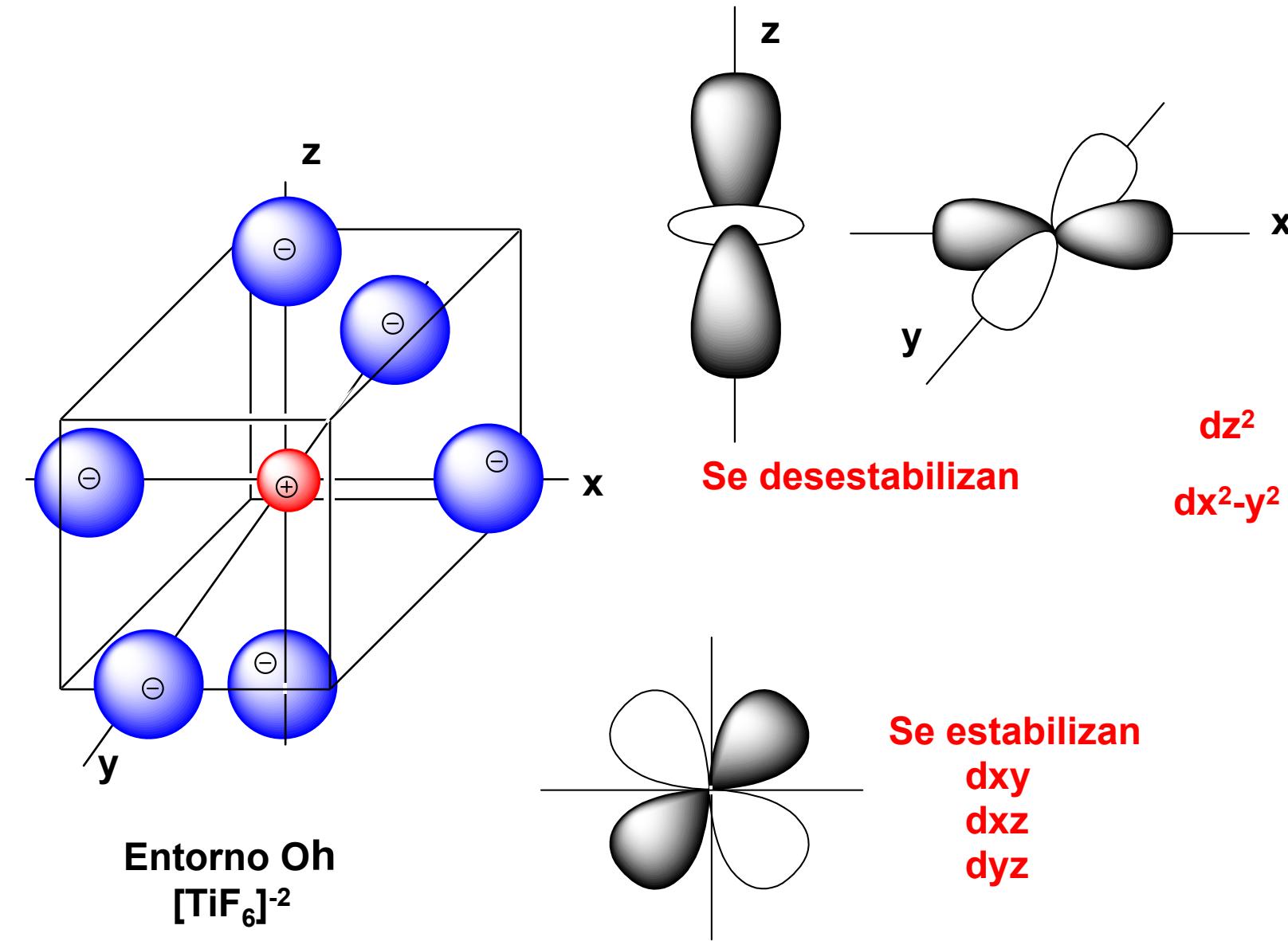
Entorno  
esférico



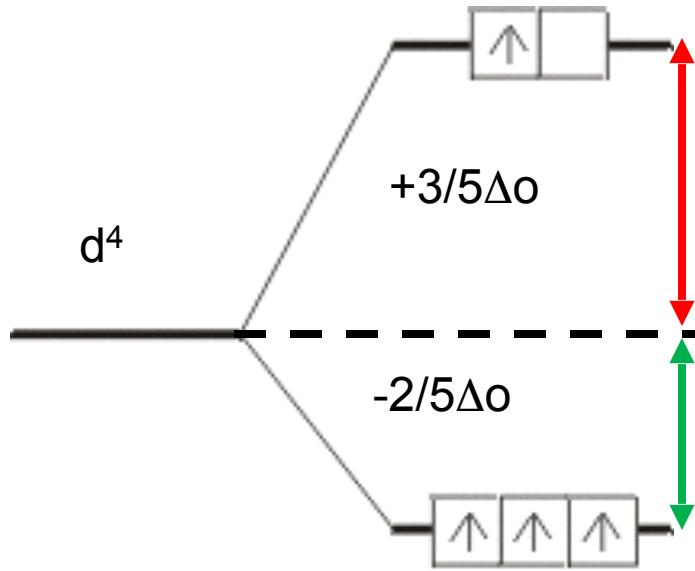
En campo  
octaédrico



# Teoría del campo cristalino



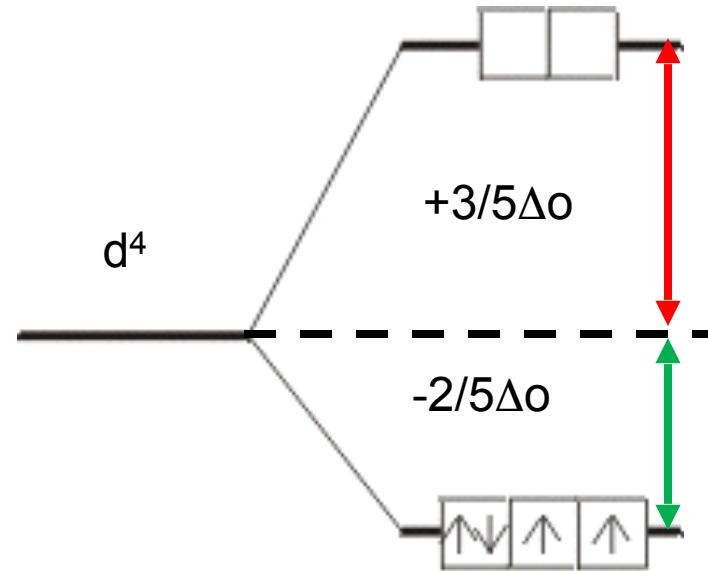
# Energía de Estabilización Producida por el Campo



$$E_e = 3 \times (-2/5\Delta_o) + 1 \times (3/5\Delta_o) = -3/5\Delta_o$$

**CAMPO DÉBIL**

Configuración de ALTO SPIN



$$E_e = 4 \times (-2/5\Delta_o) = -8/5\Delta_o (+ P)$$

**CAMPO FUERTE**

Configuración de BAJO SPIN

# Energía de Estabilización Producida por el Campo

Energías de estabilización del campo cristalino para iones metálicos en complejos octaédricos.

## Electrones

*d en*

*iones*

*metálicos*

*Estabilización.*

*Estabilización.*

*t<sub>2g</sub>*

*e<sub>g</sub>*

*Δ<sub>o</sub>*

*t<sub>2g</sub>*

*e<sub>g</sub>*

*Δ<sub>o</sub>*

1      ①○○      ○○      0.4

2      ①①○      ○○      0.8

3      ①①①      ○○      1.2

4      ①①①      ①○      0.6

①L①①      ○○      1.6

5      ①①①      ①①      0.0

①L①L①      ○○      2.0

6      ①L①①      ①①      0.4

①L①L①      ○○      2.4

7      ①L①L①      ①①      0.8

①L①L①L      ①○      1.8

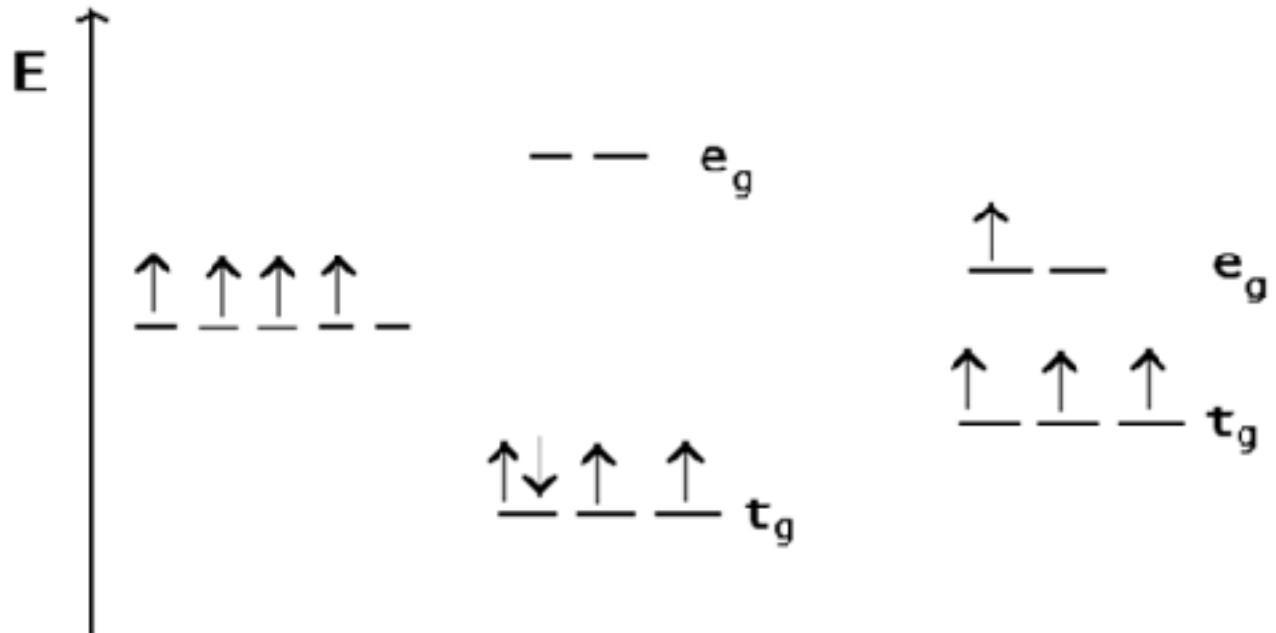
8      ①L①L①L      ①①      1.2

9      ①L①L①L      ①L①      0.6

10     ①L①L①L      ①L①L      0.0

# Complejos de ALTO y BAJO spin

- SI EL VALOR DEL DESDOBLAMIENTO ES MENOR QUE LA ENERGÍA DE APAREAMIENTO: **COMPLEJO DE ALTO SPIN.**
- SI EL VALOR ES MAYOR, SE OCUPAN PRIMERO LOS NIVELES INFERIORES Y LUEGO LOS SUPERIORES: **COMPLEJO DE BAJO SPIN.**

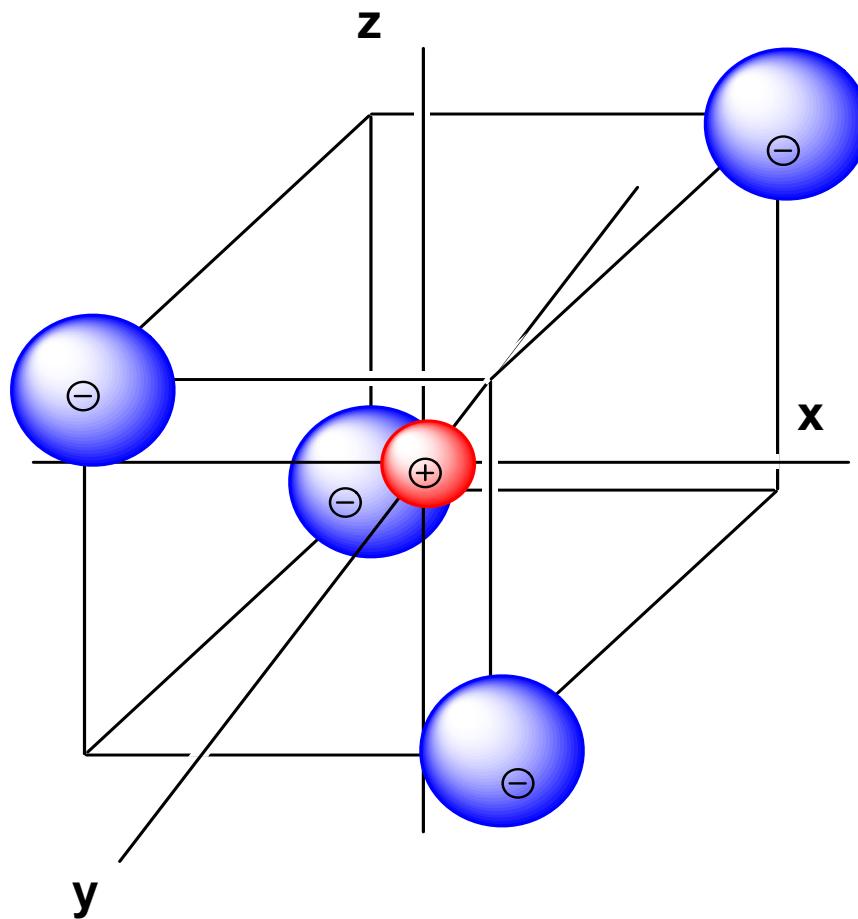


Es: Energía de apareamiento

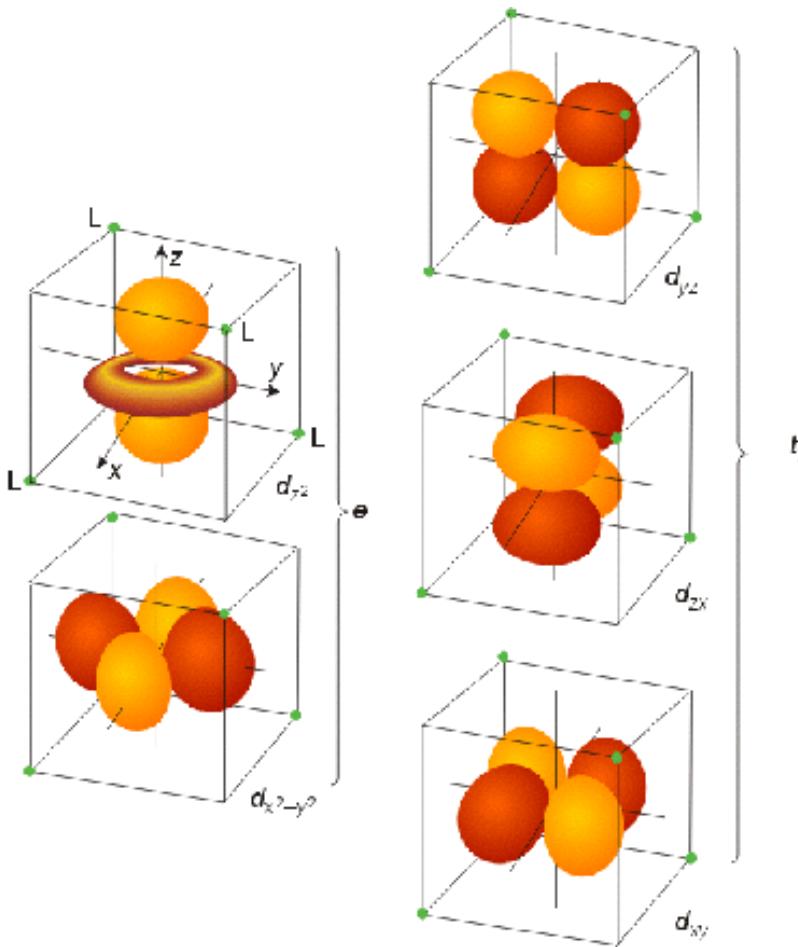
$Es < \Delta o$

$Es > \Delta o$

# Teoría del campo cristalino



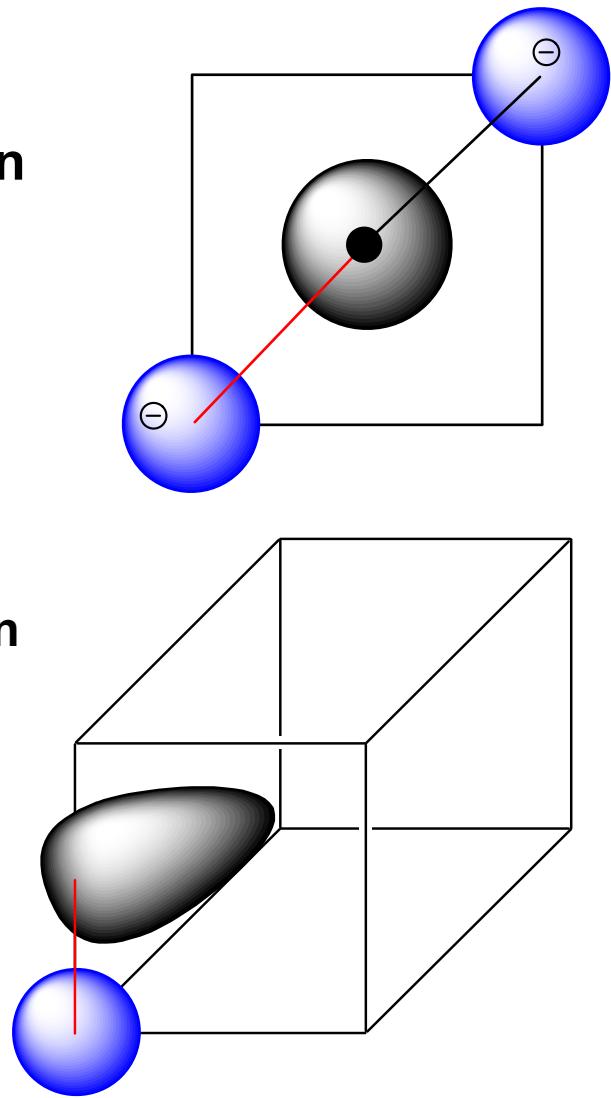
ENTORNO Td



**Se estabilizan**  
 $d_{z^2}$

$d_{x^2-y^2}$

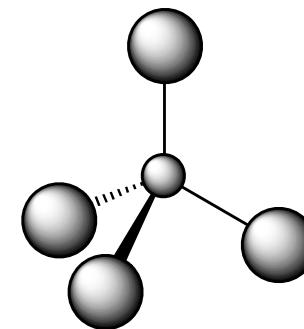
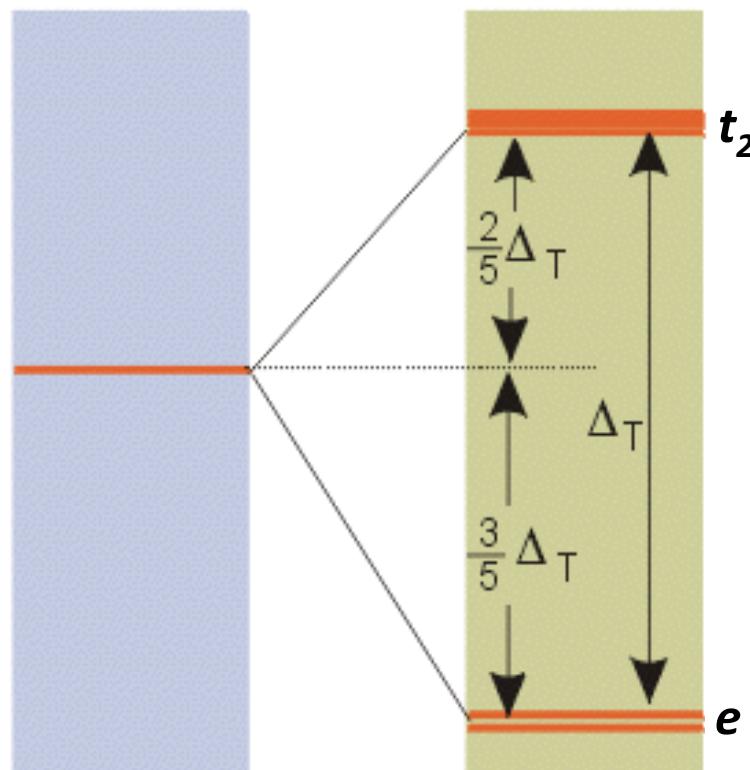
**Se desestabilizan**  
 $d_{xy}$   
 $d_{xz}$   
 $d_{yz}$



## Teoría del campo cristalino

Entorno  
esférico

En campo  
tetraédrico

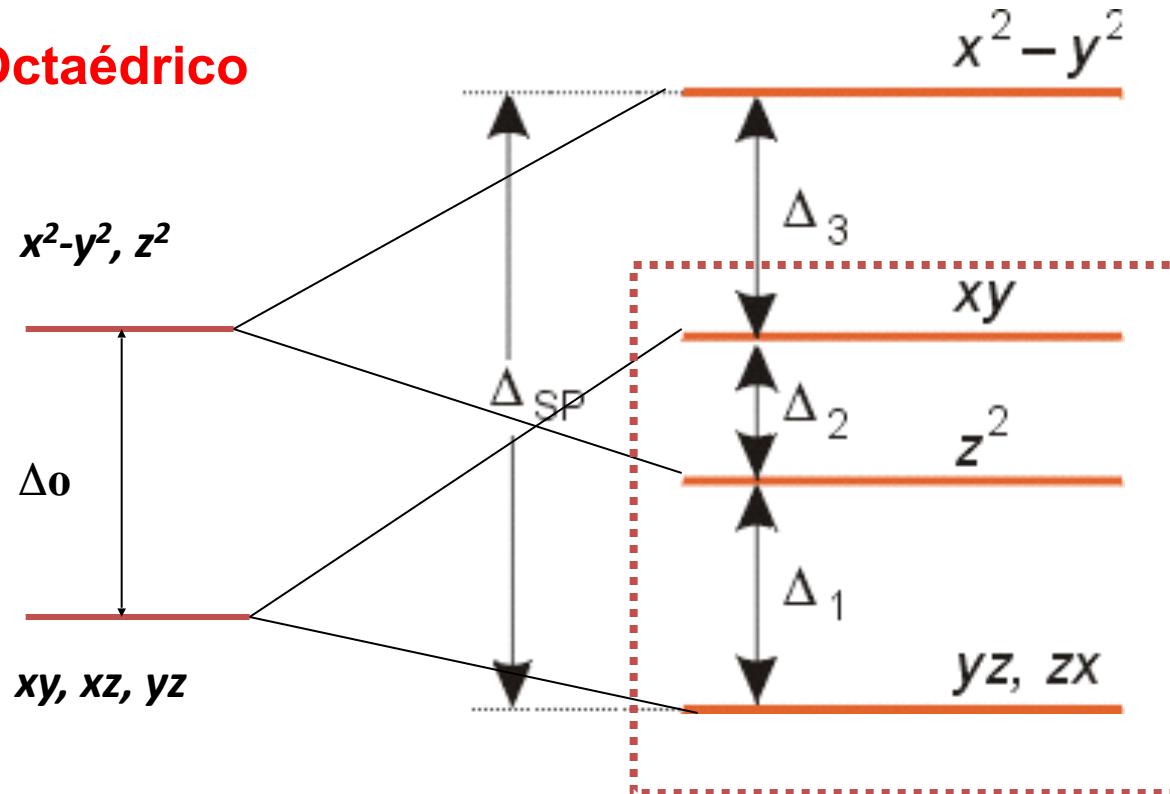


$$\Delta_t \approx 4/9 \Delta_{oh}$$

# Teoría del campo cristalino

## Plano-cuadrado

Octaédrico



# Complejos diamagnéticos y paramagnéticos

CUANDO EL COMPLEJO PRESENTA ELECTRONES DESAPAREADOS, ES **PARAMAGNÉTICO**. SI NO, ES **DIAMAGNÉTICO**.

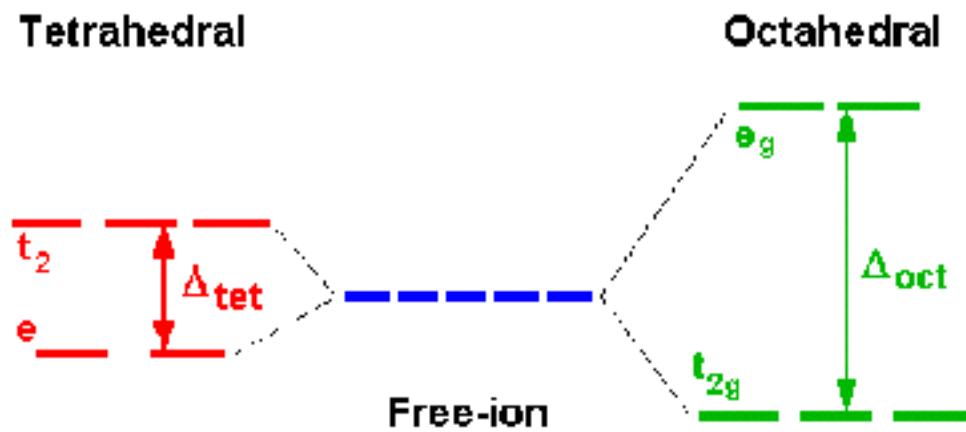
## Momento magnético

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ MB}$$

$n = n^{\circ}$  electrones desapareados

# Factores que determinan el valor de $\Delta$

## 1- Geometría del complejo :



$$\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_o$$

**Los complejos tetraédricos son siempre de alto spin y bajo campo**

## Factores que determinan el valor de $\Delta$

### 2. Estado de oxidación del ión metálico:

$\Delta$  aumenta con el aumento del estado de oxidación del ión metálico



## Factores que determinan el valor de $\Delta$

### 3.- Naturaleza del ión metálico : ubicación en la tabla periódica

$\Delta$  aumenta a medida que se baja en un grupo



Los complejos de la 2 y 3ra serie son siempre de bajo spin

# Factores que determinan el valor de $\Delta$

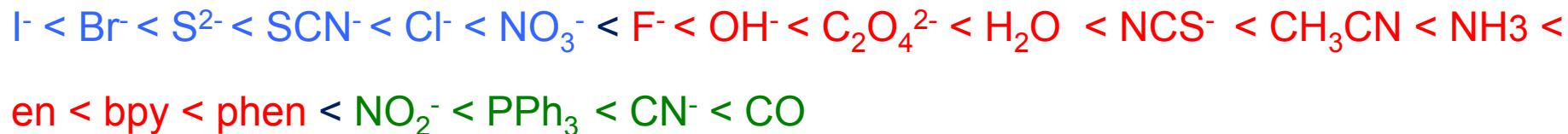
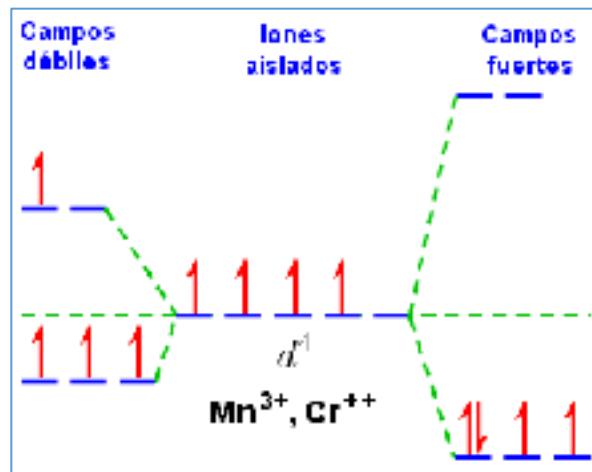
## 4. Los ligantes



Campo débil

Campo fuerte

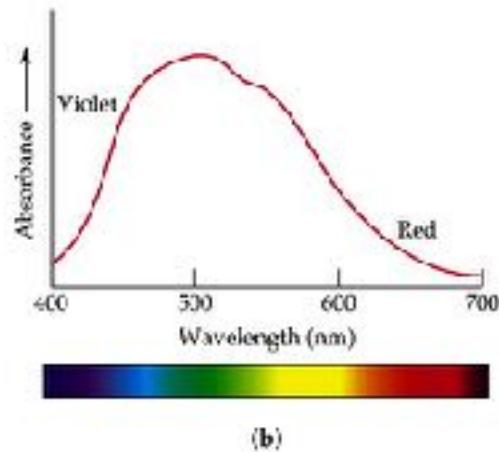
SERIE ESPECTROQUÍMICA



# Colores de los complejos metálicos

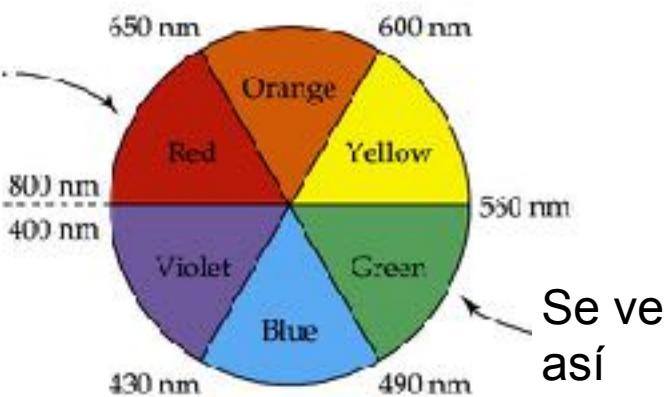


(a)



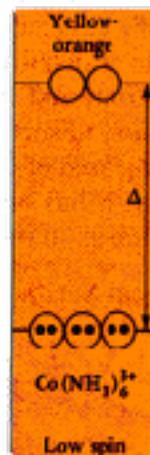
(b)

Si adsorbe aquí

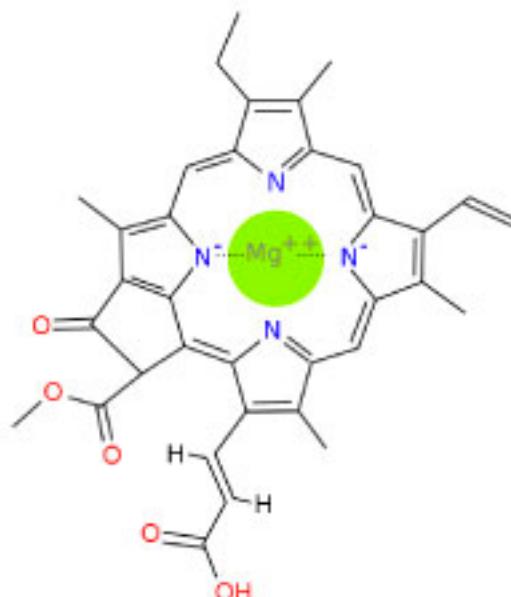


Se ve así

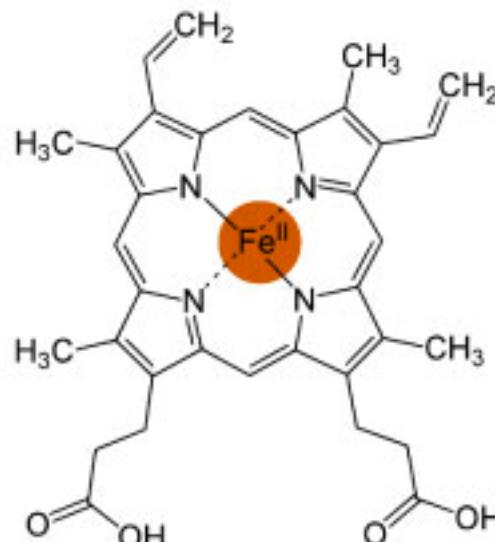
## Strong-field ligands



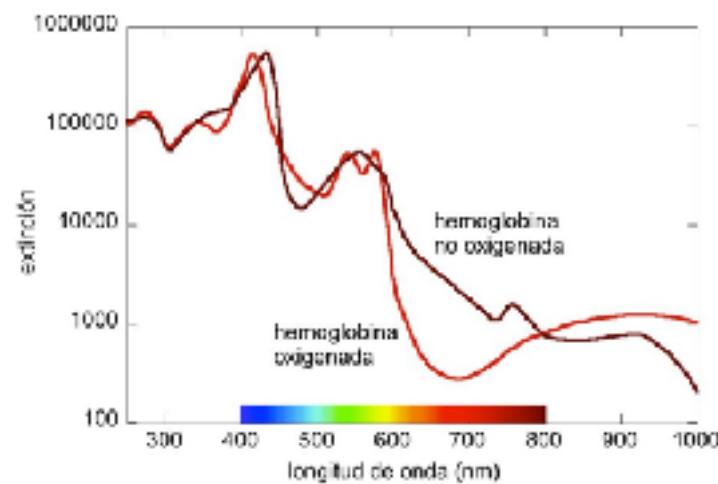
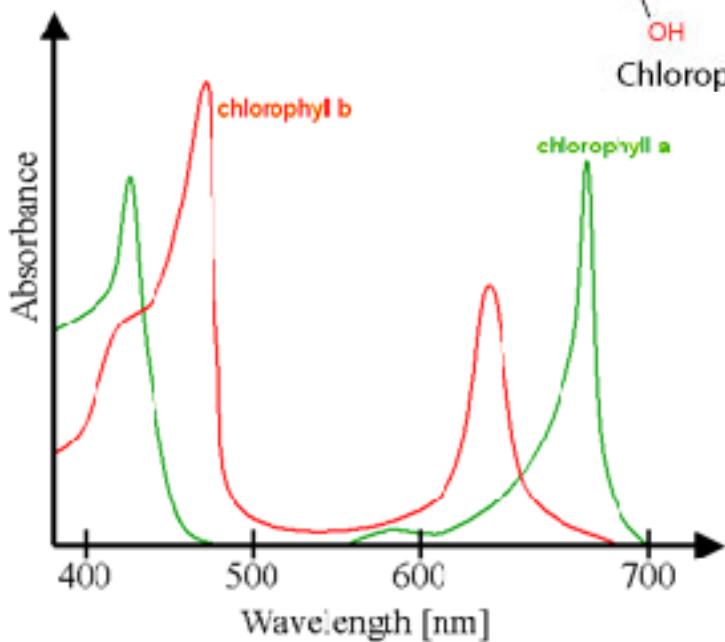
# Colores de los complejos metálicos: ¿cómo se explican sus colores?

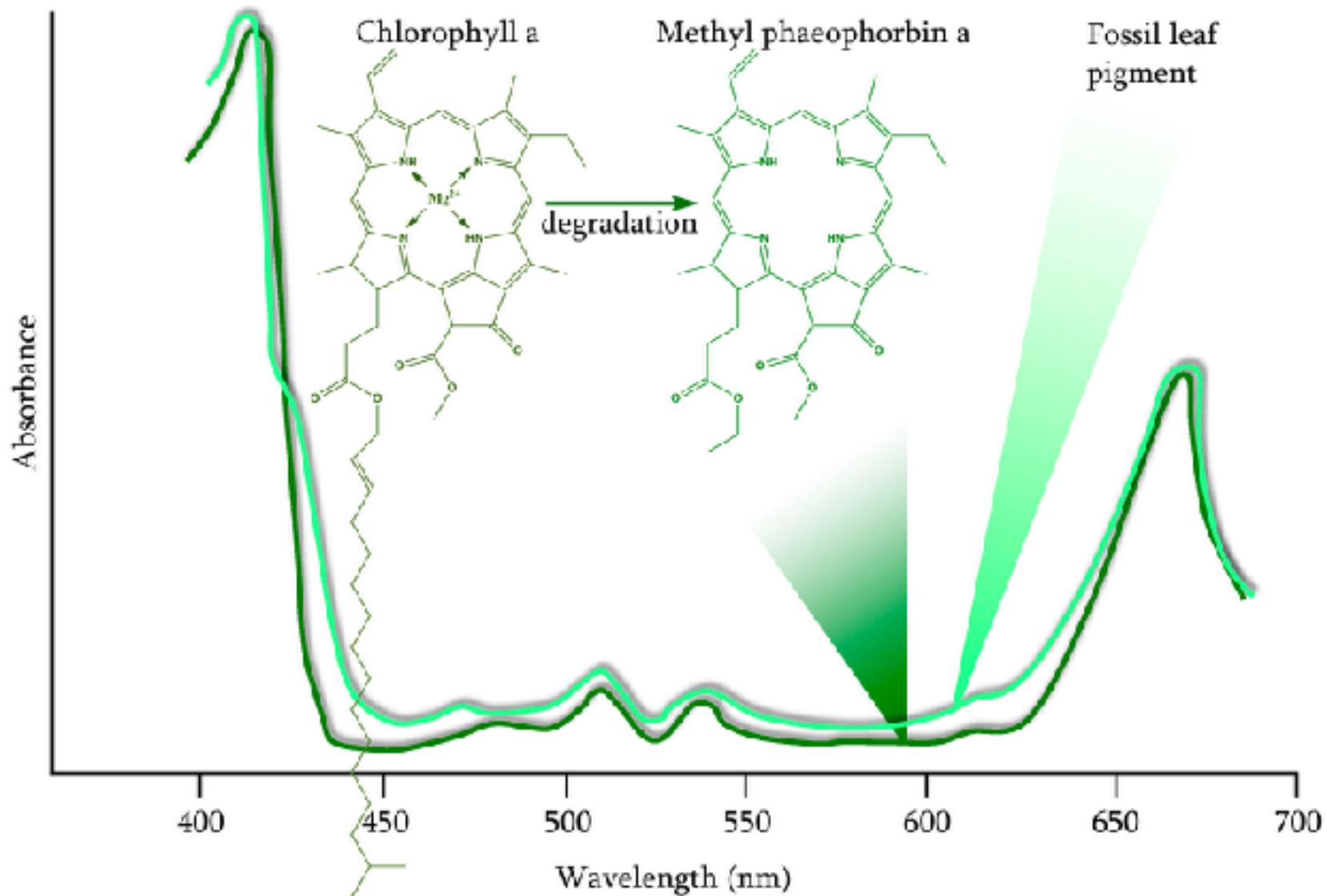


Chlorophyll



Hemoglobin





Fin de la clase...