

**materia**

Química Inorgánica II

unidade didáctica 3

# Introdución á química de coordinación

Matilde Fondo Busto e Marcelino Maneiro Maneiro

Departamento de Química Inorgánica  
Facultade de Ciencias

**titulación**

Enxeñaría Técnica Industrial, especialidade en Química Industrial



Vicerreitoría de Cultura



unidade didáctica 3

# Introdución á química de coordinación

Matilde Fondo Busto e Marcelino Maneiro Maneiro  
Departamento de Química Inorgánica  
Facultade de Ciencias



© Universidade de Santiago de Compostela, 2010

**Deseño**

Unidixital

**Edita**

Vicerreitoría de Cultura  
da Universidade de Santiago de Compostela  
Servizo de Publicacións  
da Universidade de Santiago de Compostela

**Imprime**

Unidixital  
Servizo de Edición Dixital da  
Universidade de Santiago de Compostela

**Dep. Legal:** C 1189-2010

**ISBN** 978-84-9887-299-6

ADVERTENCIA LEGAL: reservados todos os dereitos.  
Queda prohibida a duplicación, total ou parcial desta  
obra, en calquera forma ou por calquera medio (elec-  
trónico, mecánico, gravación, fotocopia ou outros) sen  
consentimento expreso por escrito dos editores.

**MATERIA: Química Inorgánica II**

**TITULACIÓN: Enxeñaría Técnica Industrial, especialidade en Química Industrial**

PROGRAMA XERAL DO CURSO

Localización da presente unidade didáctica

Programa de Química Inorgánica II

**Introdución**

**Bloque I. CONCEPTOS BÁSICOS**

**Unidade didáctica 1.** Introdución ao estudo dos metais de transición

**Unidade didáctica 2.** Procesos metalúrxicos

**Unidade didáctica 3.** Introdución á química de coordinación

**Bloque II. QUÍMICA SISTEMÁTICA DOS METAIS DE TRANSICIÓN**

**Unidade didáctica 4.** Elementos do grupo 4: titanio, circonio e hafnio

**Unidade didáctica 5.** Elementos do grupo 5: vanadio, niobio e tántalo

**Unidade didáctica 6.** Elementos do grupo 6: cromo, molibdeno e volframio

**Unidade didáctica 7.** Elementos do grupo 7: manganeso, tecnecio e renio

**Unidade didáctica 8.** Elementos do grupo 8: ferro, rutenio e osmio

**Unidade didáctica 9.** Elementos do grupo 9: cobalto, rodio e iridio

**Unidade didáctica 10.** Elementos do grupo 10: níquel, paladio e platino

**Unidade didáctica 11.** Elementos do grupo 11: cobre, prata e ouro

**Bloque III. METAIS DE TRANSICIÓN INTERNA**

**Unidade didáctica 12.** Elementos lantánidos e actínidos



## ÍNDICE

---

<b>Presentación</b>	7
<b>Os obxectivos</b>	7
<b>Os principios metodolóxicos</b>	8
<b>Os contidos básicos</b>	9
1. Relevancia da química de coordinación	9
2. Conceptos básicos	9
2.1. Concepto de ácido-base de Lewis	9
2.2. Terminoloxía específica de química de coordinación	9
2.3. Nomenclatura dos compostos de coordinación	10
2.4. Índice de coordinación e estereoquímica	10
3. Isomería en compostos de coordinación	10
4. O enlace en compostos de coordinación	11
4.1. Teoría do campo cristalino	11
4.2. Teoría do campo-ligando	12
5. Principais propiedades dos compostos de coordinación	13
5.1. Propiedades espectroscópicas	13
5.2. Propiedades magnéticas	13
6. Aspectos enerxéticos e estruturais dos compostos de coordinación	14
6.1. Efecto Jahn-Teller	14
6.2. Efecto quelato e macrociclo	15
6.2. Efecto <i>trans</i>	16
7. Aplicacións dos compostos de coordinación	16
<b>Actividades propostas</b>	16
<b>Avaliación</b>	17
<b>Bibliografía</b>	17



## **PRESENTACIÓN**

---

Esta unidade didáctica pecha un conxunto de temas destinados a conceptos básicos da materia, encadrados no Bloque I, e abórdase despois de estudar algunhas xeneralidades dos metais de transición e de ver cales son os métodos de beneficio dos metais a escala industrial. Nesta unidade iníciase o estudo da química de coordinación, que é unha parte fundamental da química dos metais de transición. Deste xeito, en todos os temas seguintes do programa do curso farase uso dos coñecementos aprendidos nesta unidade. Ademais, debemos sinalar que moitos procesos industriais e analíticos utilizan compostos de coordinación. Así, estes teñen grande interese en moi diversas áreas, entre as cales se pode destacar a modo de exemplo a medicina, dado que moitos tratamentos anticancerixenos son en realidade terapias con compostos de coordinación.

En canto á temporización desta unidade didáctica, está deseñada para ser desenvolvida nunhas 12-13 horas.

## **OS OBXECTIVOS**

---

### **1. Xerais da materia**

Sentar as bases para que o alumnado adquira un coñecemento xeral e sistematizado dos metais de transición e os seus compostos máis importantes, mediante o exame dos seguintes aspectos: estrutura, propiedades físicas e químicas. Tamén se pretende dar a coñecer as aplicacións industriais, tecnolóxicas e terapéuticas destes metais e os seus compostos.

### **2. Específicos da unidade didáctica**

- Identificar o que é un composto de coordinación e aprender a aplicar as regras específicas de formulación destes compostos.
- Saber distinguir entre os distintos tipos de isomería, aplicando estes coñecementos aos compostos de coordinación, e desenvolver a capacidade de visión espacial.
- Coñecer aspectos básicos das principais teorías de enlace para estes compostos, que permitan comprender e anticipar as súas propiedades ópticas e magnéticas.
- Saber identificar os factores que afectan á estabilidade dos compostos de coordinación.
- Recoñecer a potencialidade deste tipo de compostos en distintos ámbitos, dende aplicacións industriais ata terapéuticas.
- Levar a cabo experimentalmente sínteses sinxelas de compostos de coordinación, a fin de comprender a influencia dos ligandos na cor dos

compostos e familiarizarse coa interpretación das súas propiedades magnéticas.

- Comprender e utilizar a información bibliográfica e técnica referida aos compostos de coordinación.

## **OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS**

---

A docencia desta unidade didáctica basearase nas seguintes actividades:

- **Clases maxistras** (3,5 sesións de 50 minutos). Antes do comezo da unidade didáctica entregarase ao alumnado un guión esquemático cos aspectos máis salientables que se tratarán nas clases maxistras e tamén cos que debe preparar pola súa conta. Na clase maxistral desenvolveranse os principios teóricos e os conceptos fundamentais da unidade. Nestas sesións farase especial fincapé naquelas nocións máis importantes e/ou de difícil comprensión, deixando como traballo persoal do estudante a preparación do resto.
- **Seminarios** (1,5 sesións de 50 minutos). Os seminarios están concibidos como un conxunto de actividades nas que o alumnado debe participar de xeito directo. Neles poderanse resolver dúbidas sobre calquera aspecto ou dificultade relacionada coa materia tratada. Pero, principalmente, estarán dedicados á resolución dos boletíns de cuestións e problemas. Ditos boletíns serán previamente entregados ao alumnado e permitiránlle determinar o aproveitamento do traballo persoal levado a cabo. As cuestións versarán sobre os puntos relevantes e de difícil comprensión da unidade, permitindo ao alumnado determinar ata que punto afondou no tema e o asimilou de modo correcto. Nestes seminarios tamén se tratará de fomentar a participación colectiva na resolución de problemas, contribuíndo deste xeito a que o alumnado fale en grupo. Así, as cuestións serán resoltas polo estudantado, actuando o profesorado como mero orientador ou puntualizador daquelas cuestións que o estudantado en xeral non sexa capaz de dirimir.
- **Titorías**. Entrevistas persoais levadas a cabo co fin de orientar o alumnado de xeito individualizado. Nas titorías resolveranse as dúbidas e dificultades xurdidas durante o proceso de aprendizaxe.
- **Prácticas de laboratorio** (2 sesións de 4 horas cada unha). Prepararase algún composto de coordinación, co fin de aplicar e afondar nos coñecementos teóricos adquiridos, así como de fomentar a destreza do alumnado no laboratorio.

## OS CONTIDOS BÁSICOS

---

### 1. Relevancia da química de coordinación

Neste apartado intentarase fixar a atención do alumnado no tema que se vai estudar. Polo tanto, falarase aquí da importancia que ten este tipo de química. Así, faremos un pouco de historia, facendo notar que o estudo desta química é relativamente recente e poñendo de manifesto cales foron os principais avances no campo. Ao mesmo tempo iranse vendo os moi distintos ámbitos de aplicación deste particular campo da química, tanto na vida cotiá como no eido industrial ou terapéutico.

### 2. Conceptos básicos

Unha vez que se indicou por que é importante adquirir uns coñecementos básicos sobre química de coordinación, pasarase a estudar unha serie de conceptos básicos relacionados coa mesma, que nos permitan adquirir unha linguaxe común.

#### 2.1. Concepto de ácido-base de Lewis

Revisarase nesta epígrafe a teoría ácido-base de Lewis, xa previamente estudada polo estudantado. Verase como o proceso de formación dun composto de coordinación é un proceso ácido-base de Lewis, onde o ácido de Lewis é un metal ou ión de transición. Razoarase por que este proceso está especialmente favorecido para estes metais, en comparación cos metais dos grupos principais.

#### 2.2. Terminoloxía específica de química de coordinación

Definiranse aquí todos aqueles conceptos que son propios da química de coordinación. Así, verase o que é un ligando, diferenciarase entre complexo e composto de coordinación, definirase o termo índice ou número de coordinación, etc.

Do mesmo xeito, farase unha clasificación dos ligandos. Comezarase a clasificalos en base á súa denticidade, introducindo tamén aquí os conceptos de ligando quelato, macrociclo, terminal e ponte. Posteriormente procederase á clasificación electrónica dos ligandos, que se basea no seu carácter de dador  $\sigma$  e/ou aceptor  $\pi$ .

### 2.3. Nomenclatura dos compostos de coordinación

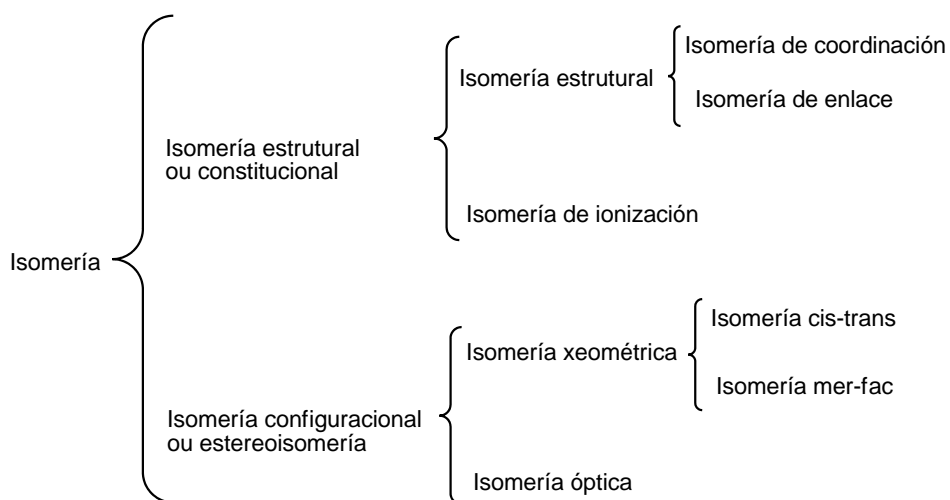
Neste apartado mencionaranse as regras específicas de nomenclatura e formulación dos compostos de coordinación segundo a IUPAC, e empezaranse por comentar a denominación específica que reciben os ligandos nos complexos. Estas regras relacionaranse coas pautas xa coñecidas polo alumnado para a formulación de compostos inorgánicos simples. Finalmente, presentaranse exemplos de cada tipo de situación que se pode atopar en química de coordinación.

### 2.4. Índice de coordinación e estereoquímica

Verase neste apartado cal é a xeometría dos compostos de coordinación en función do seu índice de coordinación. Porase de manifesto que esta non é unha cuestión nova, senón que se seguen as mesmas regras da teoría de repulsión dos pares electrónicos da capa de valencia (TRPECV), xa estudada con anterioridade polo alumnado. Polo tanto aplicaranse os conceptos xa previamente aprendidos a este novo tipo de compostos, facendo fincapé en cales son as estereoquímicas máis habituais.

## 3. Isomería en compostos de coordinación

Comezaranse aquí por facer unha clasificación xeral da isomería, dividíndoa nos seus dous grandes grupos: isomería estrutural ou constitucional e isomería configuracional ou estereoisomería. A continuación debullaranse a subdivisión destes dous grandes tipos de isómeros de acordo co esquema 1.



Esquema 1. Tipos de isomería

Farase notar que, se ben foi nos primeiros compostos nos que se detectou e estudou, a isomería non é unha propiedade restrinxida aos compostos orgánicos. Porase así de manifesto que todos os tipos de isomería que se dan neses compostos tamén están presentes nos complexos metálicos. Ademais, incidirase nos tipos de isomería que son exclusivos dos compostos de coordinación.

Todo este desenvolvemento teórico irá acompañado de significativos exemplos, que axuden a discernir claramente entre as diferentes isomerías. Así, a modo de resumo podemos dicir que neste apartado se pretende, tal como xa se dixo, que o alumnado aprenda a distinguir as distintas clases de isómeros, pero tamén que fomente a súa visión espacial.

#### 4. O enlace en compostos de coordinación

Baixo esta epígrafe introducirase o alumnado no estudo das distintas teorías que explican o enlace nos complexos metálicos.

##### 4.1. Teoría do campo cristalino

Comezarse por expoñer a teoría do campo cristalino, por ser a que explica e xustifica de xeito máis sinxelo todas as propiedades dos compostos de coordinación. Verase como afecta a presenza dos ligandos á enerxía dos orbitais  $d$  dos metais, en función do número de ligandos que rodean o ión central e da xeometría que adoptan. Farase máis fincapé nas xeometrías octaédrica e tetraédrica (Figura 1), se ben tamén se amosará como se desdobran os orbitais noutras xeometrías menos habituais, tales como a plano cadrada, pirámide de base cadrada ou bipirámide trigonal. Indicaranse cales son os factores que afectan o desdoblamento de campo ( $\Delta$ ). Entre eles atópanse os propios ligandos, e a súa ordenación en función da magnitude de  $\Delta$  que provocan conducirá a introducir a serie espectroquímica.

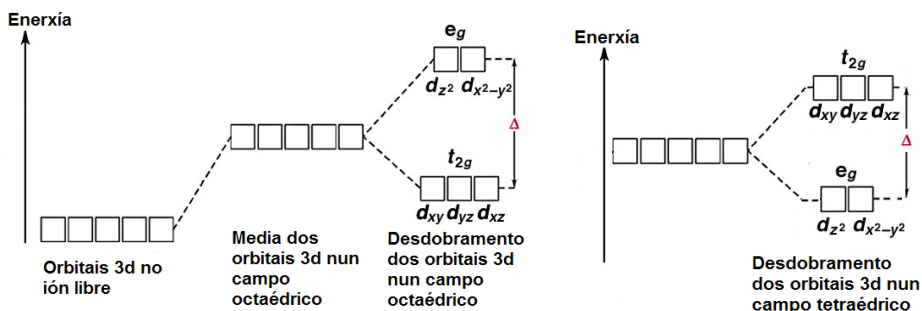


Figura 1. Desdoblamento dos orbitais  $d$  en campo octaédrico e tetraédrico. As enerxías son puramente orientativas e non reflicten a magnitude relativa de  $\Delta$  en campo octaédrico e tetraédrico.

Analizarase como se colocan os electróns nos orbitais  $d$  en función dos valores relativos de  $\Delta$  e a enerxía de apareamento dos electróns ( $P$ ), poñendo así de manifesto que, nalgúns casos, para unha mesma configuración  $d^n$  existen dúas distribucións electrónicas posibles. Neste contexto definirase o que é unha situación de baixo *espín* (ou campo alto) e de alto *espín* (ou campo baixo). Tamén se verá o que é e como se calcula a enerxía de estabilización do campo cristal (EECC), enerxía esta que permite ver a estabilidade relativa dos complexos.

## 4.2. Teoría do campo-ligando

A pesar do alto grao de acerto da teoría do campo cristalino en reproducir e interpretar as propiedades deste tipo de compostos, esta parte dunha premisa falsa: que o enlace metal-ligando é unha interacción puramente electrostática. Por iso, esta teoría vese superada, que non excluída, pola teoría do campo-ligando, que é a teoría orbital molecular aplicada a compostos de coordinación. Farase unha breve introdución a este tratamento, centrándonos principalmente no caso dun complexo octaédrico. Chegarase así a establecer o diagrama de orbitais moleculares para compostos  $ML_6$ , onde L é un ligando dador  $\sigma$  (Figura 2).

Para rematar esta epígrafe porase de manifesto como a mellor teoría non é sempre a que mellor explica os feitos, senón que, en moitas ocasións, o mellor tratamento é aquel que sendo máis manexable se aproxima á interpretación dos feitos.

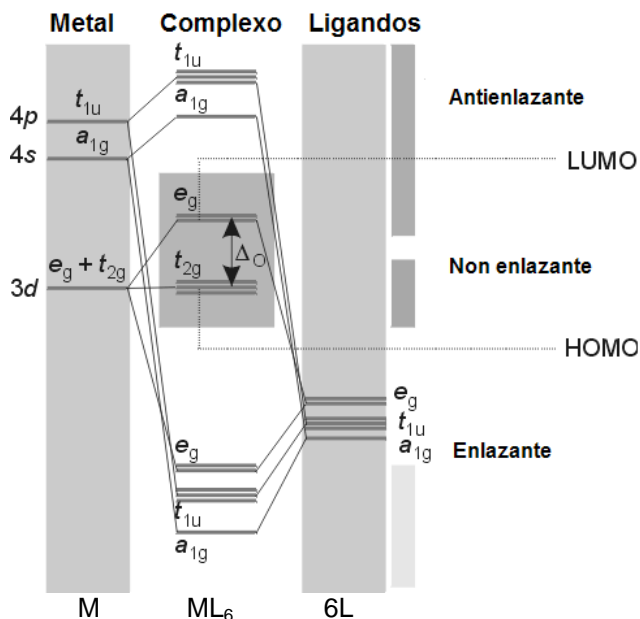


Figura 2. Diagrama OM para complexos  $ML_6$

## 5. Principais propiedades dos compostos de coordinación

Neste apartado empregarase a teoría do campo cristalino para intentar explicar as propiedades espectroscópicas e magnéticas nos compostos de coordinación.

### 5.1. Propiedades espectroscópicas

Verase como e por que a maioría destes compostos de metais de transición presentan cor e cal é dita cor en función da lonxitude de onda á que absorben enerxía (Figura 3).

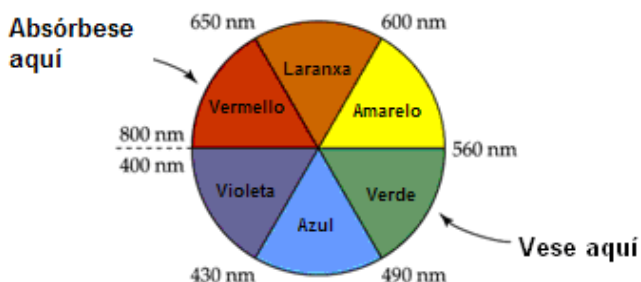


Figura 3. Rexión visible do espectro, amosando as cores

Analizarse tamén como a espectroscopia UV-Vis permite ver a enerxía da onda absorbida e, polo tanto, predicir a cor, ao tempo que calcular o desdoblamento do campo cristal ( $\Delta$ ). Relacionarase este cálculo co ordenamento dos ligandos na serie espectroquímica.

### 5.2. Propiedades magnéticas

As propiedades magnéticas deste tipo de compostos son facilmente interpretables á luz da mencionada teoría do campo cristalino, posto que, salvo excepcións, o momento magnético do composto correspóndese co momento de *espín* só. Así, a contribución orbital ao momento magnético total é, en xeral, moi pequena para compostos de coordinación de metais de transición e, polo tanto, este pode calcularse de acordo coa ecuación

$$\mu = \sqrt{n(n + 2)} \quad \text{con } n = \text{número de electróns desapareados}$$

Porase de manifesto como o cálculo experimental do momento magnético permite en moitas ocasións decidir:

- O estado de oxidación do ión metálico central.
- A xeometría do complexo.
- Se estamos ante unha situación de alto ou baixo *espín*.

Tamén se fará fincapé en que este estudo é particularmente útil para compostos mononucleares. No caso de complexos polinucleares con ligandos ponte o posible aparellamento magnético entre centros metálicos leva a desviacións do momento magnético con respecto ao esperado, polo cal a interpretación do momento magnético require estudos máis complexos.

## 6. Aspectos enerxéticos e estruturais dos compostos de coordinación

Estudaranse aquí diversos factores que afectan á enerxía e á xeometría deste tipo de compostos. Só se fará referencia a aqueles fenómenos máis salientables, que son os que se analizan a continuación.

### 6.1. Efecto Jahn-Teller

Explicarase o que é o efecto Jahn-Teller e como este afecta á enerxía dos orbitais *d* e á xeometría de compostos nos que existen estados de *espín* dexenerados. Detallaranse todas aquelas situacións en que este efecto se pode producir, se ben se fará notar que é especialmente importante en complexos octaédricos, sobre todo cando a dexeneración afecta os orbitais  $e_g$ .

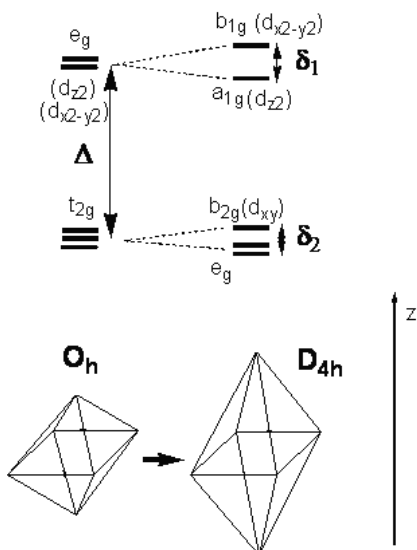
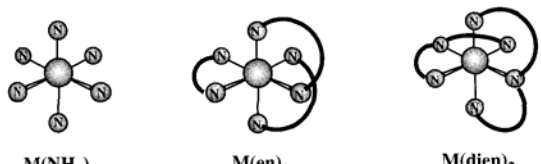


Figura 4. Desdoblamento dos orbitais e elongación do octaedro para un sistema que presenta efecto Jahn-Teller

Así, porase de manifesto como a rotura da dexeneración enerxética vai asociada a unha diminución na simetría do sistema, que en último caso leva consigo a elongación do octaedro (Figura 4). Esta deformación do poliedro ás veces é tan notable que fai que non se poida afirmar categoricamente cal é a estereoquímica do composto. Deste xeito, farase notar como en ocasións non é doado discernir entre unha xeometría octaédrica, plano cadrada ou ben pirámide de base cadrada.

## 6.2. Efecto quelato e macrociclo

Verase aquí como a presenza dun ligando quelatante incrementa a estabilidade dun complexo con respecto a aquel en que os ligandos son monodentados (ver Figura 5).



Ligando	Complejo	Constante de formación
NH <sub>3</sub>	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	$\beta_6 = 1 \times 10^8$
en	Ni(en) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	$\beta_3 = 4 \times 10^{18}$
dien	Ni(dien) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$\beta_2 = 8 \times 10^{18}$

Figura 5. Representación esquemática dun complexo con ligandos monodentados e complexos con ligandos quelato, e constantes de estabilidade relativas

Comentarase como o mesmo efecto se produce cando o ligando é un macrociclo, posto que este é un tipo particular de ligando quelatante (Figura 6).

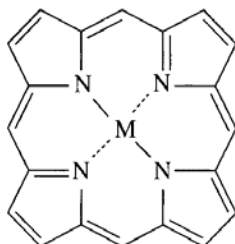


Figura 6. Complexo con ligando macrociclo

### 6.3. Efecto *trans*

Sinalarase aquí que realmente este é un efecto cinético, que se dá especialmente en complexos plano-cadrados. Definirase o concepto, poñendo de manifesto que certos ligandos presentes nun complexo metálico e que se atopan en posición *trans* a outros labilizan o enlace destes últimos co metal. Farase notar que este é un efecto moi importante para levar a cabo reaccións de intercambio de ligandos e que, ademais, en certos casos permite illar selectivamente un determinado isómero xeométrico (*cis* ou *trans*) en función da orde de adición de reactivos.

Explicarase como experimentalmente se pode determinar cales ligandos producen unha maior labilización do enlace metal-ligando que teñen en *trans* e, deste xeito, se poden ordenar os ligandos por orde crecente de efecto *trans* (Figura 7).

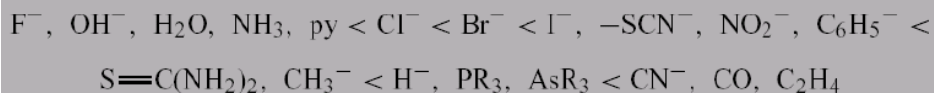


Figura 7. Secuencia de efecto *trans* para algúns ligandos comúns

## 7. Aplicacións dos compostos de coordinación

Comentarase aquí as moi variadas aplicacións que presentan este tipo de compostos. Así, verase a súa utilidade en tan diversos campos como a análise cualitativa, a análise cuantitativa (métodos complexométricos), a metalurxia (tanto na metalurxia clásica como en biometalurxia), en enmascaramento de ións (por exemplo, na eliminación de dureza da auga), como modelos en bioinorgánica, como axentes terapéuticos (tal como na eliminación de metais pesados) ou ben como anticanceríxenos (recordando que o primeiro tratamento de quimioterapia se levou a cabo cun composto de coordinación).

### ACTIVIDADES PROPOSTAS

---

A fin de poñer en práctica os coñecementos adquiridos realizarase un experimento no laboratorio. Este experimento levarase a cabo de xeito individual e será distinto para cada discente. Así, cada estudante preparará un composto de coordinación, o cal illará e caracterizará mediante diversas técnicas. O alumno deberá decidir se o composto pode presentar isomería e, máis especificamente, isomería óptica. Se así fose, rexistrará o seu espectro de dicroísmo circular, para ver se a mostra é un racemato ou ben é un dos isómeros puros.

Ademais, recollerase o espectro UV-Vis do composto obtido, a fin de calcular o desdoblamento do campo cristal e xustificar a súa cor. Do mesmo

xeito, medírase o momento magnético da mostra e analizarase a información obtida. En función dela, intentarase esclarecer cal é o estado de oxidación do ión metálico central, ao tempo que se determinará se o complexo é diamagnético ou paramagnético. Tamén se tratará de dilucidar a xeometría do composto e se este é de alto ou baixo *espín*. Esta información relacionarase coa posición dos ligandos na serie espectroquímica, a fin de ver se os resultados obtidos son coherentes ou non.

## **AVALIACIÓN**

---

Realizarase un seguimento continuo da aprendizaxe do alumnado por medio das actividades e tarefas levadas a cabo tanto dentro como fóra da aula. Así, entregaranse boletíns que conterán cuestións e problemas relacionados coa unidade didáctica e que se resolverán nas clases de seminario. Nestas sesións valorarase tanto a participación activa de todo o estudiantado como o grao de acerto na resolución das cuestións formuladas. Indíquese que non se penalizará a incorrecta solución ao problema ou cuestión senón que se tratará de ver o esforzo realizado e, de ser o caso, onde falla o razoamento. Estes seminarios serán moi útiles para intentar ver o grao de asimilación da materia por parte do alumnado.

De acordo co exposto, aínda que de xeito explícito non se valora a asistencia a clase, implicitamente si, posto que este tipo de valoración continua obriga á presencialidade.

Tamén se valorará o esmero posto na realización da práctica de laboratorio, así como a capacidade de interpretación dos datos obtidos polas distintas técnicas empregadas.

O seguimento do discente complementarase cun exame escrito, que abarcará tanto os contidos teóricos como a práctica de laboratorio, e no que se debe acadar unha avaliación positiva para poder superar os contidos desta unidade didáctica.

Conforme ao mencionado, os criterios de avaliación serán:

- Claridade dos conceptos expresados, valorándose que o alumnado se exprese con propiedade.
- Actitude e aptitude no traballo de laboratorio, valorándose o proceso de investigación levado a cabo.
- Resposta correcta como mínimo ao 50% das preguntas formuladas no exame escrito

## **BIBLIOGRAFÍA**

---

- BASOLO F., JOHNSON R., *Química de los Compuestos de Coordinación*, 1ª ed., Reverté, Madrid, 1980.
- HOUSECROFT C.E., SHARPE A.G., *Química Inorgánica*, 2º ed., Pearson-Prentice Hall, 2006.

- RIBAS-GISPERT J., *Química de Coordinación*, Ediciones Omega, Barcelona, 2000.
- RODGERS G.E., *Química Inorgánica: Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva*, McGraw-Hill Interamericana, Madrid, 1995.
- SHRIVER D.F., ATKINS P.W., *Inorganic Chemistry*, 4<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill Interamericana, Mexico D.F., 2008.
- JOLLY W.L., *The synthesis and characterisation of inorganic compounds*, Waveland Press, 1991.
- WOOLINS J. D., *Inorganic experiments*, VCH, Weinheim, 1994.



Unha colección orientada a editar materiais docentes de calidade e pensada para apoiar o traballo de profesores e alumnos de todas as materias e titulacións da universidade



Servizo de Normalización  
Lingüística