

# Química Bioinorgánica

## Introducción General

# 2

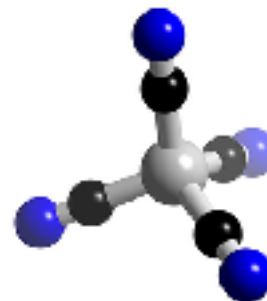
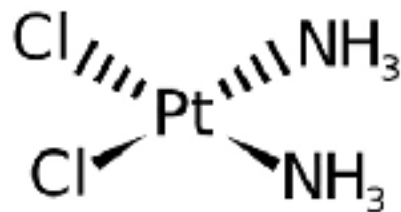
Curso de Introducción a la Química Bioinorgánica.  
Dr. Manuel I. Azócar  
Universidad de Santiago de Chile

# 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  $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_5]$

Heinrich Diesbach en Berlín en 1704



Cloruro de hexamincobalto (III)  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$  en 1789.



# Estructura de los compuestos de coordinación

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

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

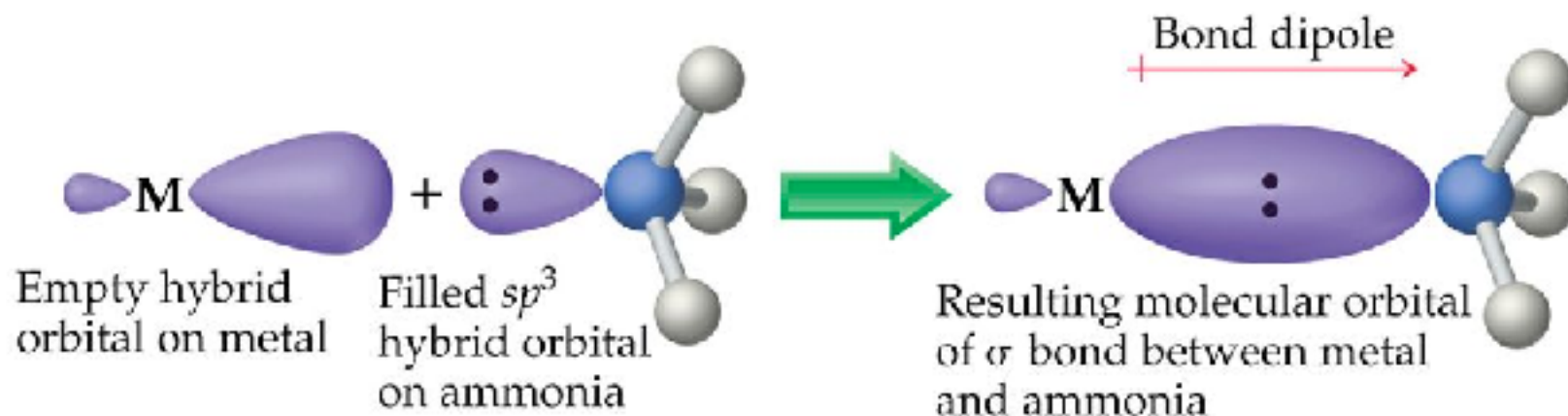
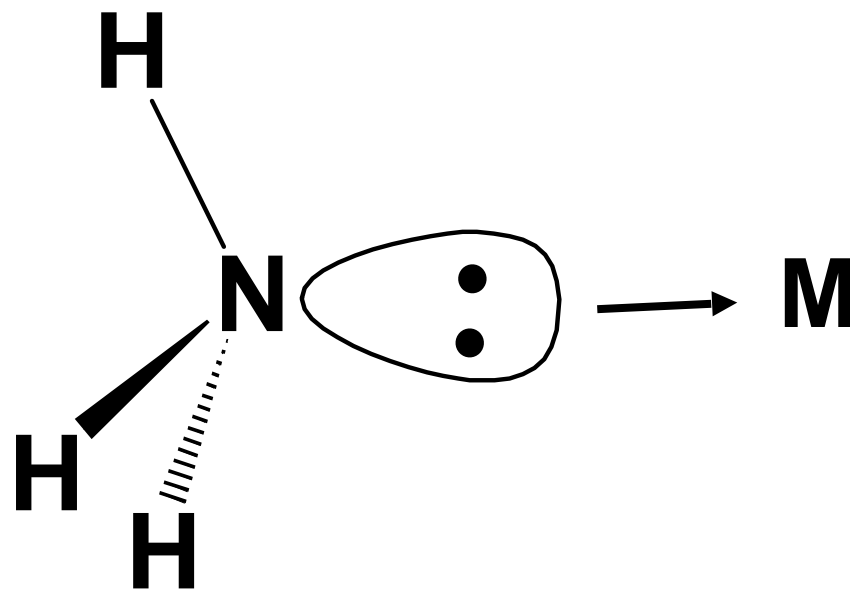
**Complejo** = átomo central metal + ligandos

**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

$[\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  Diamíndiclorocobre(II)

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  Tetracarbonilníquel(0)

### Aniónicos

$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-2}$  Tetracianocuprato(II)

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$  Hexanitrocobaltato(III)

### Catiónicos

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  Catión diamínplata(I)

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  Catión tetraamíncobre(II)

## Ligandos

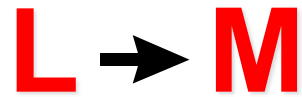
Neutros  $\text{H}_2\text{O}$

Aniónicos  $\text{Cl}^-$

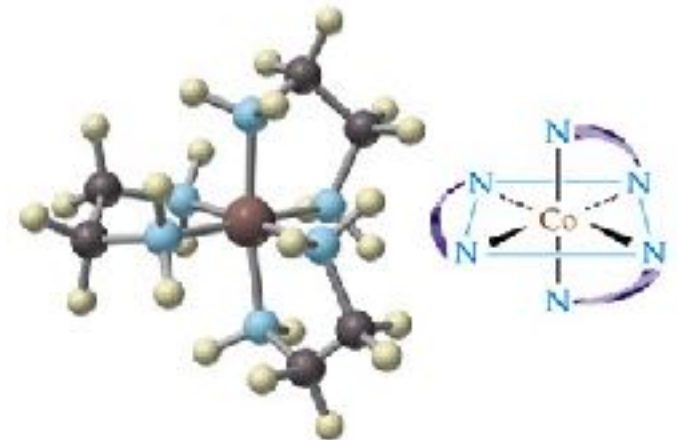
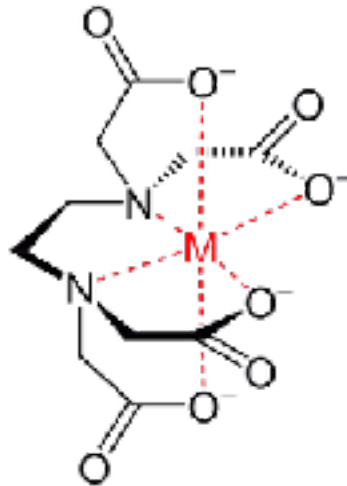
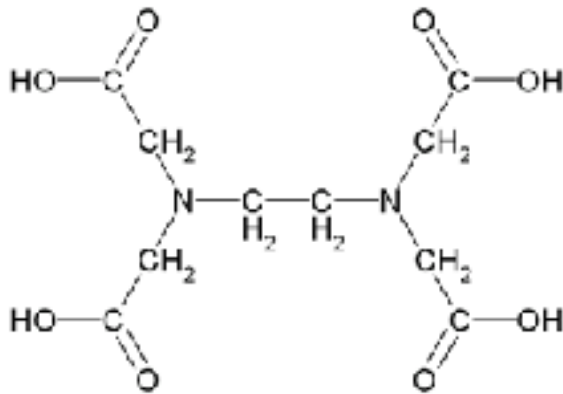
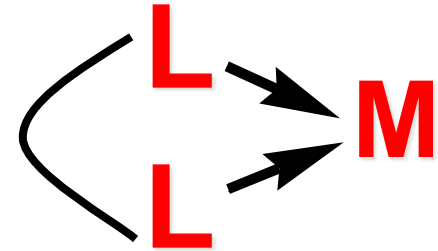
(Catiónicos)  $\text{NO}^+$

# Ligandos

Monodentados

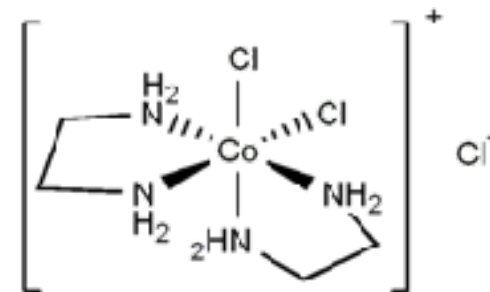


Polidentados (quelatos, puentes)

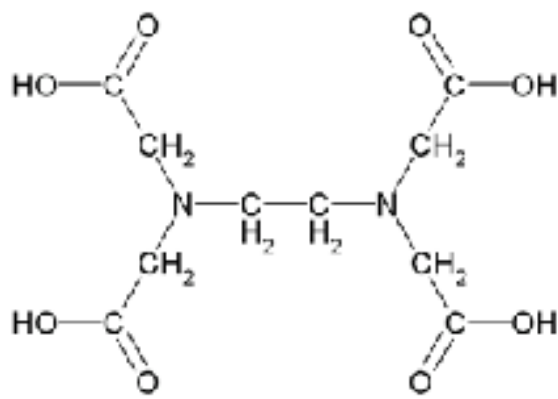
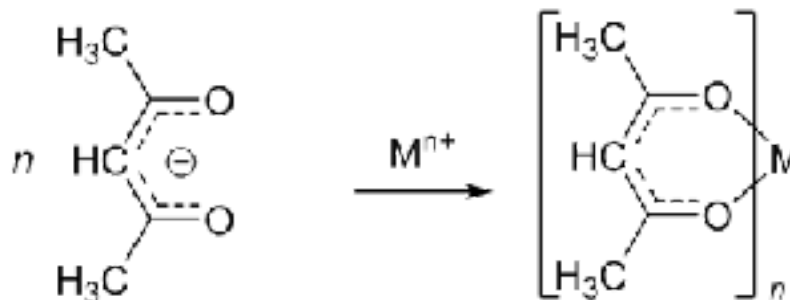


# Ligandos

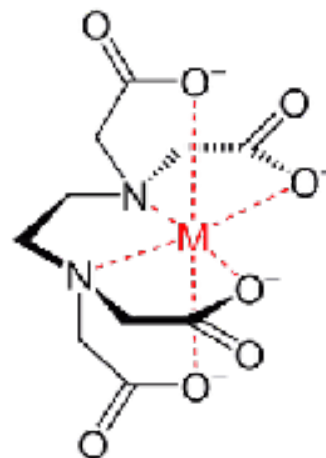
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  ETILENODIAMINA: **en**



ACETILACETONATO: **acac**:

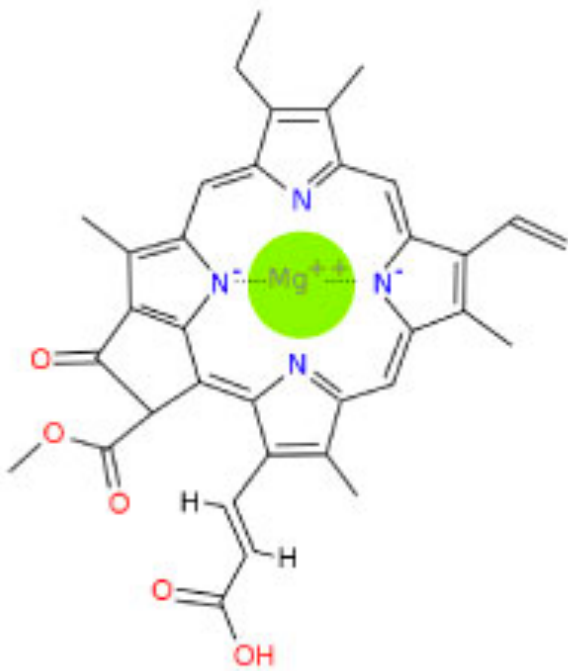
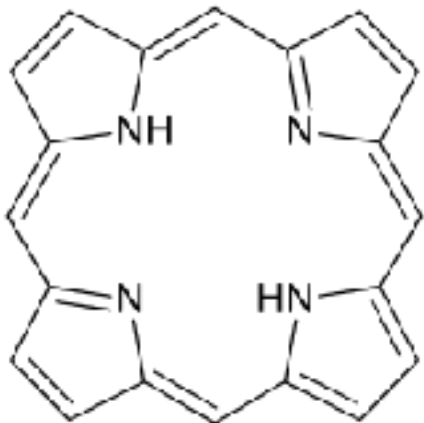


EDTA

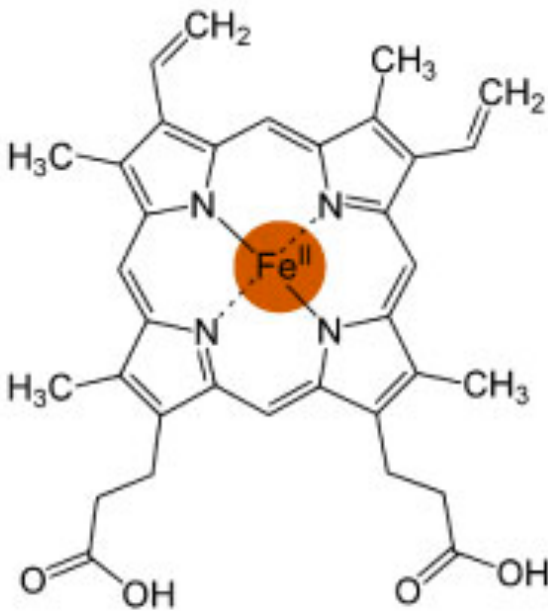




# Ligandos



Chlorophyll



Hemoglobin

# Ligandos

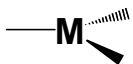
$F^-$	FLUORO	$CN^-$	CIANO
$Cl^-$	COLORO	$\underline{S}CN^-$	TIOCIANATO
$Br^-$	BROMO	$\underline{N}CS^-$	ISOTIOCIANATO
$I^-$	YODO	$NH_2^-$	AMIDO
$O^{2-}$	OXO	$O_2^{2-}$	PEROXO
$OH^-$	HIDROXO	$O_2^-$	SUPEROXO

$O_2$	DIOXÍGENO	$H_2O$	ACUO	$NH_3$	AMIN(O)
$CO$	CARBONILO	$N_2$	DINITRÓGENO	$H_2$	DIHIDRÓGENO
$PR_3$	FOSFINA	$NO$	NITROSIL(O)	$CH_2=CH_2$	ETILENO

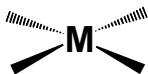
# Geometrías-número de coordinación



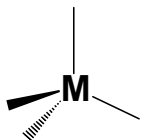
Lineal  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



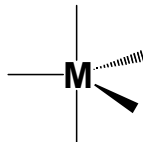
Trigonal  $\text{HgI}_3^-$



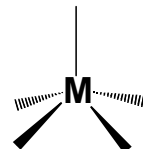
Plano-cuadrada  
 $[\text{PdCl}_4]^-$



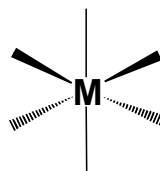
Tetraédrica  
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$



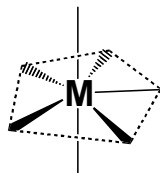
Bipirámide  
trigonal  
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$



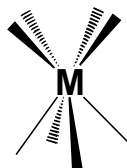
Pirámide cuadrada  
 $\text{Co}(\text{CNPh})_4^{2+}$



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

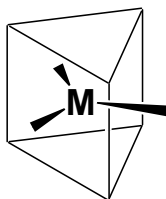


Bipirámide pentagonal  
 $\text{Ir}(\text{H})_5(\text{PPh}_3)_2$



Antiprisma cuadrado

$\text{TaF}_8^{3-}$

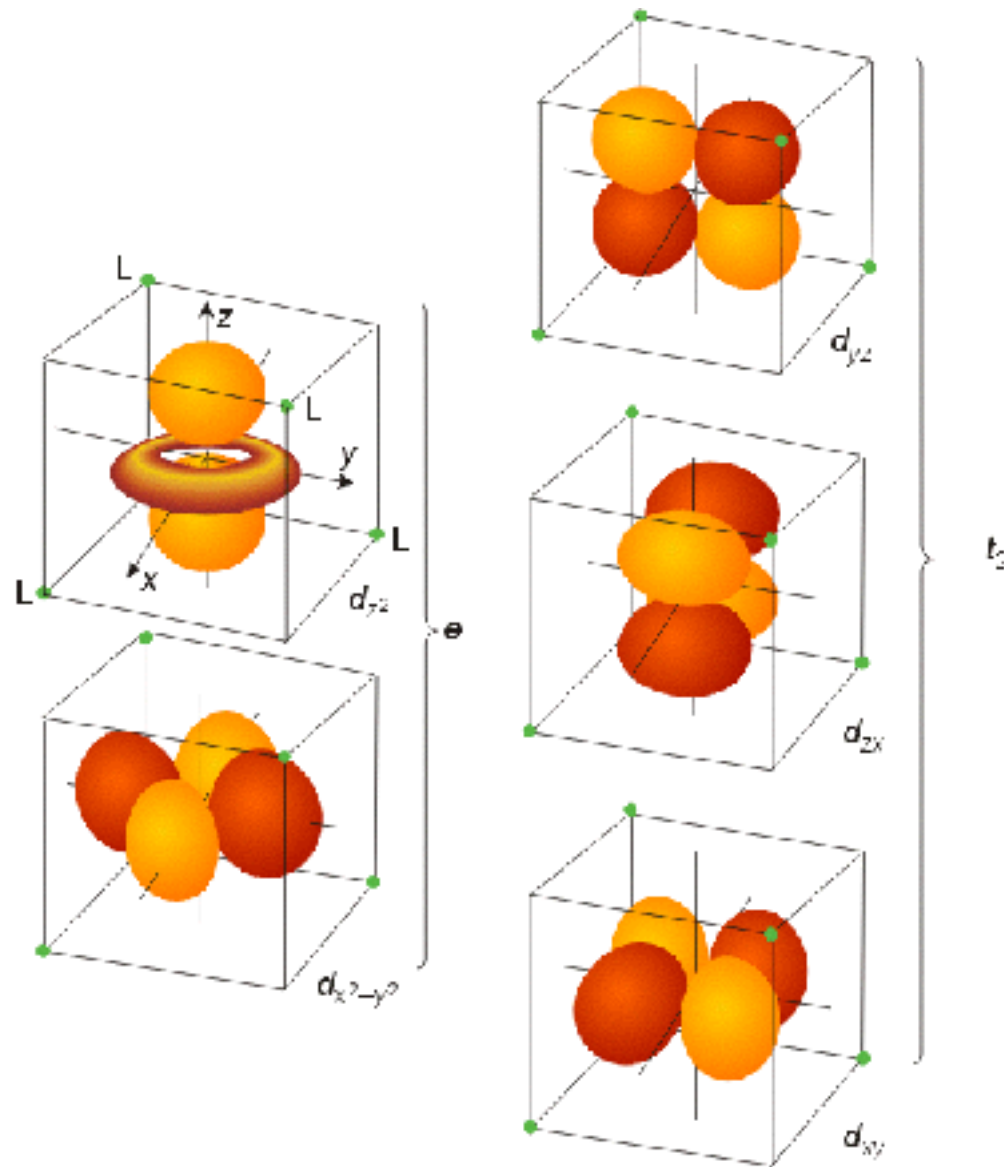


Prisma trigonal  
triapicado

$\text{ReH}_9^{2-}$

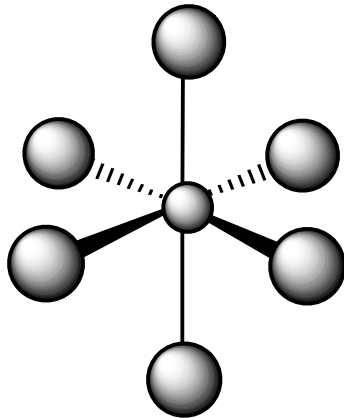
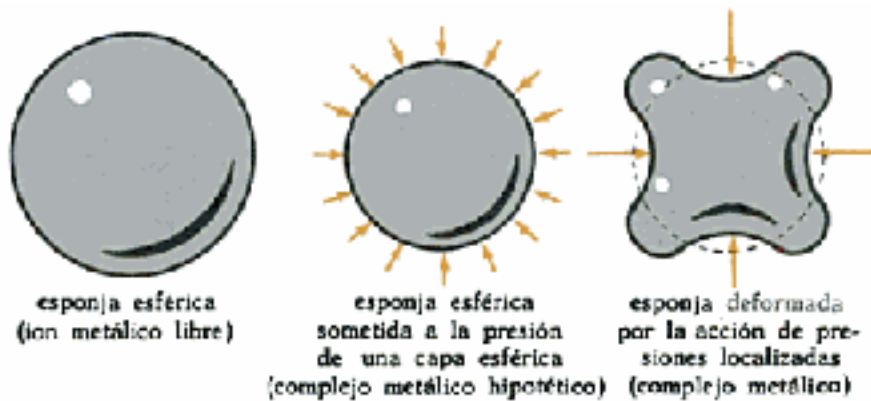
# Teoría del campo cristalino

# Teoría del campo cristalino



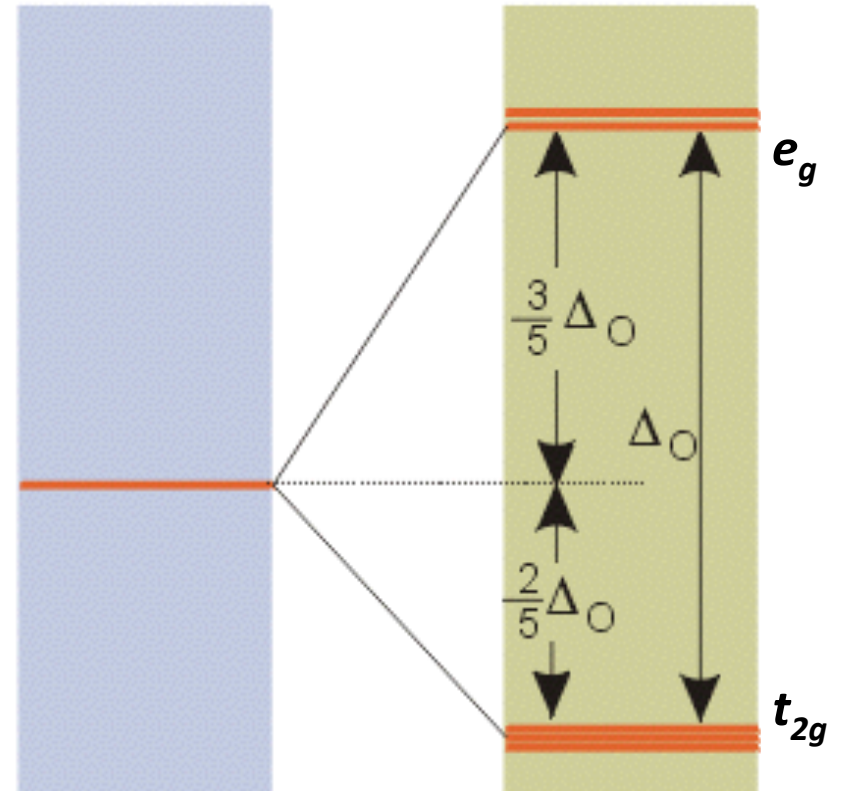


# Teoría del campo cristalino

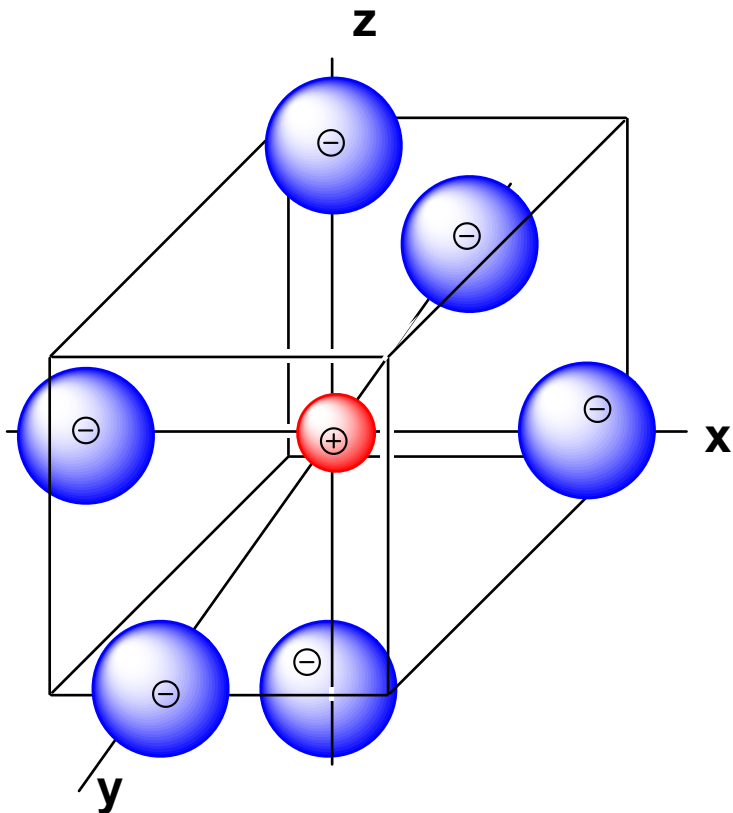


Entorno  
esférico

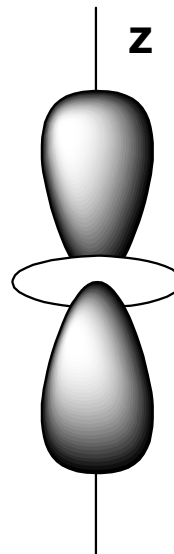
En campo  
octaédrico



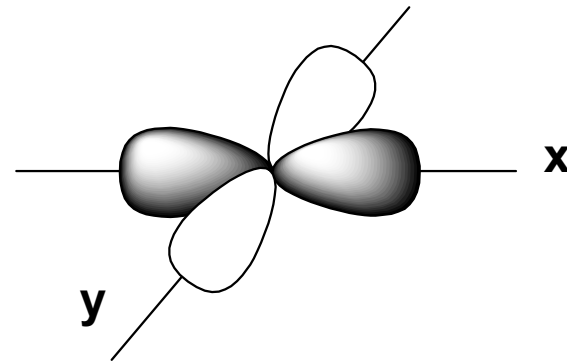
# Teoría del campo cristalino



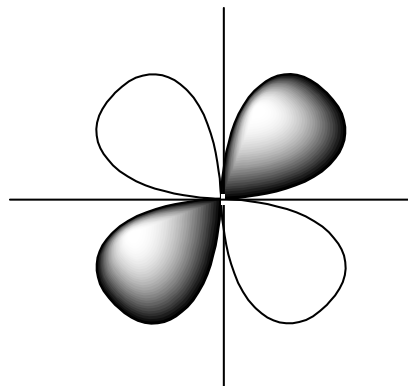
Entorno Oh  
 $[\text{TiF}_6]^{-2}$



Se desestabilizan

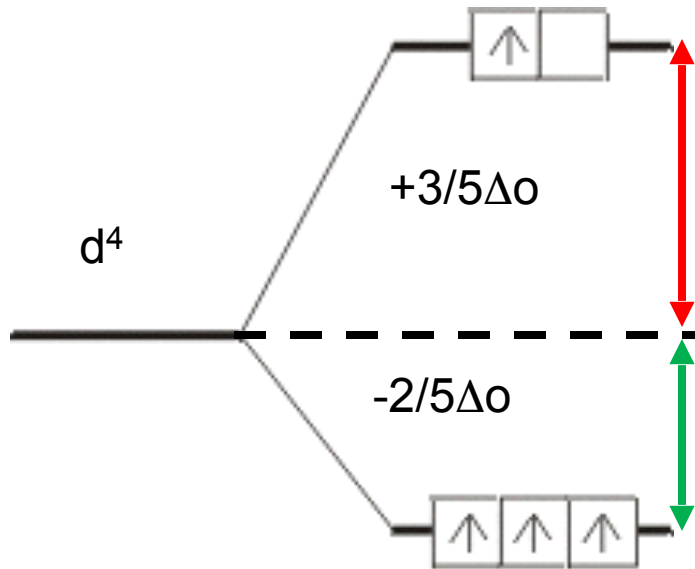


$d_{z^2}$   
 $d_{x^2-y^2}$



Se estabilizan  
 $d_{xy}$   
 $d_{xz}$   
 $d_{yz}$

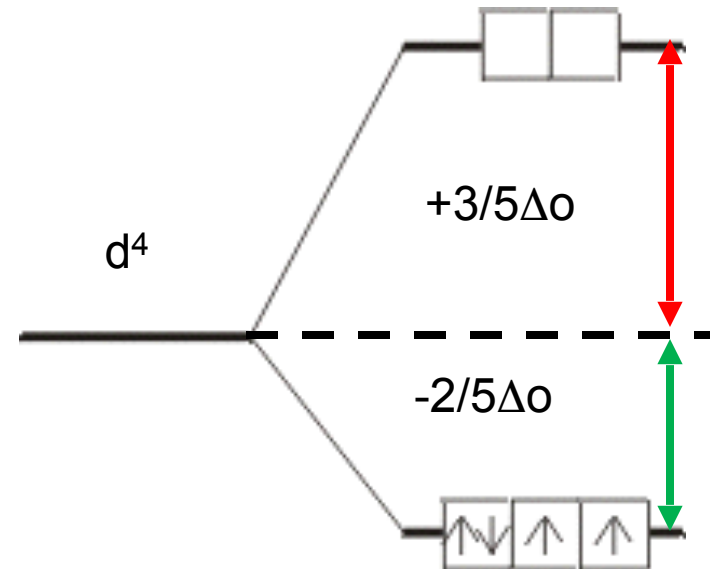
# Energía de Estabilización Producida por el Campo



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

**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**

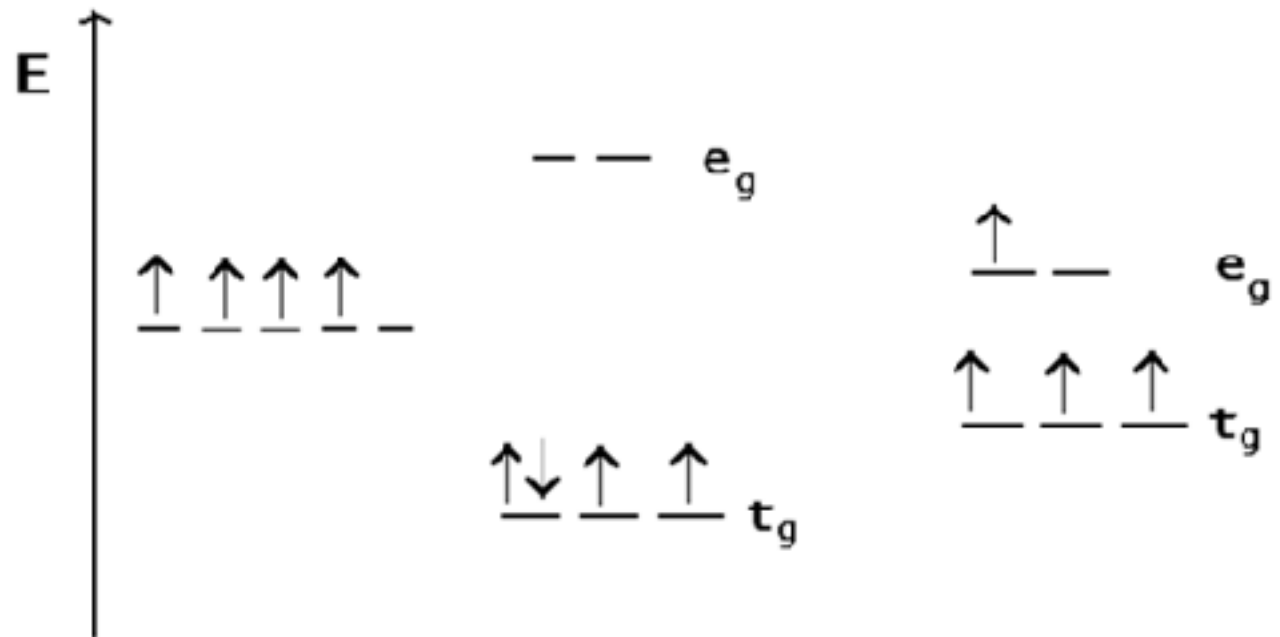
# Energía de Estabilización Producida por el Campo

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

Electrones <i>d</i> en iones metálicos	Estabilización,			Estabilización,		
	<i>t<sub>2g</sub></i>	<i>e<sub>g</sub></i>	$\Delta_o$	<i>t<sub>2g</sub></i>	<i>e<sub>g</sub></i>	$\Delta_o$
1	① ○ ○	○ ○	0,4			
2	① ① ○	○ ○	0,8			
3	① ① ①	○ ○	1,2			
4	① ① ①	① ○	0,6	① ① ①	○ ○	1,6
5	① ① ①	① ①	0,0	① ① ①	○ ○	2,0
6	① ① ①	① ①	0,4	① ① ①	○ ○	2,4
7	① ① ①	① ①	0,8	① ① ①	① ○	1,8
8	① ① ①	① ①	1,2			
9	① ① ①	① ①	0,6			
10	① ① ①	① ①	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.**



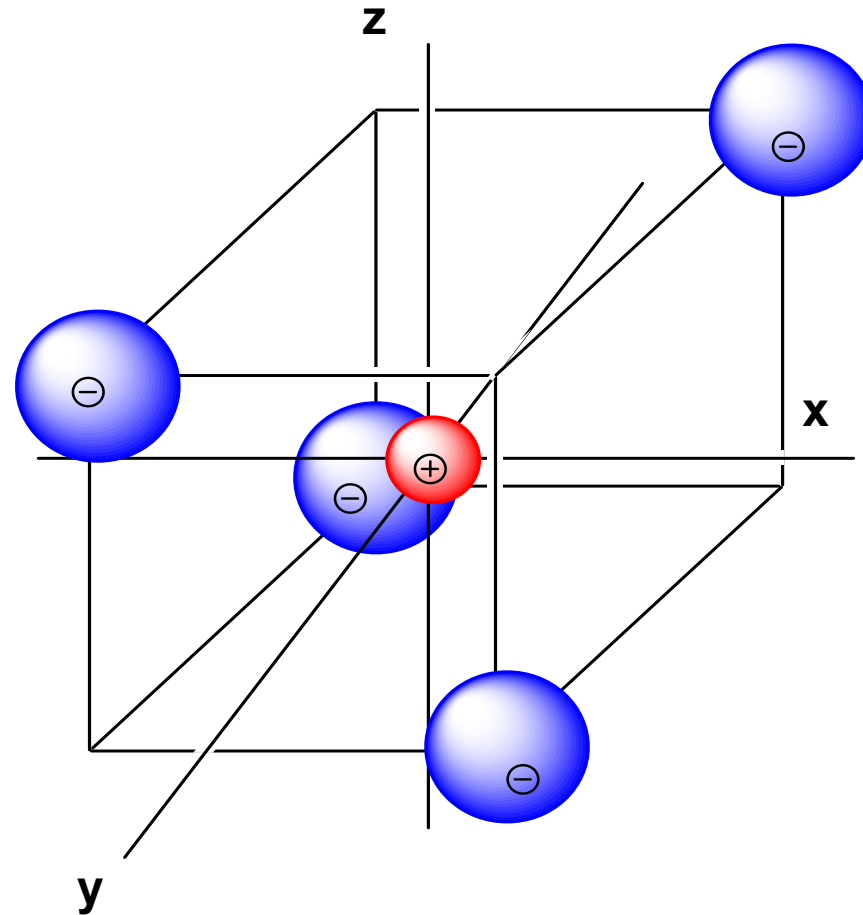
**Es:** Energía de apareamiento

**$E_s < \Delta_o$**

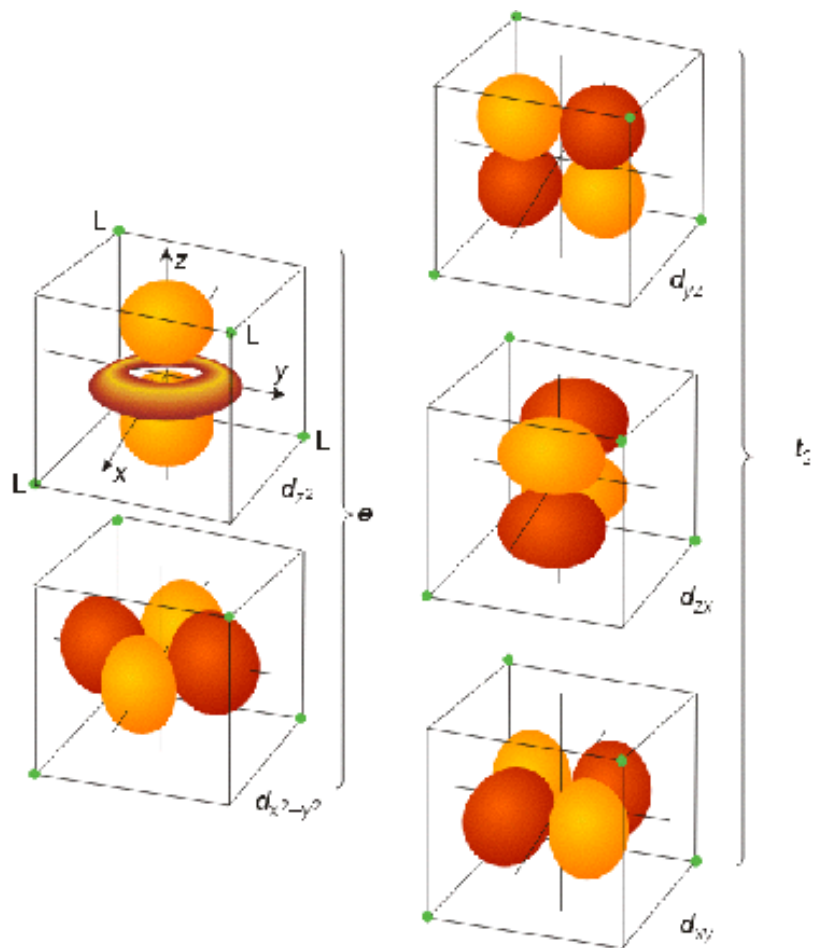
**$E_s > \Delta_o$**



# Teoría del campo cristalino



ENTORNO  $T_d$



Se estabilizan  
 $d_{z^2}$

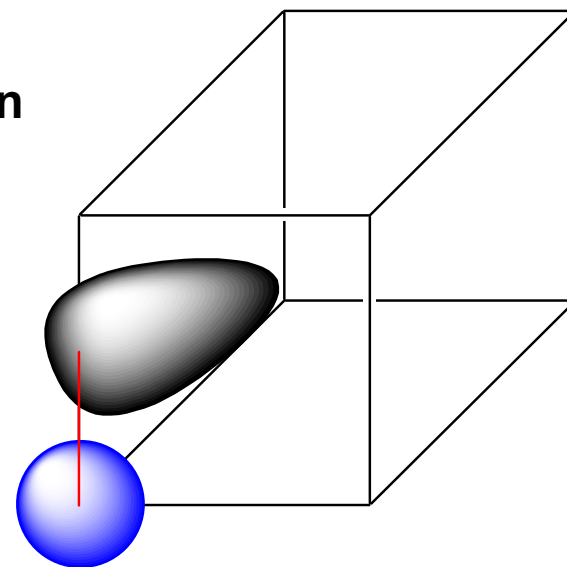
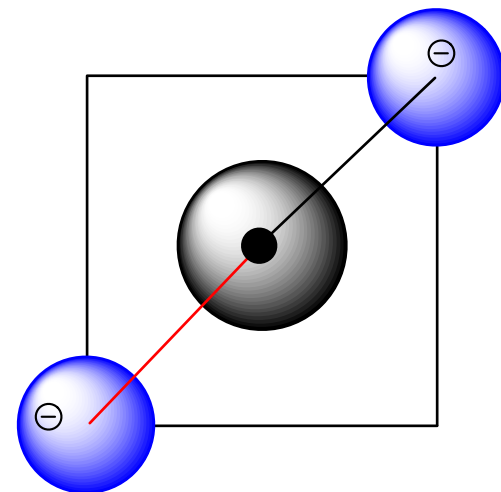
$d_{x^2-y^2}$

Se desestabilizan

$d_{xy}$

$d_{xz}$

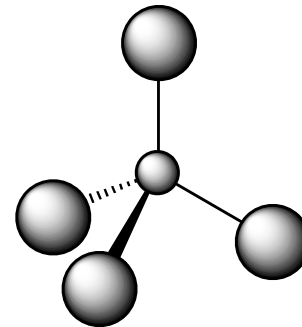
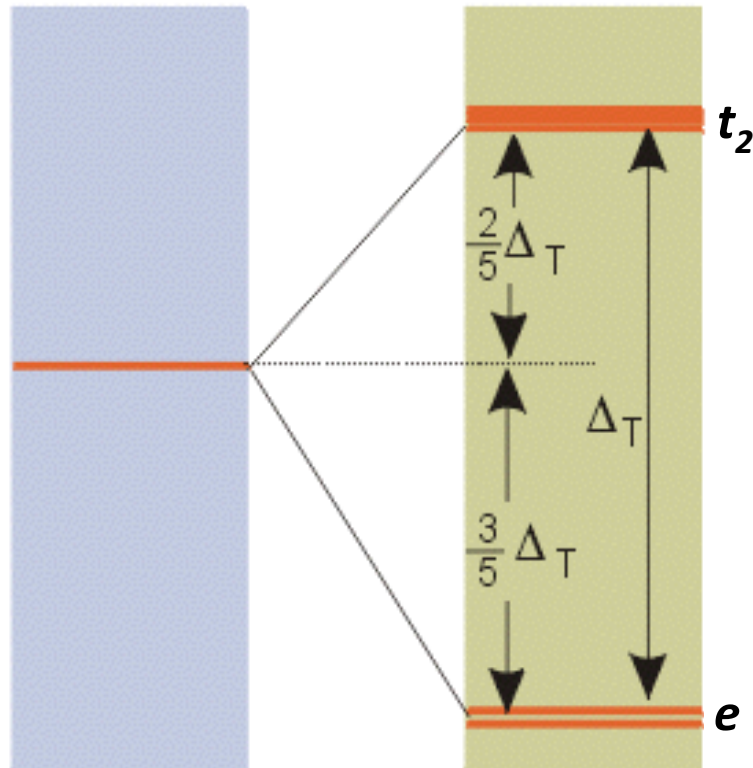
$d_{yz}$



# Teoría del campo cristalino

Entorno  
esférico

En campo  
tetraédrico

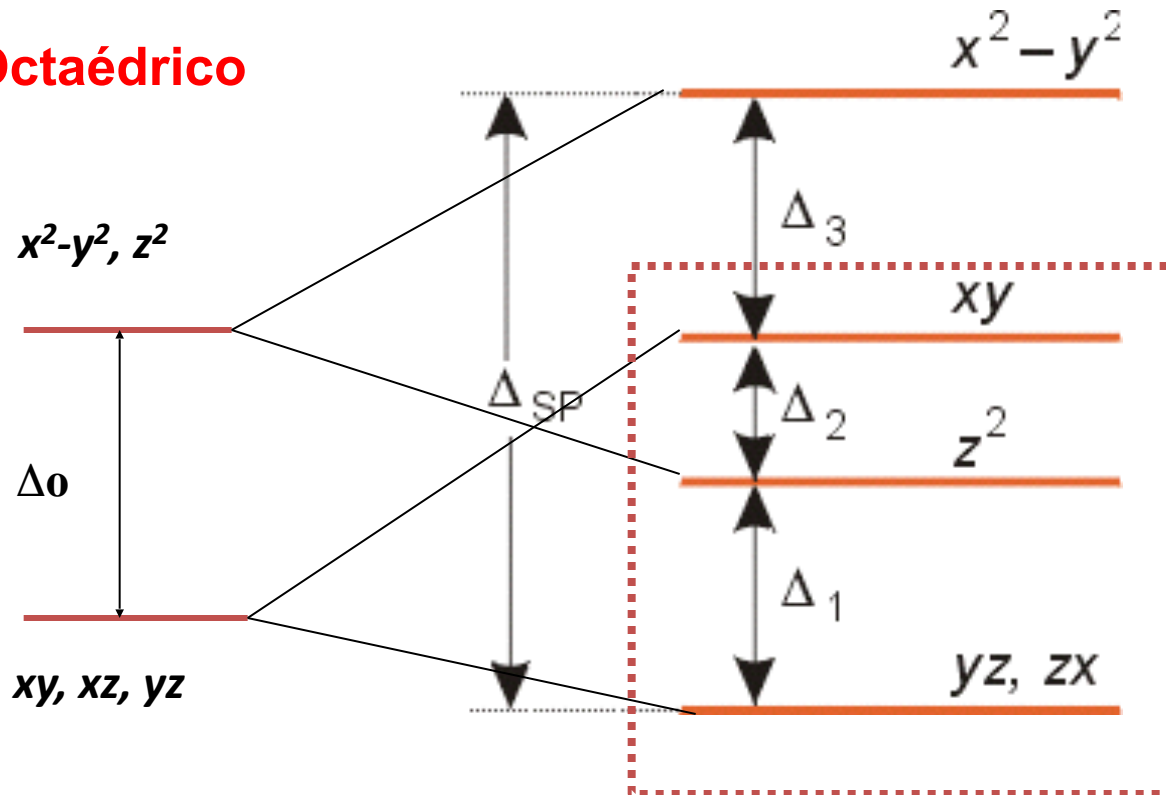


$$\Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_{oh}$$

# 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**

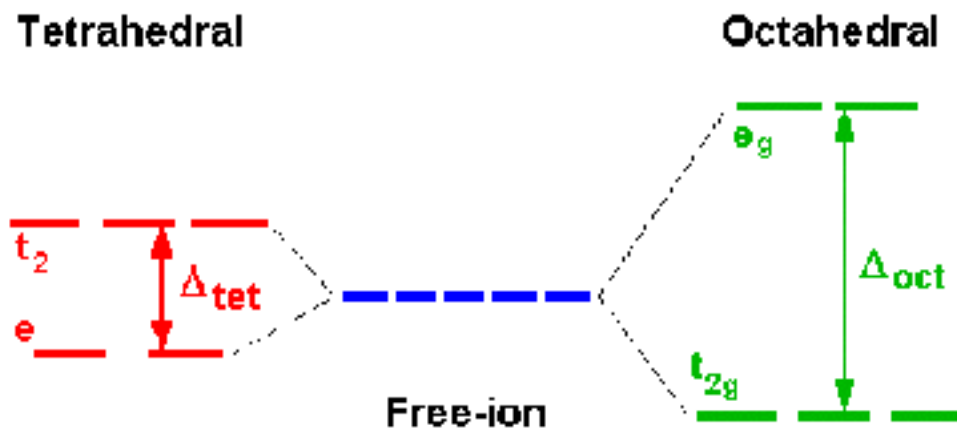
$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ MB}$$

$n$  = nº 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:

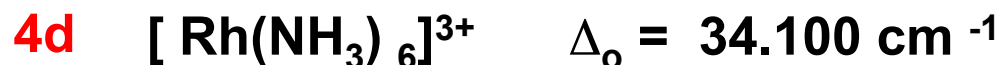
$\Delta$  aumenta con el aumento del estado de oxidación del ión metálico



# 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 $\Delta$

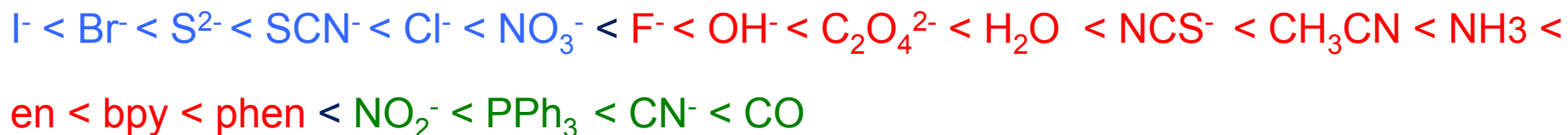
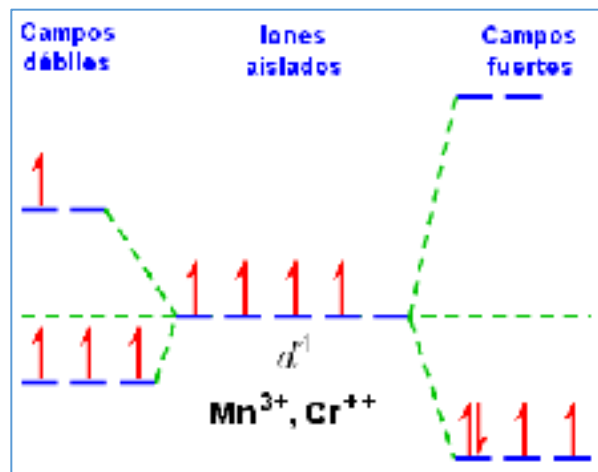
## 4. Los ligantes



Campo debil

SERIE ESPECTROQUÍMICA

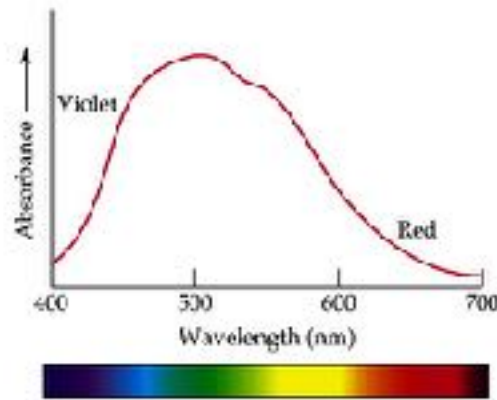
Campo fuerte



# Colores de los complejos metálicos

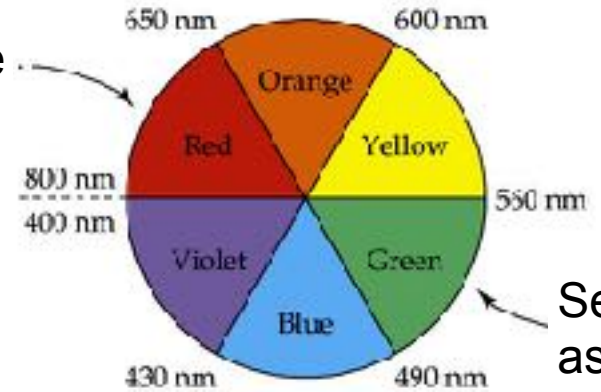


(a)



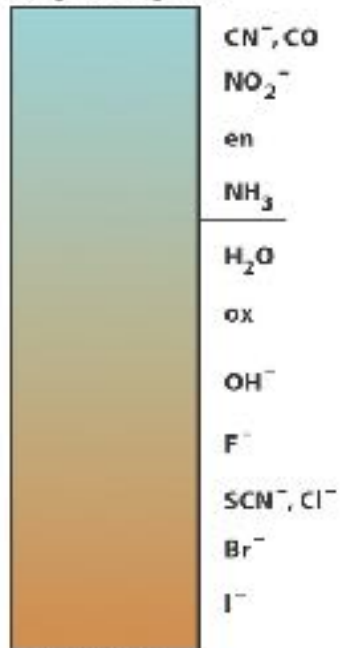
(b)

Si  
adsorbe  
aquí

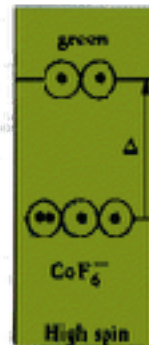


Se ve  
así

Strong-field ligands

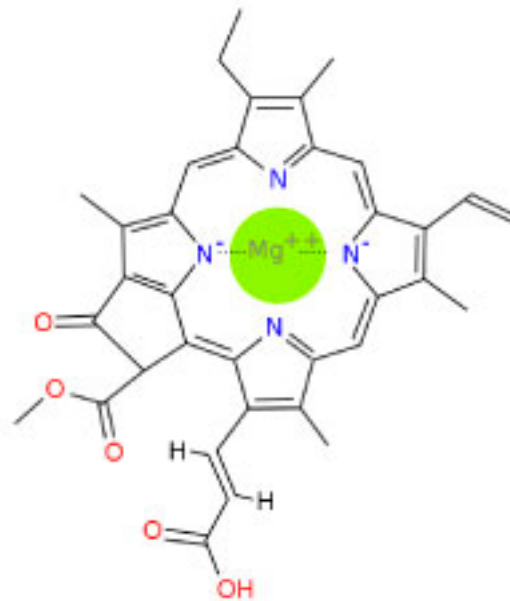


Weak-field ligands

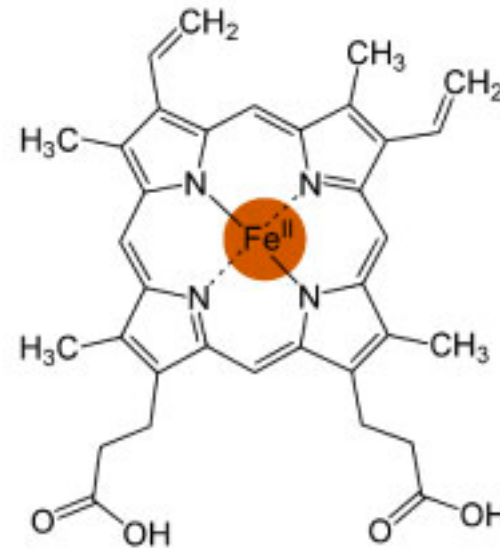
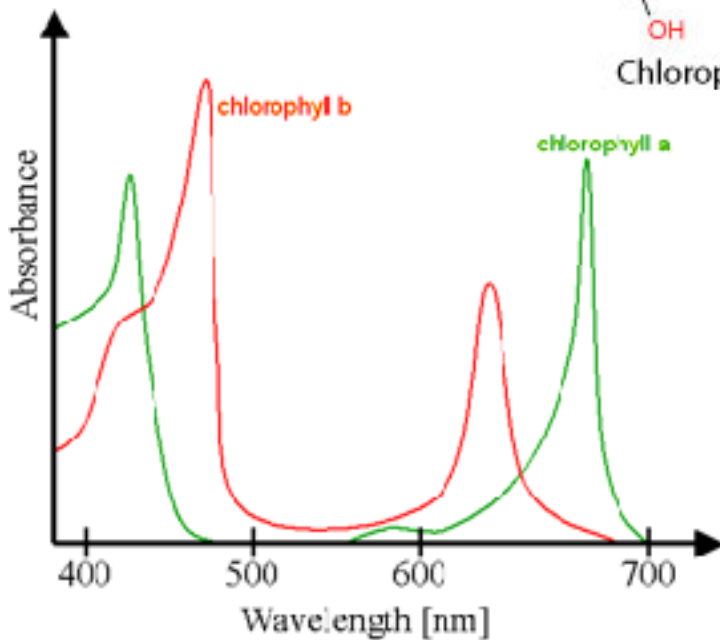




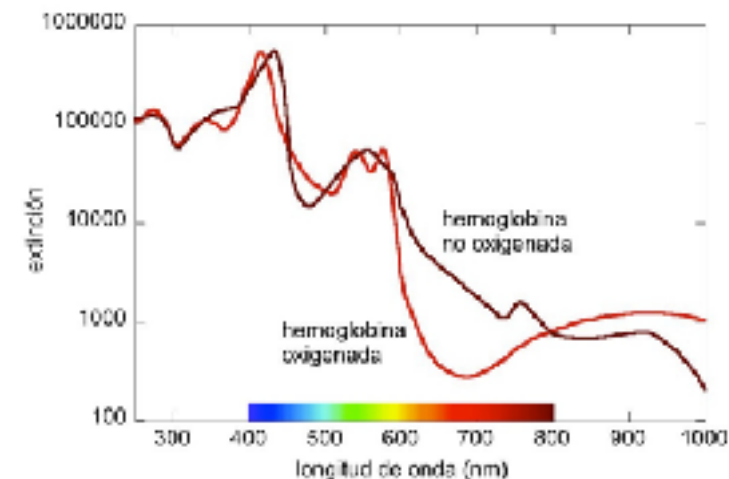
# Colores de los complejos metálicos: ¿cómo se explican sus colores?

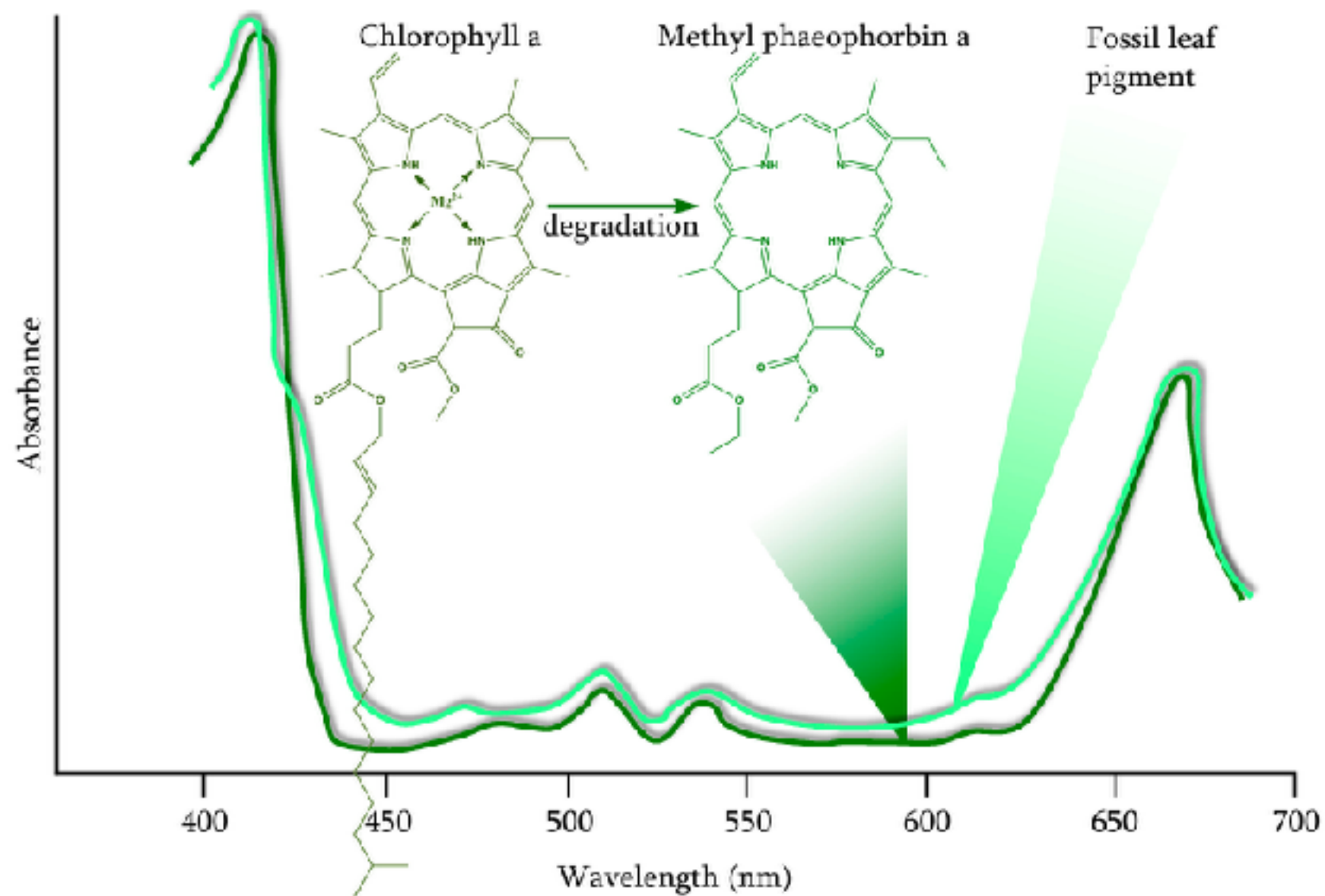


Chlorophyll



Hemoglobin





Fin de la clase...