Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Cuaderno de ejercicios para apoyo a la asignatura de

Química de Coordinación



QI. Juan Carlos Hernández Alfaro
Dra. Ana María Velázquez Sánchez

"Cuaderno de ejercicios para apoyo a la asignatura de Química de Coordinación", QI. Juan Carlos Hernández Alfaro, Dra. Ana María Velázquez Sánchez. D. R. ©, 2023, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Delegación Coyoacán, Cp.P. 04510, Ciudad de México.

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución No comercial, No derivada, 4.0 Internacional (CC BY NC ND 4.0 INTERNACIONAL). https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es

Para citar el contenido digital: se sugiere utilizar el formato APA, considerar lo señalado en https://normas-apa.org/citas/

Diseño gráfico elaborado por:
Est. DCV DELGADO BAEZA CLAUDIA INÉS
Est. DCV GARCÍA CAMPOS CARLOS DANIEL
Est. DCV MONTES DE OCA TOVAR LUIS FERNANDO

Dirigido: DCG. VERÓNICA PIÑA MORALES

VNIVERSIDAD NACIONAL AVTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **Actividad de Apoyo a la Docencia**

Cuaderno de ejercicios para apoyo a la asignatura de Química de Coordinación.

Que presenta el pasante: **Juan Carlos Hernández Alfaro**
Con número de cuenta: **309094207** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 24 de Enero de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana María Velázquez Sánchez	
VOCAL	Dra. Esther Agacino Valdes	
SECRETARIO	Dr. Alejandro Solano Peralta	
1er. SUPLENTE	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
2do. SUPLENTE	Q. Edna Berenice Zúñiga Zarza	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Investigación de la Nave 3000 bajo la dirección de la Dra. Ana María Velázquez Sánchez.

Trabajo realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME-PE204818

Índice

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general 1

1.2. Objetivos particulares 1

2. INTRODUCCIÓN

3. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL DIDÁCTICO

3.1. Secciones que componen cada unidad del cuaderno de ejercicios 3

4. DESCRIPCIÓN DE SU UTILIZACIÓN EN LA PRÁCTICA DOCENTE

5. RELACIÓN CON LOS TEMAS DE LA ASIGNATURA

6. CONTENIDO

6.1. Prólogo 11

6.2. Unidad 1.- Nomenclatura e isomería de los compuestos de coordinación 13

6.2.1. Nomenclatura de los compuestos de coordinación 17

6.2.1.1. Sección A: Reglas para nombrar el o los átomos centrales e indicar su estado de oxidación. 18

6.2.1.2. Sección B: Reglas para nombrar a los ligantes. 18

6.2.1.3. Sección C: Reglas para especificar la forma de enlazarse de los ligantes 19

6.2.1.4. Sección D: Reglas para ordenar el nombre de los ligantes y átomo central 21

6.2.1.5. Sección E: Reglas para indicar la geometría mediante el símbolo poliedral 21

6.2.1.6. Sección F: Reglas para describir la configuración geométrica 22

6.2.2. Fórmulas de los compuestos de coordinación 29

6.2.3. Isomería de los compuestos de coordinación 30

6.2.4. Ejercicios resueltos 36

6.2.5. Ejercicios propuestos 67

6.2.6. Solución a los ejercicios propuestos 80

6.2.7. Referencias 99

6.3. Unidad 2.- Teorías de enlace de los compuestos de coordinación 102
6.3.1. Teoría de unión valencia (TUV) 103
6.3.2. Teoría de campo cristalino (TCC) 105
6.3.2.1. Complejos octaédricos 107
6.3.2.2. Complejos tetraédricos 108
6.3.2.3. Complejos cuadrados 110
6.3.3. Distorsión de Jahn-Teller 118
6.3.4. Teoría de orbital molecular (TOM) 119
6.3.5. Propiedades magnéticas 124
6.3.5.1. Diamagnetismo 126
6.3.5.2. Paramagnetismo 127
6.3.5.3. Ferromagnetismo 129
6.3.5.4. Antiferromagnetismo 130
6.3.6. Ejercicios resueltos 132
6.3.7. Ejercicios propuestos 160
6.3.8. Solución a los ejercicios propuestos 177
6.3.9. Referencias 204
6.4. Unidad 3.- Estabilidad y reactividad de los compuestos de coordinación 206
6.4.1. Reacciones de los compuestos de coordinación 207
6.4.2. Efecto quelato 209
6.4.3. Efecto e influencia *trans* 210
6.4.4. Teoría ácidos-bases duros-blandos (ABDB) de Pearson 214
6.4.5. Ejercicios resueltos 216
6.4.6. Ejercicios propuestos 221
6.4.7. Solución a los ejercicios propuestos 223
6.4.8. Referencias 227
6.5. Unidad 4.- Fundamentos de simetría. Introducción a la espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación 228
6.5.1. Simetría molecular 229
6.5.1.1. Operador identidad (E) 229
6.5.1.2. Eje de rotación (C_n) 230
6.5.1.3. Reflexión (σ) 231

6.5.1.4. Inversión (*i*) 233
6.5.1.5. Rotación impropia (S_n) 233
6.5.2. Grupos puntuales 235
6.5.3. Introducción a la espectroscopia infrarroja 238
6.5.3.1. Amino complejos 246
6.5.3.2. Halogenoamino complejos 247
6.5.3.3. Nitro y nitrito complejos 248
6.5.3.4. Nitro complejos 248
6.5.3.5. Nitrito complejo 251
6.5.3.6. Complejos del quelato nitrito 251
6.5.3.7. Vibraciones de compuestos hidratados, acuo e hidroxo complejos 251
6.5.3.8. Acuo complejos (H_2O) 251
6.5.3.9. Hidroxo complejos (OH) 252
6.5.3.10. Cianocomplejos (CN) 252
6.5.3.11. Complejos de tiocianato (SCN) 252
6.5.3.12. Complejos de monóxido de carbono (CO) 253
6.5.3.13. Halógeno complejos 254
6.5.3.14. Complejos de hidruro 254
6.5.4. Ejercicios resueltos 255
6.5.5. Ejercicios propuestos 287
6.5.6. Solución a los ejercicios propuestos 301
6.5.7. Referencias 315
6.6. Unidad 5.- Introducción a los complejos organometálicos y sus aplicaciones 316
6.6.1. Catálisis de los compuestos de coordinación 320
6.6.2. Química bioinorgánica 322
6.6.3. Ejercicios resueltos 325
6.6.4. Ejercicios propuestos 335
6.6.5. Solución a los ejercicios propuestos 342
6.6.6. Referencias 343
7. REFERENCIAS 345

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Presentar un cuaderno de ejercicios resueltos y propuestos con respuestas para la asignatura de Química de Coordinación de la carrera de Química Industrial, con la finalidad de apoyar al proceso enseñanza-aprendizaje de dicha asignatura.

1.2. Objetivos particulares

- Proponer con base en el programa de la asignatura de Química de Coordinación y artículos publicados sobre los diferentes temas, ejercicios resueltos metodológicamente para comprender mejor los contenidos estudiados en la misma.

- Mostrar una metodología para resolver los ejercicios de los diferentes temas estudiados en la asignatura de Química de Coordinación.

- Resolver los ejercicios propuestos, empleando la metodología aprendida y comparar los resultados con los que se proponen al final de cada tema, esto coadyuvará al proceso de autoevaluación.

2. Introducción

La asignatura de química de coordinación se imparte en el tercer semestre de la licenciatura de Química Industrial, después de llevar a cabo una revisión de la bibliografía propuesta en el programa observamos que hace falta concretar una metodología para la resolución de los ejercicios.

Con objeto de apoyar a los alumnos con esta metodología para resolver ejercicios por su cuenta, de tal manera que apliquen y complementen sus conocimientos adquiridos durante el proceso de enseñanza-aprendizaje de Química de Coordinación se propuso elaborar este cuaderno de ejercicios, que a diferencia de los que aparecen en los apartados de los distintos libros de química, este material está diseñado especialmente para contribuir con esta metodología de resolución.

Las metodologías son desarrolladas y propuestas en este material, con el propósito de resolver ejercicios de las unidades temáticas contenidas en el programa de la asignatura, mediante el desglose sistemático de un procedimiento en cierto número de pasos. Estas fueron revisadas y aprobadas por el Jurado que evaluó el material.

El desarrollo de cada uno de dichos pasos hará que el usuario de este material se percate de los detalles que se deben de tomar en cuenta para la resolución de los ejercicios; aspecto muy importante en el proceso de enseñanza-aprendizaje tanto en un curso presencial o estudios autodidactas, mixtos o a distancia, siendo estos último los que presentan mayor necesidad de un material de estas características.

Así mismo, con este material se pretende apoyar el trabajo del docente de la asignatura de Química de Coordinación, poniendo a su disposición ejercicios resueltos y propuestos que pueden emplear durante sus clases como aplicación de los conceptos vistos en ellas. Cabe destacar que este material no pretende sustituir un curso presencial y mucho menos al docente, pues la consulta de un sinfín de libros no sustituye nunca las habilidades que un docente logra al transmitir sus conocimientos y su experiencia.

Además del apoyo que se brindará a la parte de la enseñanza experimental, debido a que los conceptos y la metodología para el desarrollo de los ejercicios coadyuvará a la resolución de los problemas planteados en el laboratorio de la asignatura de Química de Coordinación.

3. Descripción del material didáctico

El cuaderno de ejercicios se encuentra conformado por 5 unidades temáticas, cada una de ellas dividida en 4 secciones, las cuales se enlistan y describen más adelante. La temática de cada unidad se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Nombre de las unidades que comprenden el cuaderno de ejercicios.

Unidad	Temática de la unidad
Unidad I	Nomenclatura e isomería de los compuestos de coordinación.
Unidad II	Teorías de enlace de los compuestos de coordinación.
Unidad III	Estabilidad y reactividad de los compuestos de coordinación.
Unidad IV	Fundamentos de simetría. Introducción a la espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación.
Unidad V	Introducción a los compuestos organometálicos y sus aplicaciones.

3.1. Secciones que componen cada unidad del cuaderno de ejercicios

- **Introducción teórica**

  Está conformada por una serie de conceptos e información sobre el tema de la unidad, dicha información se recopiló de la bibliografía básica y complementaria que marca el programa de la asignatura, y de otras fuentes adicionales que se indican.

  Se cuidó de presentar dicha información de la forma más concisa, directa y comprensible para el usuario del material, pues una recopilación detallada de información sobre la química de coordinación conllevaría cientos de páginas y sería poco práctico para el usuario. Además, se cuidó que la información al inicio de cada unidad debe de cumplir con los conocimientos requeridos para la resolución de los ejercicios, tanto resueltos como propuestos.

  Un componente importante en esta sección son las metodologías diseñadas y propuestas para la resolución de los ejercicios, se encuentran contenidas en todas las unidades, exceptuando la unidad III.

Esto se realizó con el propósito de ofrecer al usuario un procedimiento práctico y secuencial aplicando sus conocimientos adquiridos durante sus asignaturas y con el presente material para resolver los ejercicios que se presentan en las dos secciones siguientes.

- **Ejercicios resueltos**

Sección conformada por una serie de ejercicios recopilados de la bibliografía básica, complementaria del programa de la asignatura y de otras fuentes adicionales, esto último con dos propósitos principales: el primero, ofrecer ejercicios de complejidad que oscila de menor a mayor, y el segundo, utilizar compuestos haciendo mención de su aplicación en catálisis, química bioinorgánica y en procesos de la industria química en general, con el fin de poner a disposición del lector un conocimiento adicional y además, ampliar su visión de la aplicación de la química de coordinación. El número de ejercicios resueltos por cada unidad se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Número de ejercicios resueltos por cada unidad.

Unidad	Número de Ejercicios resueltos
Unidad I. Nomenclatura e isomería de los compuestos de coordinación	20
Unidad II. Teorías de enlace de los compuestos de coordinación	27
Unidad III. Estabilidad y reactividad de los compuestos de coordinación	10
Unidad IV. Fundamentos de simetría. Introducción a la espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación	21
Unidad V. Introducción a los compuestos organometálicos y sus aplicaciones.	10

Estos ejercicios fueron resueltos, haciendo uso de la metodología propuesta en la sección anterior, buscando mostrar de forma explícita lo que conlleva realizar cada uno de los pasos y el uso de los conceptos mostrados en la sección de introducción teórica de cada unidad.

- **Ejercicios propuestos**

Esta sección está conformada por una serie de ejercicios recopilados de la bibliografía básica y complementaria del programa de la asignatura, y de otras fuentes adicionales, esto último con el fin ya mencionado anteriormente. El número de ejercicios propuestos por cada unidad se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Número de ejercicios propuestos por cada unidad.

Unidad	Número de Ejercicios propuestos
Unidad I. Nomenclatura e isomería de los compuestos de coordinación	44
Unidad II. Teorías de enlace de los compuestos de coordinación	68
Unidad III. Estabilidad y reactividad de los compuestos de coordinación	15
Unidad IV. Fundamentos de simetría. Introducción a la espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación	24
Unidad V. Introducción a los compuestos organometálicos y sus aplicaciones	15

La diferencia en este caso es que no se muestra el desarrollo para llegar a su solución, con el fin de ofrecer un reto a cada usuario del material para que aplicando sus conocimientos adquiridos hasta este punto desarrolle y ofrezca una respuesta a cada ejercicio.

- **Respuesta a los ejercicios propuestos**

Esta sección complementa a la sección de Ejercicios propuestos para que el usuario disponga de la solución de dichos ejercicios, con el fin de comparar sus respuestas y determinar si llegó al resultado esperado aplicando la metodología estudiada.

- **Referencias**

  En esta última sección aparecen todas las referencias bibliográficas usadas para la elaboración de cada unidad para que puedan ser empleadas como una bibliografía adicional a la mostrada en el programa de la asignatura, o en su caso, por interés del lector acceda a más información sobre la aplicación de la que se haya hecho mención.

  Adicionalmente se presenta la bibliografía completa del material al final del cuaderno de ejercicios.

4. Descripción de su utilización en la práctica docente

El empleo del cuaderno de ejercicios complementa el curso presencial teórico-práctico de la asignatura de Química de Coordinación. Este material estaría a la disposición de los estudiantes que cursen, recursen o deseen preparar sus exámenes parciales, ordinarios y/o extraordinarios de esta asignatura.

Si el usuario o la usuaria de este material toma el curso presencial, podrá leer la sección de introducción teórica, ya sea anticipada, durante o posterior a las clases, de los temas del programa. Esto es con el propósito de tener cierta noción del tema antes de la clase, para reforzar los conocimientos vistos durante la clase o proveer de un material de estudio para recordar conocimientos de clases anteriores.

Se recomienda que los estudiantes revisen la sección correspondiente a ejercicios resueltos después de haber visto en clase todos los temas necesarios para la resolución de estos. También esta sección se encuentra disponible para los docentes, con el fin, si es que así lo requieren, de tomar algunos de estos ejercicios y resolverlos durante la clase.

La sección de ejercicios propuestos deberá ser desarrollada por el usuario o usuaria solo después de haber revisado las dos primeras secciones de la unidad correspondiente, debido al propósito de este material. Cuando los estudiantes hayan desarrollado y resuelto por su parte estos ejercicios podrán comparar sus resultados con la sección de respuesta a los ejercicios propuestos, con el fin de verificar si obtuvo la respuesta presentada, si no es el caso, se recomienda realizar una revisión de los pasos desarrollados o pedir una asesoría con el docente correspondiente.

Finalmente, la sección de referencias dispondrá de las diferentes fuentes que se consultaron para la realización de este cuaderno de ejercicios, con el objetivo de ofrecer recursos bibliográficos adicionales a las que se presentan en el programa de la asignatura, diversificando las opciones que puede elegir el alumno para estudiar de manera extra a la clase.

Además, como ya se mencionó, algunos ejercicios enuncian la aplicación de compuestos en catálisis, química bioinorgánica e industria química en general, sus referencias correspondientes pueden ser revisadas por los estudiantes fácilmente, la base de datos ScienceDirect®, misma que se consultó para la realización de este material, este recurso

está disponible en línea en la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM, con libre acceso para los estudiantes, docentes e investigadores de la UNAM.

En el caso que el cuaderno de ejercicios sea usado por estudiantes inscritos en el examen extraordinario correspondiente a la asignatura, se recomienda seguir el orden mencionado anteriormente, sugiriendo además apoyarse con asesorías de los docentes que imparten la materia.

5. Relación con los temas de la asignatura

La asignatura de química de coordinación es teórico-práctica, se imparte en el tercer semestre de la Licenciatura en Química Industrial y es de carácter obligatorio. Como indica su programa la asignatura está conformada por 8 unidades temáticas las cuales se resumen en la Tabla 4, junto con el número de horas teóricas y prácticas para cada unidad.

Tabla 4. Temas que comprenden la asignatura de química de coordinación y su número de horas teóricas y prácticas de cada unidad.

Unidad	Temas	Horas teóricas	Horas prácticas
1	Introducción a los compuestos de coordinación	7	6
2	Isomería	7	6
3	Teorías de enlace para compuestos de coordinación	10	12
4	Estabilidad y reactividad de complejos	4	6
5	Propiedades magnéticas	3	3
6	Fundamentos de simetría	5	3
7	Breve introducción a los compuestos organometálicos	5	3
8	Aplicaciones de los compuestos de coordinación y organometálicos	7	9

Fuente: Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.

Partiendo de este temario y analizando sus correspondientes subtemas, se decidió conformar el cuaderno de ejercicios en las 5 unidades temáticas de la Tabla 1, reduciéndose el número de unidades debido a la relación que guardan algunos temas al momento de resolver los ejercicios contenidos en este material y, además, debido a que se menciona la unidad 8 del programa en algunos ejercicios de las otras unidades de este material.

La relación entre el contenido temático del programa de la asignatura de química de coordinación y las unidades del cuaderno de ejercicios se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Relación entre las unidades del cuaderno de ejercicios y las unidades del programa de la asignatura en equivalencia temática.

Temas de las unidades que conforman el cuaderno de ejercicios	Temas de las unidades del programa de la asignatura de química de coordinación
Unidad I. Nomenclatura e isomería de los compuestos de coordinación	Unidad 1. Introducción a los compuestos de coordinación
	Unidad 2. Isomería
	Unidad 8. Aplicaciones de los compuestos de coordinación y organometálicos
Unidad II. Teorías de enlace los compuestos de coordinación	Unidad 3. Teorías de enlace para los compuestos de coordinación
	Unidad 5. Propiedades magnéticas
Unidad III. Estabilidad y reactividad de los compuestos de coordinación	Unidad 4. Estabilidad y reactividad de los complejos
Unidad IV. Fundamentos de simetría. Introducción a la espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación	Unidad 6. Fundamentos de simetría
Unidad V. Introducción a los compuestos organometálicos y sus aplicaciones	Unidad 7. Breve introducción a los compuestos organometálicos
	Unidad 8. Aplicaciones de los compuestos de coordinación y organometálicos

Además, se buscó que la seriación de los temas del cuaderno de ejercicios no difiriera abruptamente con la seriación del programa de la asignatura, con el fin de que pueda ser usado por los estudiantes mientras vayan avanzando en su curso teórico-práctico.

6. Contenido

6.1. Prólogo

La idea de crear el presente material surgió a raíz de identificar la ausencia de un cuaderno de ejercicios dirigido a la asignatura de Química de Coordinación de la Licenciatura de Química Industrial impartida en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, con la principal característica de ofrecer una metodología para la resolución de una serie de ejercicios resueltos y propuestos con respuesta, precedida por una introducción teórica, con los conceptos necesarios para resolver dichos ejercicios.

En cada unidad temática, se presenta la introducción teórica de la forma más concisa y resumida posible, seguida de la propuesta sobre el diseño de la metodología. Después, se desglosan los ejercicios resueltos usando la metodología ya mencionada, y a continuación se muestran una serie de ejercicios propuestos, que, a comparación de los ejercicios resueltos, solo se indica la respuesta, con el fin de que el usuario los desarrolle usando la metodología aprendida y se percate de los detalles a considerar para llegar a la respuesta correcta.

Respecto al contenido temático, cabe aclarar que se incluyó el tema: teoría ácido-base duro-blando de Pearson, a pesar de no estar contenido en el programa de la asignatura. Esta decisión se tomó debido a que es un modelo muy eficaz para predecir la dirección en que ocurren las reacciones químicas de ácidos y bases de Lewis, y dado que los compuestos de coordinación se originan a partir de la interacción de estas dos estructuras químicas, y por ello es necesario incluirlo en este material.

También se menciona algunos tópicos sobre las aplicaciones en el campo de la catálisis, química bioinorgánica y la industria en general de algunos compuestos de coordinación y organometálicos, que aparecen en los ejercicios de este material, con el fin de ampliar la visión del usuario sobre las aplicaciones que posee la química de coordinación. Para el diseño de las estructuras de los compuestos presentados en este material se empleó el software MarvinSketch® versión 14.7.7.0 de la compañía ChemAxon®.

Finalmente, se espera que, al resolver los ejercicios de este cuaderno, se amplíen los conocimientos sobre la química de coordinación, con el fin de coadyuvar en tu formación profesional del Químico Industrial.

Unidad 1

Nomenclatura e isomería de los compuestos de coordinación

6.2. Unidad 1. Nomenclatura e isomería de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación o complejos están formados por un átomo central, generalmente un metal de transición (también pueden ser elementos del bloque s, *p* y *f*), unido mediante enlaces covalentes coordinados a moléculas o iones llamados ligantes (García y Teijon, 1993, p. 95). El número de enlaces covalentes coordinados en un complejo se denomina número de coordinación, el cual puede variar de 2 a 12, siendo 6 el más común (Huheey, Keiter y Keiter, 1997, p. 500). Los complejos pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos.

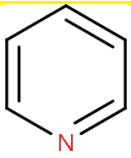
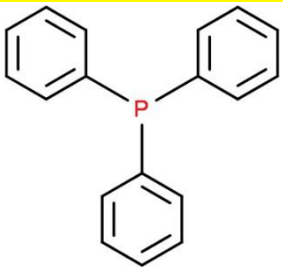
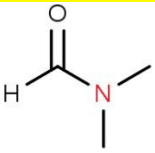
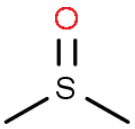
Cada ligante tiene como mínimo un átomo con un par de electrones sin compartir y capaz de formar un enlace con un átomo central (denticidad), mientras que otros poseen más de un átomo con estas características, lo que permite clasificarlos en monodentados, bidentados y polidentados. Los ligantes unidos a un mismo átomo central mediante dos o más átomos se denominan quelatos, mientras que los ligantes puentes se unen a más de un átomo central. Además, existen un tipo de ligantes denominados ambidentados, los cuales poseen la capacidad de enlazarse mediante dos átomos de su estructura, pero no al mismo tiempo, lo que los distingue de los ligantes quelatos. Los complejos que contienen más de un átomo central se denominan complejos polinucleares (García y Teijon, 1993, p. 95).

También existen los ligantes cíclicos y macrocíclicos, estos últimos se definen como ligantes polidentados que tienen sus átomos dadores incorporados o unidos al esqueleto cíclico y que, generalmente, contienen al menos tres átomos dadores y el anillo macrocíclico consta de un mínimo de nueve átomos (Guerao, 2017, p. 17 y Lindoy, 1989).

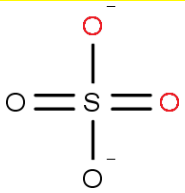
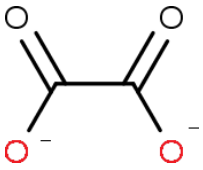
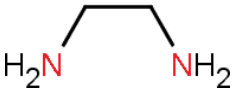
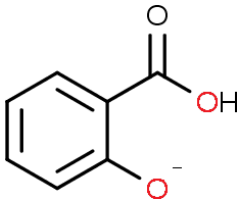
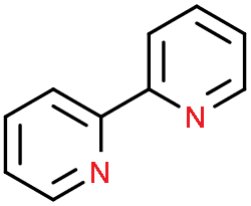
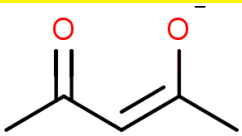
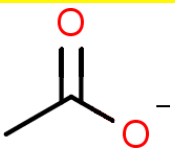
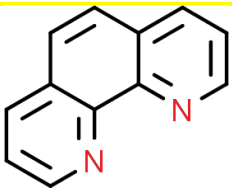
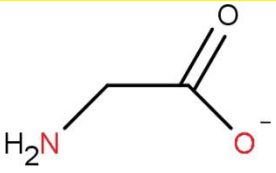
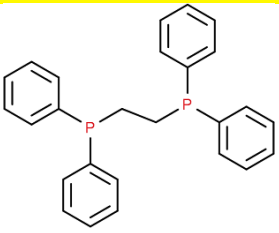
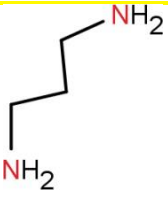
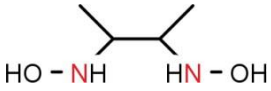
Los ligantes se clasifican en monodentados, bidentados, polidentados, cíclicos, macrocíclicos y ligantes puente. En la Tabla 7 se muestra la clasificación de algunos de los ligantes más comunes y sus abreviaturas, además se indican cuál de ellos tienen la capacidad de ser ligantes puente y aquellos que son ligantes macrocíclicos.

Debido a la gran variedad de compuestos de coordinación y la abundante química asociada a ellos es necesario adoptar una nomenclatura química lo más consensuada posible. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) ofrece recomendaciones sobre la naturaleza y el uso de la nomenclatura química (Hartshorn, Hellwich, Yerin, Damhus y Hutton, 2015).

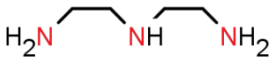
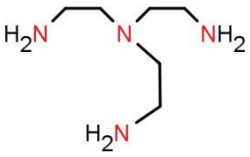
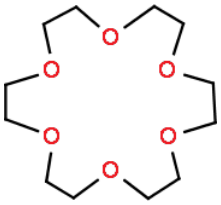
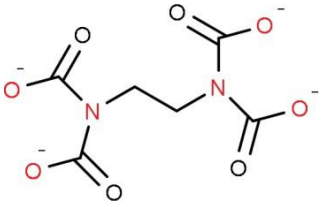
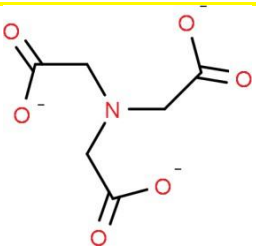
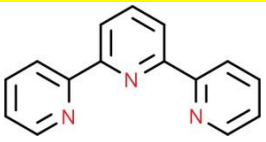
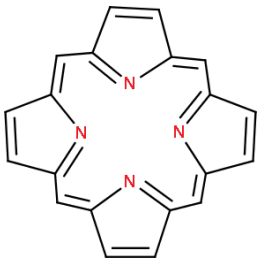
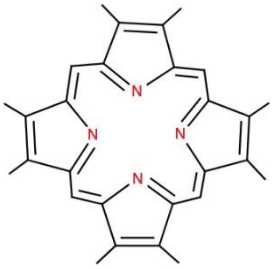
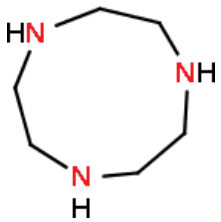
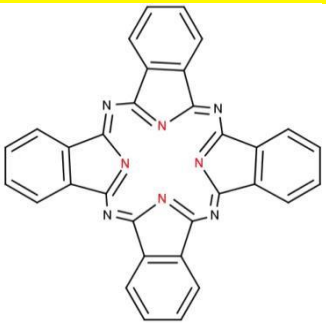
Tabla 7. Ligantes más comunes clasificados de acuerdo con su denticidad y sus abreviaturas más comunes.

Ligantes monodentados			
Ligante	Nombre (abreviatura)	Ligante	Nombre (abreviatura)
F^-	Fluoro[1]	HO^-	Hidroxo[1]
Cl^-	Cloro[1]	NO^+	Nitrosil
Br^-	Bromo[1]	NH_3	Amino
I^-	Yodo[1]	CH_3NH_2	Metilamino ($MeNH_2$)
CN^-	Ciano	H^-	Hidro
H_2O	Acuo[1]	PH_3	Fosfano
O^{2-}	Oxo	HS^-	Mercapto
NH_2^-	Amido	CH_3CN	Acetonitrilo (MeCN)
CO	Carbonilo[1]	CS	Tiocarbonilo[1]
	Piridino (py)		Trifenilfosfano ($P\Phi_3$)
	N,N-dimetil-formamida (DMF)		Dimetilsulfóxido (DMSO)

(Continuación)

Ligantes bidentados			
Ligante	Nombre (abreviatura)	Ligante	Nombre (abreviatura)
NO_2^-	Nitrito[1 2]	SCN^-	Tiocianato[1 2]
CNO^-	Fulminato[1 2]	NCO^-	Isocianato[1 2]
	Sulfato[1]	O_2^{2-}	Peroxo[1]
	Oxalato[1] (ox)		Etilendiamina[1] (en)
	Salicilato[1] (sal)		Bipiridino (bipy)
	Acetilacetonato[1] (acac)		Acetato[1] (OAc)
	1,10-fenantro-lina (phen)		Glicinato[1] (gly)
	1,2-bis(difenil-fosfino)etano[1] (dppe)		Propilendiamina[1] (pn)
	Dimetilglioxima (DMG)		Glicoldimetileter[1] (glime)

(Continuación)

Ligantes polidentados			
Ligante	Nombre (abreviatura)	Ligante	Nombre (abreviatura)
	Dietilentriamina[1] (dien)		Trietilentetramina[1] (trien)
	18-corona-6[3] (18-C-6)		Etilendiaminotetra-acetato (EDTA)
	Triacetatonitrilo[1] (NTA)		Terpiridina (terpy)
	Porfirina[3] (Por)		Octaetilporfirina[3] (OEP)
	1,4,7-triazaciclo-nonano[3] (tacn)		Ftalocianinas[3] (Pc)
A = Átomos capaces de enlazarse [1] Ligantes puente [2] Ligantes ambidentados [3] Ligantes macrocíclicos			

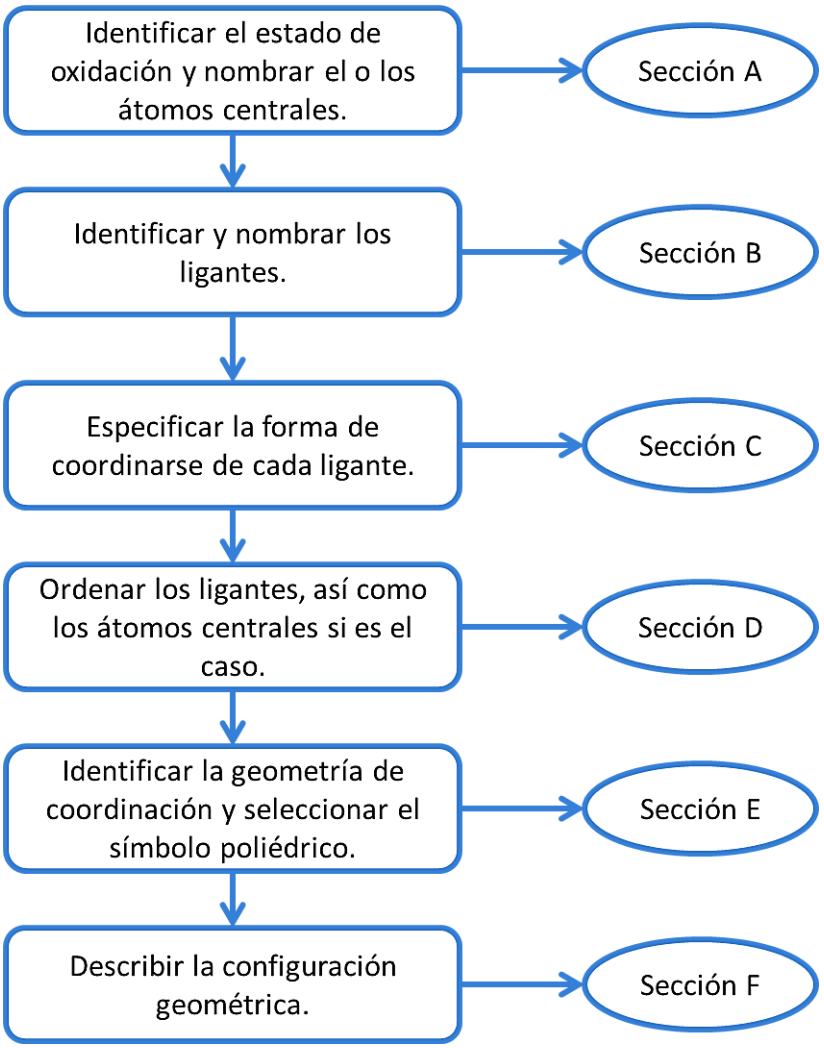
Fuente: García y Teijon, 1993, p. 96 y Nakamoto, 2009.

Para el caso de la nomenclatura de los compuestos de coordinación, las recomendaciones se encuentran en la publicación *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recomendations 2005*, las cuales se basan en una nomenclatura de adición (Connelly, Damhus, Hartshorn y Hutton, 2005).

6.2.1. Nomenclatura de los compuestos de coordinación

La metodología propuesta para nombrar un compuesto de coordinación se resume en el Diagrama 1. Cada uno de los pasos se desglosa más detalladamente en la sección correspondiente, las cuales se basan en la publicación *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recomendations 2005*.

Diagrama 1. Metodología para nombrar un compuesto de coordinación y secciones que detallan las reglas a seguir en cada paso.



6.2.1.1. Sección A: Reglas para nombrar el o los átomos centrales e indicar su estado de oxidación.

a) Para todo compuesto iónico el anión se nombra antes del catión, unidos por la preposición “de”.
b) Para compuestos de coordinación catiónicas y neutras se usará el nombre del átomo central sin modificaciones, y si es el caso, se indicará que se trata de un catión, con el fin de no crear ambigüedad.
c) Para compuestos de coordinación aniónicos se usará la terminación *-ato* en el nombre del átomo central.
d) Si existen dos o más átomos centrales idénticos se utilizarán los prefijos numéricos *di, tri, etc.*
e) La existencia de dos átomos centrales enlazados se indicará con los símbolos atómicos correspondientes, separados por un guion largo y entre paréntesis (M—M´), donde M y M´ representan los átomos metálicos enlazados. Dicha notación se colocará después del nombre y antes del estado de oxidación.
f) El estado de oxidación del átomo central será colocado en números romanos y entre paréntesis, después del nombre y sin espacios *(*nomenclatura Stock*)* (Rayner-Canham, 2000, p. 427).
g) Alternativamente, la carga de una entidad de coordinación puede indicarse al final del nombre con números arábigos, con el signo de carga correspondiente y entre paréntesis *(*nomenclatura Ewens-Basett*)* (Rayner-Canham, 2000, p. 427). **Esta nomenclatura está recomendada para entidades polinucleares.**

6.2.1.2. Sección B: Reglas para nombrar a los ligantes

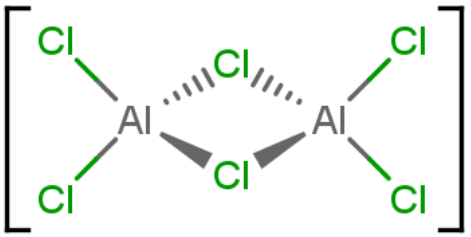
a) Los nombres de los ligantes se colocarán en orden alfabético.
b) Los nombres aceptados para los siguientes ligantes son: acuo (H_2O), amino (NH_3), carbonilo (CO) y nitrosilo (NO).
c) Se utilizarán prefijos numéricos para indicar el número de ligantes idénticos y no son considerados para determinar el orden alfabético.
    - Prefijos numerales griegos *di, tri, tetra, etcétera*. Usados para nombres de ligantes simples. No requiere signo de inclusión.
    - Prefijos multiplicativos griegos: *bis, tris, tetrakis, etcétera*. Usados para ligantes complejos (poseen dentro de su nombre prefijos griegos). Requiere signo de inclusión (García y Teijon, 1993, p 96).

d) Se descarta el uso de abreviaciones en los nombres.
e) La terminación en los nombres de ligantes catiónicos o neutros no tendrá modificación.
f) La terminación de los ligantes aniónicos terminan en o y son los mismos que tienen como grupos aislados: H^- hidro, $S_2O_3^{2-}$ tiosulfato, SCN^- tiocianato, etc. Sin embargo, existen algunas excepciones que se muestran en la Tabla 7.
g) Los signos de inclusión serán necesarios para evitar cualquier ambigüedad con los prefijos multiplicativos y su orden es: { [({ [( )] })] }.

6.2.1.3. Sección C: Reglas para especificar la forma de enlazarse de los ligantes

a) La presencia de ligantes puentes será indicada por el prefijo μ (letra griega mu) separado del nombre por un guion. El nombre del o los ligantes puentes será separado de los demás nombres, incluso de los ligantes idénticos (Figura 2).

Figura 2. Complejo polinuclear de aluminio (III) que presenta ligante puente, obsérvese que, aunque los ligantes son equivalentes, al nombrarse se separan los ligantes puentes.



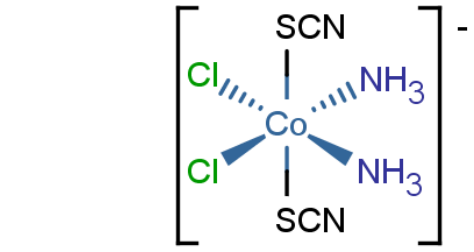
di-μ-cloro-bis[dicloroaluminio(III)]

Fuente: Connelly et al., 2005, p. 148.

b) Cuando un ligante (ambidentado o quelato) puede coordinarse mediante distintos átomos y estos no son contiguos, se utilizará la letra griega *kappa* (κ), seguida del símbolo atómico del átomo enlazante, al final del nombre del ligante y separado de este por un guión, como se ejemplifica en la Figura 3 (Connelly, *et al.*, 2005, p. 155). Ejemplo: -κO, -κS, - κN, etc.
c) Si un quelato se encuentra enlazado al átomo central por dos o más átomos se utilizarán los indicadores *kappa* (κ) necesarios separados por un punto y coma (Ejemplo: -κS;κN, -κO;κN, etc.), mientras que, si se tratan de enlaces mediante el mismo tipo de átomo se utilizarán superíndices numéricos para distinguirlos. Ejemplo: $-\kappa^2S$, $-\kappa^3S$, etc.

d) Para evitar ambigüedad los indicadores *kappa* pueden colocarse al final del nombre del sustituyente donde se encuentran localizados.

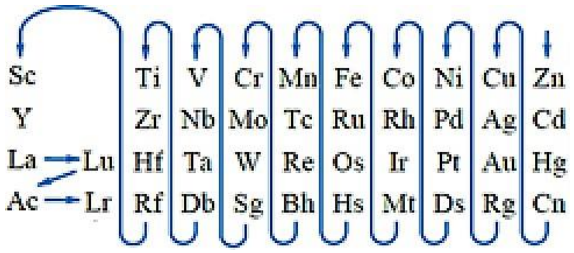
Figura 3. Ejemplo del uso del indicador kappa (κ) para el ligante tiocianato (SCN^-), ya que puede enlazarse tanto por el átomo de azufre como por el de nitrógeno.



diaminodiclorodi(tiocianato-κS)cobaltato(III)

e) Para entidades polinucleares se utilizarán indicadores numéricos (-1κO, 2κO, etc.) para señalar a que átomo central se enlazan. Dicho indicador numérico se origina del orden de la Figura 4.

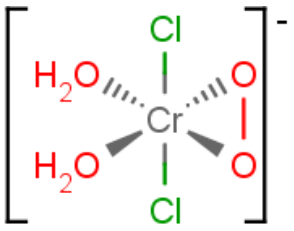
Figura 4. Orden de los nombres de los átomos centrales para compuestos de coordinación polinucleares.



Fuente: Hartshorn et al., 2015.

f) Cuando se presente un ligante con dos o más átomos donadores contiguos se utilizará el prefijo *eta* (η) separado del nombre por un guion y utilizando superíndices para indicar el número de enlaces (Figura 5). Ejemplo: η^2-, η^3-, η^4-, η^5-, etc. Este indicador es muy común para compuestos organometálicos (Conelly, *et al*., 2005, p. 1461 y Hartshorn, *et al*., 2015).

Figura 5. Complejo aniónico de cromo (III) que contiene al ligante peroxo$_2$(O^{2-}), debido a que ambos oxígenos se enlazan al átomo de cromo se utiliza el indicador eta (η^2).



diacuodicloro(η^2-peroxo)cromato(III)

6.2.1.4. Sección D: Reglas para ordenar el nombre de los ligantes y átomo central

a) Los nombres de los ligantes se colocarán antes del o los nombres de los átomos centrales.
b) No habrá espacio entre estas dos partes de la entidad de coordinación.
c) Los nombres de los átomos de especies polinucleares se colocarán en el orden de acuerdo con la Figura 4.

6.2.1.5. Sección E: Reglas para indicar la geometría mediante el símbolo poliedral

a) La geometría de un complejo se indicará mediante el símbolo poliedral correspondiente, de acuerdo con la Tabla 8.
b) Se colocará al inicio del nombre del complejo, encerrada en paréntesis y separada del nombre por un guion.

Tabla 8. Símbolos poliedrales para las diferentes geometrías y números de coordinación. Observe que se encuentran en letras mayúsculas.

Geometría del compuesto de coordinación	Número de coordinación	Símbolo poliedral
Lineal	2	L-2
Angular	2	A-2
Trigonal plano	3	TP-3
Piramidal trigonal	3	TPY-3
Forma T	3	TS-3
Tetraédrica	4	T-4
Cuadrada	4	SP-4
Pirámide cuadrada	4	SPY-4
Disfenoidal (Balancín)	4	SS-4
Bipirámide trigonal	5	TBPY-5
Pirámide cuadrada	5	SPY-5
Octaédrica	6	OC-6
Prisma trigonal	6	TPR-6
Pirámide pentagonal	6	PPY-6
Bipirámide pentagonal	7	PBPY-7
Octaedro, cara monocapa	7	OCF-7
Cubo	8	CU-8
Antiprisma cuadrado	8	SAPR-8
Dodecaedro	8	DD-8
Bipirámide hexagonal	8	HBPY-8
Bipirámide heptagonal	9	HBPY-9

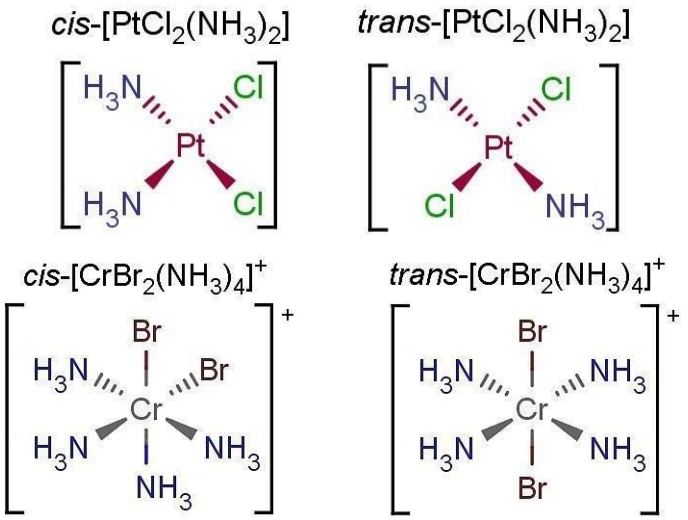
Fuente: Connelly et al., 2005, p. 176.

6.2.1.6. Sección F: Reglas para describir la configuración geométrica

a) Los prefijos *cis- y trans-* se aceptan para complejos con dos ligantes idénticos en geometrías cuadradas y octaédricas, mientras que *mer-* y *fac-* se usan solo en geometrías octaédricas. Se colocan como prefijos y separados por un guion del nombre de la entidad de coordinación o su fórmula.

i. El prefijo *cis* indica que los ligantes idénticos se encuentran en posiciones adyacentes. Mientras que el prefijo *trans* indica que se encuentran en posiciones opuestas, esto se ejemplifica en la Figura 6.

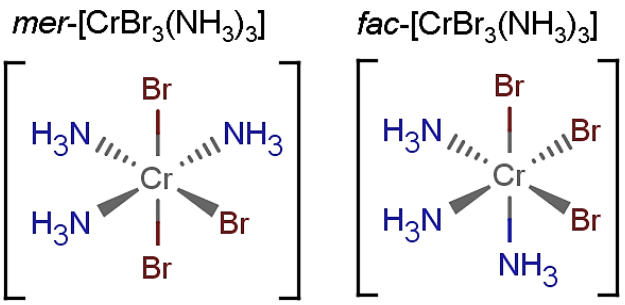
Figura 6. Uso de los prefijos cis y trans en complejos con geometría cuadrada y octaédrica.



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 423.

ii. El prefijo *mer* indica que los ligantes idénticos se encuentran en tres vértices de forma tal que uno de ellos está en posición *cis* con respecto a los otros dos que guardan una relación *trans*, y el prefijo *fac* significa que se encuentran en tres posiciones adyacentes entre ellos (en los vértices de una cara del octaedro) como se observa en la Figura 7.

Figura 7. Uso de los prefijos mer- y fac- en complejos octaédricos.

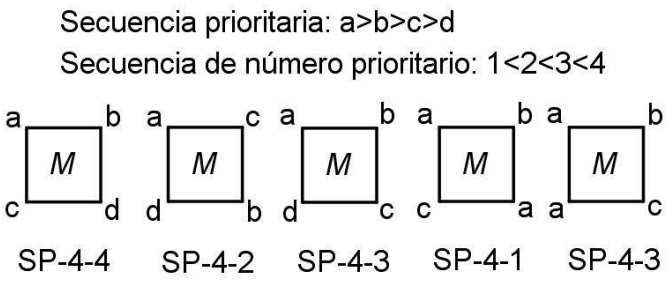


b) Para sistemas complejos (más de dos tipos de ligantes) se recomienda el uso del índice de configuración, el cual permite distinguir los diferentes isómeros geométricos de un compuesto de coordinación. Dicho índice se coloca después del símbolo poliedral y separado por un guion.

   i. Geometría cuadrada

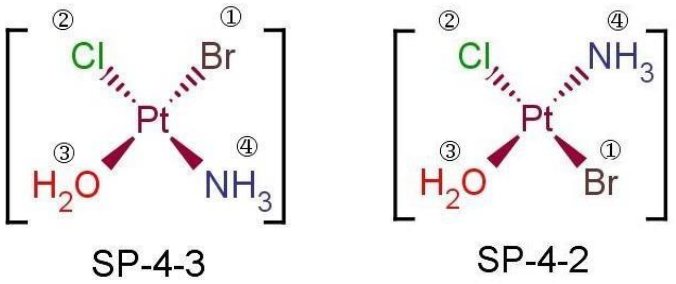
      a. Se asignarán números prioritarios a cada ligante de acuerdo con las reglas de Cahn, Ingold y Prelog (Reglas CIP).
      b. Para esta geometría el índice de configuración consta de un dígito.
      c. Este dígito consta del número prioritario del ligante en posición *trans* al ligante de mayor prioridad, como se muestra en la Figura 8 y Figura 9.

Figura 8. Secuencia prioritaria para los ligantes en complejos de geometría cuadrada y los índices de configuración correspondientes.



Fuente: Connelly et al., 2005, p. 181.

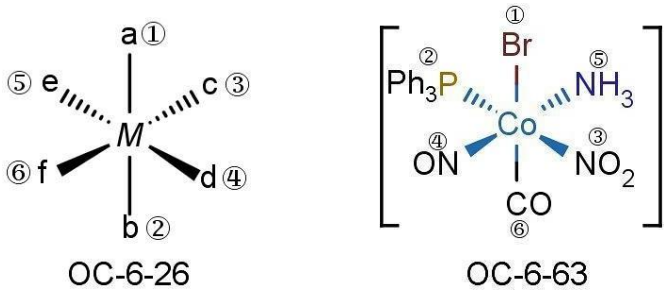
Figura 9. Ejemplo de dos isómeros geométricos con su correspondiente índice de configuración, el cual ayuda a distinguirlos.



ii. Geometría octaédrica

a. Se asignan números prioritarios a cada ligante de acuerdo con las reglas CIP.
b. El índice de configuración consta de dos dígitos.
c. El primer dígito es el número prioritario del átomo ligante en posición *trans* al átomo ligante de número prioritario 1 (el eje formado entre estos dos ligantes se denomina eje de referencia).
d. El segundo dígito es el número prioritario del átomo ligante en posición *trans* al átomo ligante de mayor preferencia en el plano perpendicular al eje de referencia. Un ejemplo de esta asignación se muestra en la Figura 10.

Figura 10. Ejemplo de la asignación del índice de configuración para un complejo octaédrico.

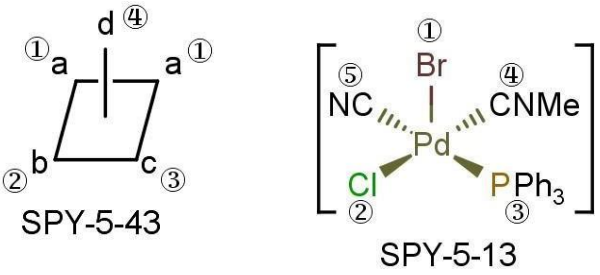


Fuente: Connelly et al., 2005, p. 182

iii. Geometría pirámide cuadrada

a. Se asignan números prioritario a cada ligante de acuerdo con las reglas CIP.
b. El índice de configuración consta de dos dígitos.
c. El primero es el número prioritario del átomo ligante ubicado en el eje simétrico de la estructura piramidal.
d. El segundo dígito es el número prioritario del átomo ligante en posición *trans* al átomo ligante de menor número prioritario en el plano perpendicular al eje simétrico (Figura 11).

Figura 11. Ejemplo de la asignación de índice de configuración para complejos de geometría piramidal cuadrada.

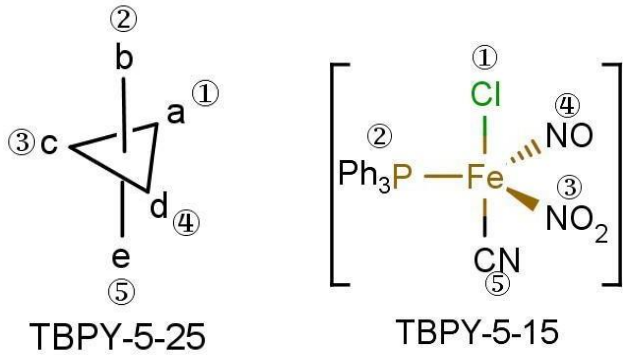


Fuente: Connelly et al., 2005, p. 184.

iv. Geometrías bipiramidales.

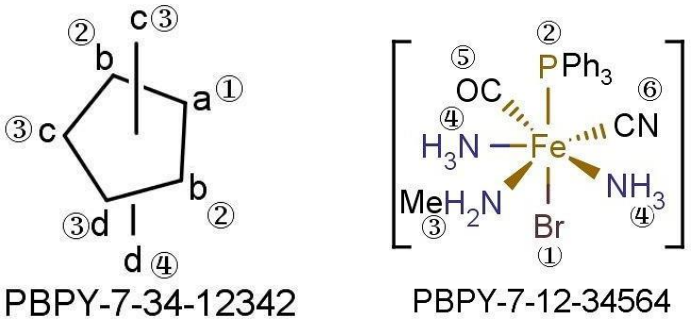
a. Se asignan números prioritarios a cada ligante de acuerdo con las reglas CIP.
b. En sistemas bipiramidales PBPY-7, HBPY-8 y HBPY-9 el índice de configuración consta de dos segmentos separados por un guion, mientras que para un sistema bipiramidal TBPY-5 el segundo segmento se omite, como se puede apreciar al comparar los ejemplos de la Figura 12 y Figura 13.
c. El primer segmento consta de dos dígitos que son los números prioritarios de los átomos ligantes del eje de simetría. El número más bajo se cita primero.
d. El segundo segmento consiste en los números prioritarios de los átomos ligantes en el plano perpendicular al eje de referencia. El primer dígito es el número prioritario de mayor preferencia y el resto de los números serán citados en orden secuencial, ya sea en el sentido de las manecillas del reloj o en contra, **siempre y cuando se elija la dirección que nos dé la secuencia numérica más baja,** como se observa en Figura 13 para un complejo de geometría bipiramidal pentagonal.

Figura 12. Para la geometría bipiramidal trigonal el índice de configuración consta de un solo término de dos dígitos, el cual consta de los números prioritarios del eje de simetría.



Fuente: Connelly et al., 2005, p. 184.

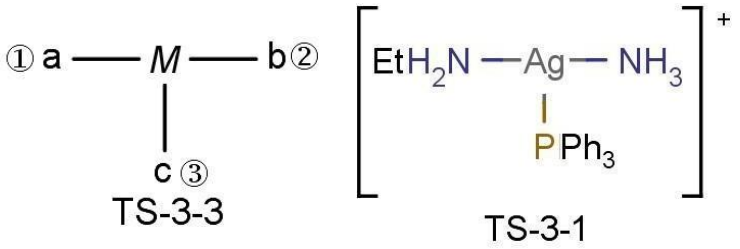
Figura 13. En las geometrías bipiramidales (excepto bipiramidal trigonal) el índice de configuración consta de dos términos.



Fuente: Connelly et al., 2005, p. 185

v. Geometría Forma T.
   a. Se asignan números prioritarios a cada ligante de acuerdo con las reglas CIP.
   b. El índice de configuración consta de un dígito y es el número prioritario del átomo ligante que se encuentra en la base de la T. Un ejemplo para esta configuración se muestra en la Figura 14.

Figura 14. Para esta geometría muy peculiar el ligante en la base de la T determina la configuración, ya que la posición de los otros ligantes es equivalente.

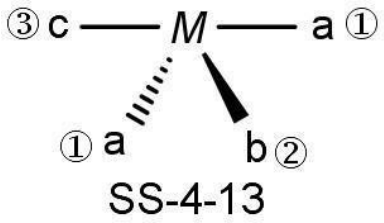


vi. Geometría disfenoidal (balancín)

a. Se asignan números prioritarios a cada ligante de acuerdo con las reglas CIP.

b. El índice de configuración consiste en dos dígitos y son los números prioritarios de los dos átomos ligantes separados por el ángulo más largo. El número más bajo se cita primero (Figura 15).

Figura 15. En el caso de esta geometría las posiciones de los ligante al frente y detrás del plano son equivalentes si la molécula es girada, es por eso por lo que los otros dos ligantes determinan la configuración.



Fuente: Connelly et al., 2005, 185.

6.2.2. Fórmulas de los compuestos de coordinación

Una fórmula lineal de un compuesto se usa para proveer información básica sobre la constitución del compuesto de una manera concisa y conveniente.

a) Secuencia de símbolos dentro de una fórmula de un complejo.
   i. El símbolo o símbolos atómicos de los átomos centrales se enlistarán primero.
   ii. Los símbolos de los ligantes (fórmula lineal, abreviación o acrónimo) se enlistarán en orden alfabético y el orden no dependerá de la carga del ligante.
   iii. Es conveniente mostrar la forma de enlace de los ligantes con el átomo central mediante los descriptores kappa (κ), mu (μ) y eta (η) necesarios.

b) Uso de signos de inclusión.
   i. La fórmula de una entidad de coordinación, con o sin carga, siempre se encierra entre corchetes.
   ii. Ligantes poliatómicos (más de un átomo) se encierran en paréntesis.
   iii. Ligantes abreviados se encierran en paréntesis.

c) Cargas de los compuestos de coordinación.
   i. La carga neta de un compuesto de coordinación se indicará como un superíndice fuera de los corchetes y al final de la fórmula (Connelly, *et al*., 2005, p. 153). Exceptuando cuando los complejos son neutros.

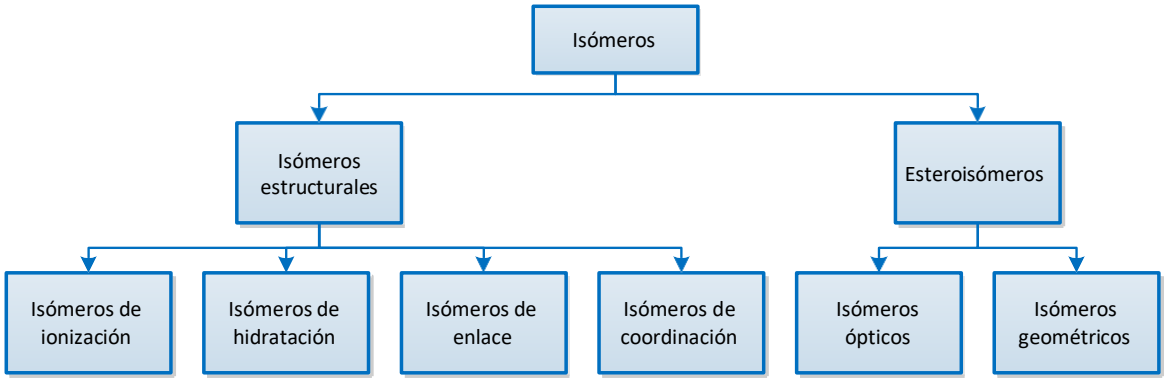
d) Uso de abreviaturas.
   i. Las abreviaturas se usarán para representar ligantes orgánicos complicados (algunas abreviaturas se indican en la Tabla 1).
   ii. Las abreviaturas se encerrarán entre paréntesis.

6.2.3. Isomería de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación presentan isómeros, es decir, dos o más compuestos son isómeros cuando tienen los mismos átomos, pero difieren en su arreglo (Atkins y Jones, 2008, p. 675). El Diagrama 2 muestra la clasificación de los isómeros.

En el caso de los estereoisómeros los enlaces con el ion metálico son idénticos mientras que en los isómeros estructurales son diferentes (Rayner-Canham, 2000).

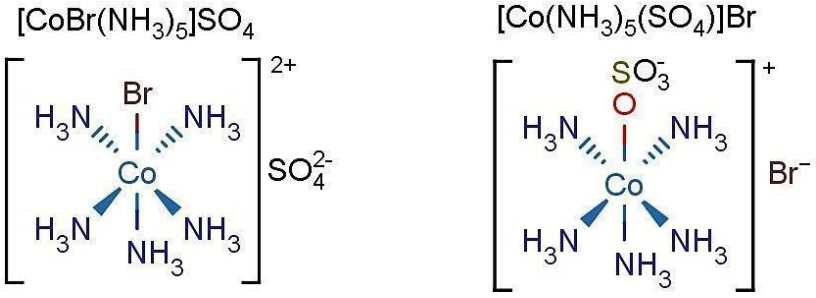
Diagrama 2. Clasificación de los isómeros de los compuestos de coordinación.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 676.

- Isómeros de ionización: Se sustituye un ligante por un átomo o molécula capaz de coordinarse, la cual se encuentra fuera de la esfera de coordinación, siempre y cuando se trate de un ion, como se observa en la Figura 16 (Atkins y Jones, 2008, p. 676 y Housecroft y Sharpe, 2012, p. 655).

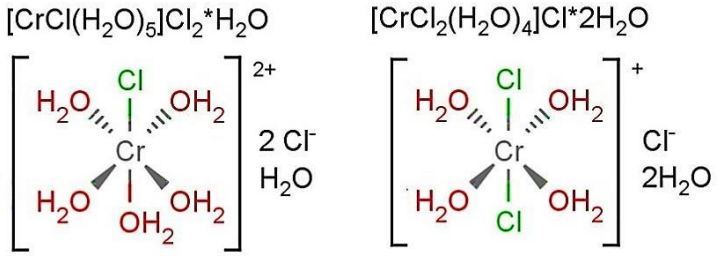
Figura 16.- Ejemplo de isómeros de ionización, la sustitución de ligantes sucede entre los iones bromuro y sulfato.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 676.

- Isómeros de hidratación: una o más moléculas de agua salen de la esfera de coordinación y son sustituidas por un ligante que estaba fuera de la esfera de coordinación, como ejemplo se muestran los complejos de la Figura 17 (Atkins y Jones, 2008, p. 676 y Housecroft y Sharpe, 2012, p. 655).

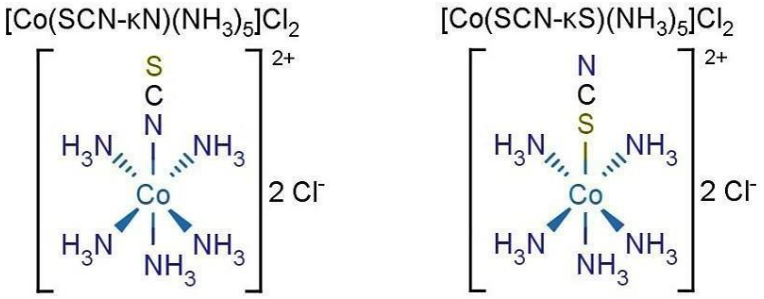
Figura 17. Complejos de cromo (III) que son isómeros de hidratación, siempre ocurre una sustitución de moléculas de agua como ligante.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 676.

- Isómeros de enlace: Se presentan cuando un mismo ligante puede enlazarse a un átomo central mediante distintos átomos de su estructura (ligantes ambidentados y polidentados) pero solo se originan conservando el mismo número de coordinación, como en el caso de los complejos de la Figura 18 (Atkins y Jones, 2008, p. 676 y Housecroft y Sharpe, 2012, p. 655).

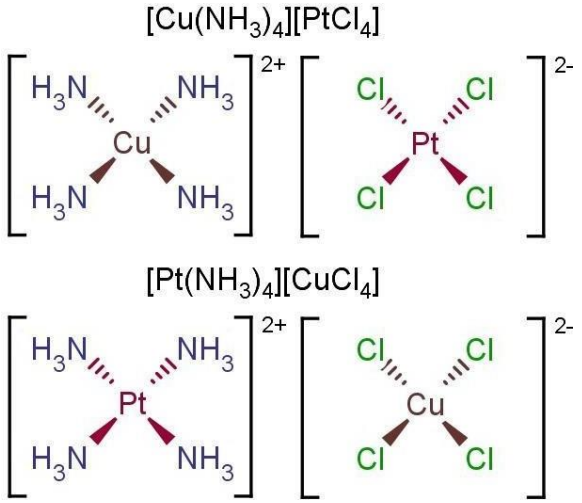
Figura 18. El ligante tiocianato (SCN^-) tiene la capacidad de enlazarse mediante el átomo de azufre o de nitrógeno, como ocurre en los siguientes isómeros de cobalto (III).



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 677.

- Isómeros de coordinación: Solo se presentan en sales en donde tanto el catión y el anión son complejos, se forman al intercambiar los ligantes o los metales entre uno y otro de los átomos centrales, como ocurre en la Figura 19 (Atkins y Jones, 2008, p. 677 y Housecroft y Sharpe, 2012, p. 655).

Figura 19. El intercambio de los ligantes entre el catión y anión del complejo $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ origina dos isómeros de coordinación.

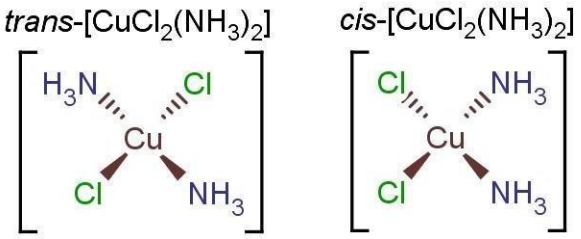


Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 677.

- Isómeros geométricos: En este caso los ligantes están enlazados de forma que ocupan diferentes posiciones en el espacio entre uno y otros (Atkins y Jones, 2008, p. 677). También puede deberse a diferentes geometrías con un mismo número de coordinación.

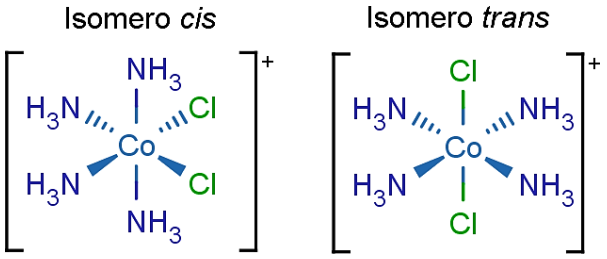
  El tipo más común de isomerismo geométrico involucra a los isómeros *cis* y *trans* en complejos de geometría cuadrada y octaédrica. Para un complejo de geometría cuadrada de fórmula de MX_2Y_2, como lo es el complejo $[CuCl_2(NH_3)_2]$ los isómeros *cis* y *trans* son posibles (House, 2013, p. 561) como se muestra en la Figura 20.

Figura 20. Las diferentes posiciones relativas entre los ligantes amino y cloruro en el complejo $[CuCl_2(NH_3)_2]$ origina dos isómeros geométricos.



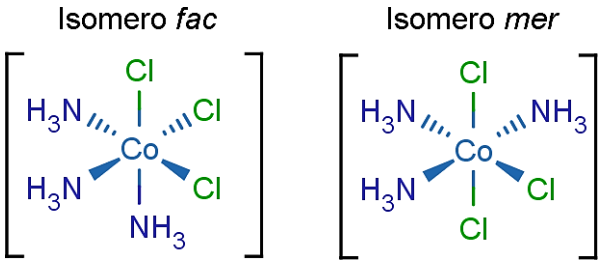
Para un complejo octaédrico, las seis posiciones de los ligantes son equivalentes, por lo que solo existe un compuesto de fórmula MX_5Y. Mientras que para un complejo octaédrico de formula MX_4Y_2 habrá dos isómeros geométricos, el isómero *cis* y *trans* (House, 2013, p. 562), como se ejemplifica para el compuesto $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ en la Figura 21.

Figura 21. Isómeros geométricos posibles para el complejo $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$.



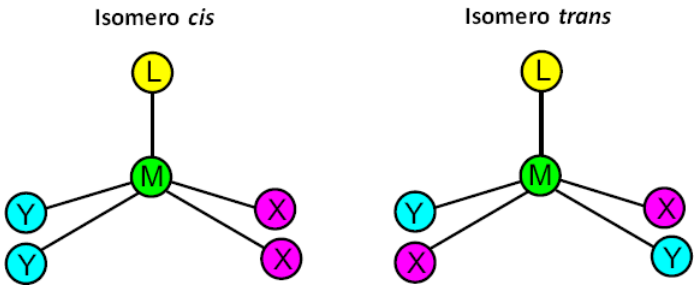
Para complejos octaédricos de fórmula MX_3Y_3 pueden existir dos isómeros geométricos, los cuales se indican como isómeros *fac* y *mer*, siendo el primero donde los 3 ligantes idénticos ocupan los vértices de la cara triangular del octaedro y el segundo cuando los tres ligantes idénticos están ubicados a lo largo de un borde (meridiano) del octaedro (House, 2013, p. 562). En la Figura 22 se muestran los isómeros *fac* y *mer* del complejo $[CoCl_3(NH_3)_3]$.

Figura 22. Isómeros geométricos posibles del complejo $[CoCl_3(NH_3)_3]$.



Los isómeros geométricos *cis* y *trans* son posibles para complejos que tienen una estructura piramidal de base cuadrada. Por ejemplo, las estructuras que se muestran en la Figura 23 ilustran los isómeros *cis* y *trans* para un complejo que tiene la fórmula MLX_2Y_2. Debido a que las disposiciones *cis* y *trans* son posibles para los ligantes en la base (House, 2013, p. 562).

Figura 23. Isómeros posibles para el complejo MLX_2Y_2 de geometría pirámide de base cuadrada.

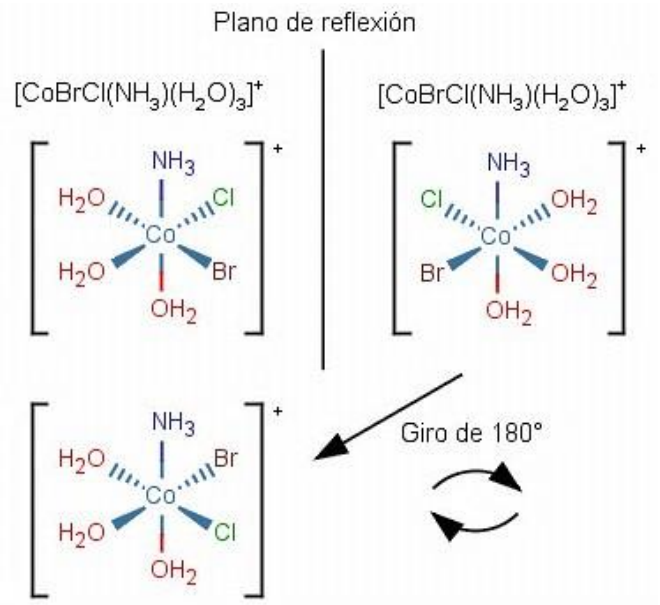


Fuente: House, 2013, p. 563.

Sin embargo, cabe señalar que mientras aumenta el número de ligantes diferentes en un complejo los términos anteriormente descritos no son suficientes para describir los isómeros geométricos posibles, y por ello se recurre a los descriptores geométricos recomendados en la Sección F: Reglas para describir la configuración geométrica.

- Isómeros ópticos: Se originan cuando su imagen especular no se superpone (reflexión sobre un plano), originando un par de enantiómeros los cuales no son superponibles entre si cuando se gira la estructura resultante (Atkins y Jones, 2008, p. 677 y Housecroft y Sharpe, 2012, p. 655), como ejemplo se encuentran los enantiómeros de la Figura 24.

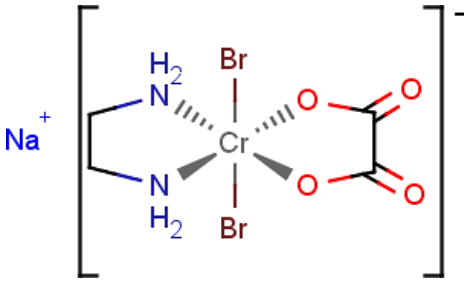
Figura 24. Enantiómeros de un complejo de cobalto (III).



6.2.4. Ejercicios resueltos

Escriba el nombre de los siguientes compuestos de coordinación, además indique los tipos de isómeros posibles y proponga su fórmula lineal. Utilice la metodología del Diagrama 1.

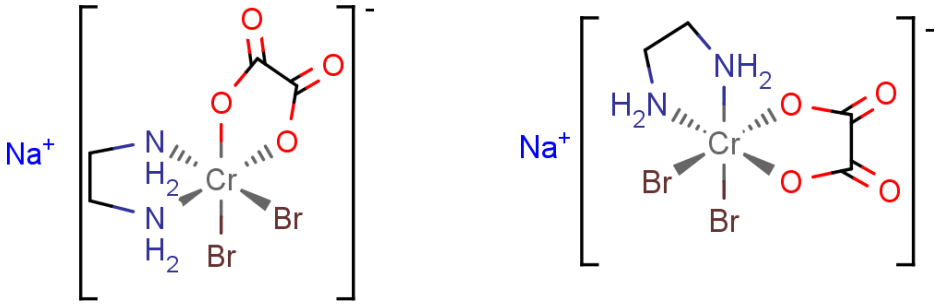
1.



Fuente: House, 2013, p. 589.

1) Tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Aniónico.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Cr^{3+} → cromato (III) *Porque el complejo es aniónico*
   $C_2H_8N_2$ → 1,2-diaminoetano *Ligante neutro bidentado*
   $C_2O_4^{2-}$ → oxalato ((ox^{2-}) *Ligante aniónico bidentado*
   2 Br^- → bromo *Ligante aniónico monodentado*
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   (1,2-diaminoetano-κ^2N) *El indicador κ^2 es debido a que este ligante se enlaza mediante los dos átomos de N.*
   (oxalato-κ^2O) *El indicador κ^2 es debido a que este ligante se enlaza mediante dos átomos de O.*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Dibromo(1,2-diaminoetano-κ^2N)(oxalato-κ^2O)cromato(III)
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*
6) Asignar el índice de configuración: (OC-6-13)
7) Construir el nombre del complejo.
   (OC-6-13)-dibromo(1,2-diaminoetano-κ^2N)(oxalato-κ^2O)cromato(III) de sodio

8) Señalar los tipos de isómeros posibles:
Isómeros geométricos

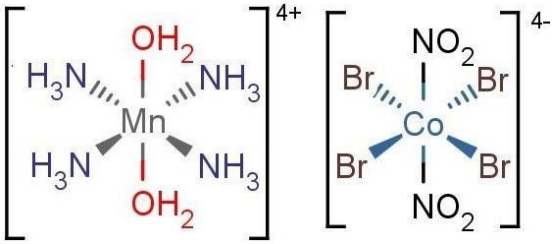


9) Fórmula lineal.

$Na[CrBr_2(ox\text{-}\kappa^2O)(en\text{-}\kappa^2N)]$ o $Na[CrBr_2(ox)(en)]$

El ligante 1,2-diaminoetano es también llamado etilendiamina (en).

2.



Fuente: House, 2013, p. 589.

1) Tipo de complejo de acuerdo con su carga:
Catiónico y aniónico.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes, su número y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

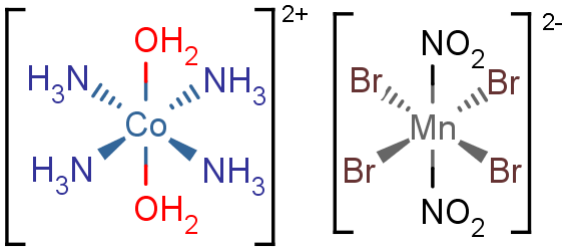
Mn^{4+} →manganeso (IV)	*Porque el complejo es catiónico*
$4NH_3$ →amino	*Ligante neutro monodentado*
$2\ H_2O$ →acuo	*Ligante neutro monodentado*
Co^{2+} →cobaltato (II)	*Porque el complejo aniónico*
$2\ NO_2^-$ →nitrito	*Ligante aniónico bidentado*
$4\ Br^-$ →bromo	*Ligante aniónico monodentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.

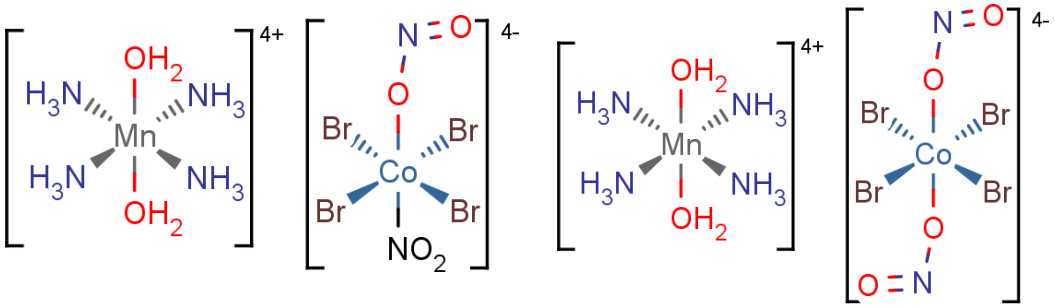
di(nitrito-*κN*) *El ligante nitrito puede enlazarse mediante el átomo de N o de O, por ello se usa el indicador κN en este caso.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
tetrabromodi(nitrito-*κN*)cobaltato(II) de diacuotetraaminomanganeso(IV)
5) Identificar el símbolo poliedral.
(OC-6) *Ambas entidades de coordinación poseen una geometría octaédrica y número de coordinación 6.*
6) Asignar el índice de configuración.
(OC-6-12) y (OC-6-11) *Respectivamente para el catión y anión.*
7) Construir el nombre del complejo.
(OC-6-11)-tetrabromodi(nitrito-*κN*)cobaltato(II) de (OC-6-12)-diacuotetraamino-manganeso(IV)

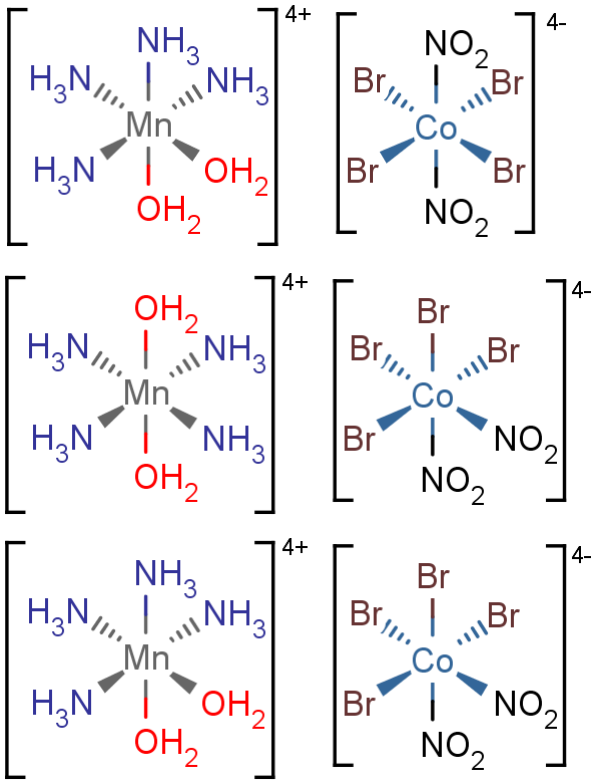
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
Isómero de coordinación



Isómero de enlace (solo el anión)

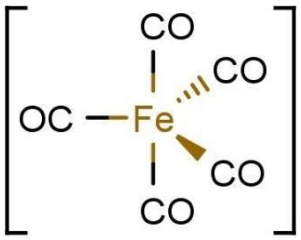


Isómeros geométricos



9) Fórmula lineal.
$[Mn(H_2O)_2(NH_3)_4][CoBr_4(NO_2\text{-}\kappa N)_2]$

3. El siguiente compuesto se sintetizó a finales del siglo XIX y sus primeros usos fueron como aditivo para combustibles y como fuente de hierro de alta pureza para la fabricación de imanes (Brunet, Chauvin, Diallo, Kindela, Leglaye y Neibecker, 1998, p. 332).

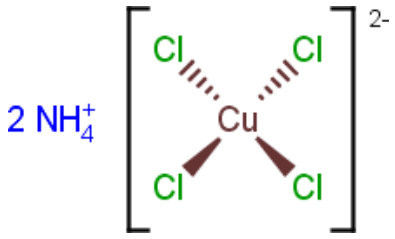


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

1) Tipo de complejo de acuerdo con su carga:
Neutro.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Fe° → hierro (0) *Porque el complejo es neutro*
   5 CO → carbonilo *Ligante neutro bidentado*
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   Penta(carbonilo) *Solo puede enlazarse solo mediante al átomo de C.*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Penta(carbonilo)hierro(0)
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (TBPY-5) *Geometría bipirámide trigonal y número de coordinación 5.*
6) Asignar el índice de configuración.
   No es necesario *Debido a que todos los ligantes son iguales.*
7) Construir el nombre del complejo.
   (TBPY-5)-pentacarbonilohierro(0)
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
   No posee isómeros
9) Fórmula lineal.
   $[Fe(CO)_5]$

4.



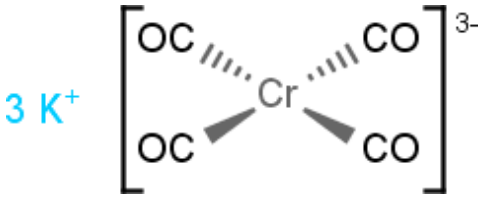
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

1) Tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Aniónico.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Cu^{2+} → cuprato (II) *Porque el complejo es aniónico*
   4 Cl^- → cloro *Ligante aniónico monodentado*
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   No es necesario *Solo se pueden enlazar de una forma.*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.

Tetraclorocuprato(II)

5) Identificar el símbolo poliedral.
   (SP-4) *Geometría cuadrada y número de coordinación 4.*
6) Asignar el índice de configuración.
   No es necesario *Debido a que todos los ligantes son iguales.*
7) Construir el nombre del complejo.
   (SP-4)-tetraclorocuprato(II) de amonio
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
   No posee isómeros
9) Fórmula lineal.
   $(NH_4)_2[CuCl_4]$

5.

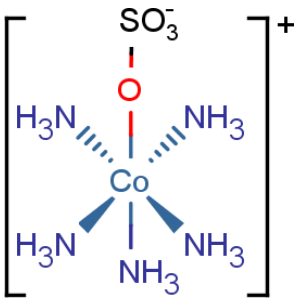


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

1) Tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Aniónico.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Cr^{3-} → cromato (3-)
   4 CO → carbonilo *Ligante neutro bidentado*

El ligante CO es una molécula de carga neutra, lo que indicaría que el átomo central de Cr posee una carga negativa, siendo un estado de oxidación inusual para este elemento. Por lo que no es posible que exista esta entidad de coordinación.

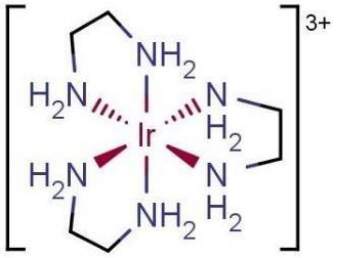
6.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694.

1) Tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Catiónico.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Co^{3+} → cobalto (III) *Porque el complejo es catiónico*
   SO_4^{2-} → sulfato *Ligante aniónico bidentado*
   5 NH_3 → amino *Ligante neutro monodentado*
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   (Sulfato-*κO*) *Puede enlazarse mediante uno o dos átomos de oxigeno*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Pentaamino(sulfato-*κO*)cobalto(III)
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*
6) Asignar el índice de configuración.
   No es necesario *La posición que pueden ocupar los ligantes es equivalente.*
7) Construir el nombre del complejo.
   Catión (OC-6)-pentaamino(sulfato-*κO*)cobalto(III)
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
   No posee isómeros
9) Fórmula lineal.
   $[Co(NH_3)_5(SO_4\text{-}\kappa O)]^+$

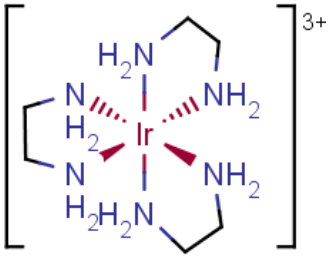
7.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694.

1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Catiónico.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Ir^{3+} → iridio (III) — Porque el complejo es catiónico
   3 $C_2H_8N_2$ → 1,2-diaminoetano — *Ligante neutro bidentado*
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   Tris(1,2-diaminoetano-κ^2N) — *El indicador κ^2 se debe a que el ligante se enlaza mediante los dos átomos de N.*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Tris(1,2-diaminoetano-κ^2N)iridio(III)
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) — *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*
6) Asignar el índice de configuración.
   No es necesario — *Debido a que todos los ligantes son iguales.*
7) Construir el nombre del complejo.
   Catión (OC-6)-tris(1,2-diaminoetano-κ^2N)iridio(III)

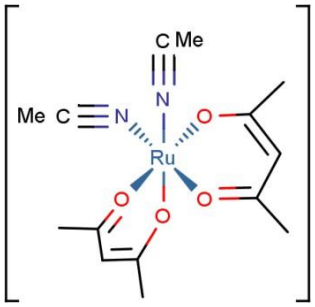
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
   Isómero óptico



9) Fórmula lineal.
   $[Ir(en\text{-}\kappa^2N)_3]^{3+}$

   El ligante 1,2-diaminoetano es también llamado etilendiamina (en).

8. Este complejo de rutenio es un útil precursor para la síntesis de complejos de ligantes mixtos (Baird, Cameron y Skerlj, 2003, p. 107).



Fuente: Gao, Sun, Li y Li, 2017, p. 200.

1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Neutro.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Ru^{2+} → rutenio (II) — *Porque el complejo es neutro*
   2 MeCN → acetonitrilo — *Ligante neutro monodentado*
   2 $C_5H_7O_2^-$ → acetilacetonato — *Ligante aniónico bidentado*
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   Bis(acetilacetonato-κ^2O) — *El indicador κ^2 es debido a que el ligante se enlaza mediante los dos átomos de O.*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   diacetonitrilobis(acetilacetonato-κ^2O)rutenio(II)

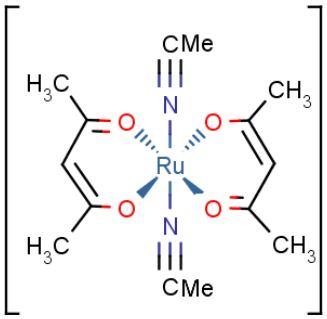
5) Identificar el símbolo poliedral.
(OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*

6) Asignar el índice de configuración.
(OC-6-12)

7) Construir el nombre del complejo.
(OC-6-12)-diacetonitrilobis(acetilacetonato-κ^2O)rutenio(II)

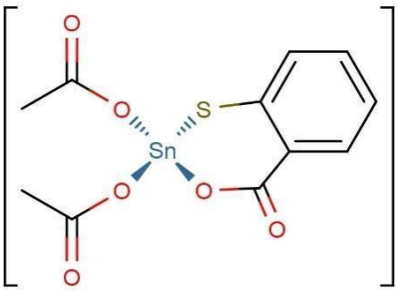
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.

Isómero geométrico



9) Fórmula lineal.
$[Ru(acac\text{-}\kappa^2O)_2(MeCN)_2]$ *El ligante acetilacetonato (acac) es también llamado pentan-1,4-dionato.*

9. El ligante tiosalicilato se enlaza mediante dos átomos al ion estaño (IV) en el siguiente compuesto.



Fuente: Wehr-Candler y Henderson, 2016, p. 118.

1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
Neutro.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

   Sn^{4+} → estaño (IV) — *Porque el complejo es neutro*

   2 $(O_2CCH_3)^-$ → acetato — *Ligante aniónico bidentado*

   $(SC_6H_4CO_2)^{2-}$ → tiosalicilato — *Ligante aniónico bidentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.

   Diacetato-*κO* — *El indicador κO indica que solo se enlaza mediante un átomo de O.*

   Tiosalicilato-*κO;κS* — *El indicador κO y κS indica que el ligante está enlazado mediante el átomo de O y S.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.

   Diacetato-*κO*(tiosalicilato-*κO;κS*)estaño(IV)

5) Identificar el símbolo poliedral.

   (SP-4) — *Geometría cuadrada y número de coordinación 4.*

6) Asignar el índice de configuración.

   (SP-4-3)

7) Construir el nombre del complejo.

   (SP-4-3)-diacetato-*κO*(tiosalicilato-*κO;κS*)estaño(IV)

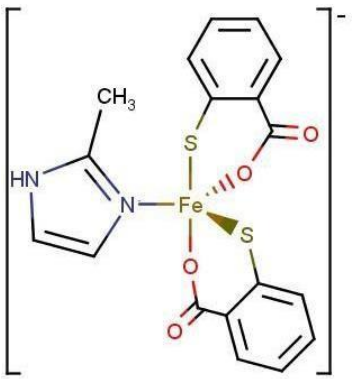
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.

   No posee isómeros

9) Fórmula lineal.

   $[Sn(OAc\text{-}\kappa O)_2(C_7H_4O_2S\text{-}\kappa O;\kappa S)]$

10. La reacción entre $FeCl_3$, ácido tiosalicílico, trietilenamina y 2-metilimidazol en etanol, origina un precipitado de color azul, el cual corresponde al siguiente complejo (Wehr-Candler y Henderson, 2016, p. 126).



1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:

Aniónico.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

Fe^{3+} → ferrato (III)	*Porque el complejo es aniónico*
$(N_2C_4H_5)$ → 2-metilimidazol	*Ligante neutro bidentado*
2 $(SC_6H_4CO_2)^{2-}$ → tiosalicilato	*Ligante aniónico bidentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.

2-metilimidazol-*κN*	*El indicador κN indica que solo se enlaza mediante un átomo de N*
Di(tiosalicilato-*κO;κS*)	*El indicador κO y κS indica que el ligante está enlazado mediante el átomo de O y S.*

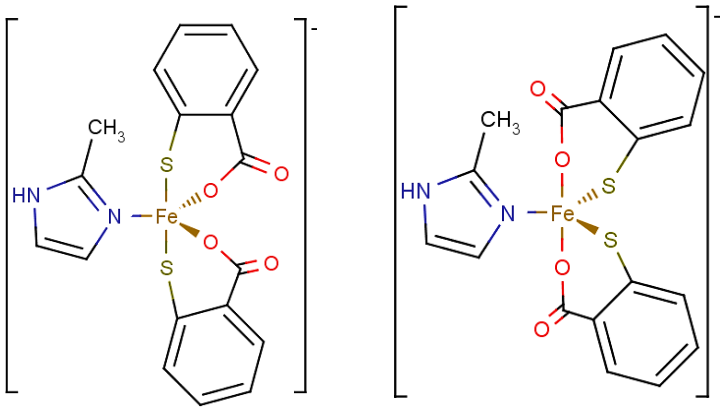
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
(2-metilimidazol-*κN*)di(tiosalicilato-*κO;κS*)ferrato(III)

5) Identificar el símbolo poliedral.
(TBPY-5) *Geometría bipirámide trigonal y número de coordinación 5.*

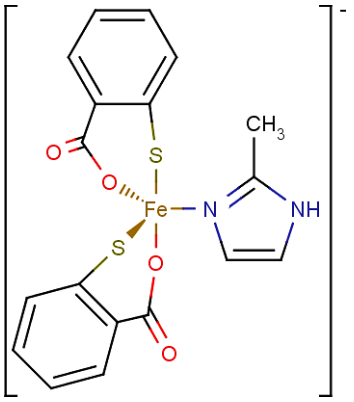
6) Asignar el índice de configuración.
(TBPY-5-12)

7) Construir el nombre del complejo.
(TBPY-5-12)-(2-metilimidazol-*κN*)di(tiosalicilato-*κO;κS*)ferrato(III)

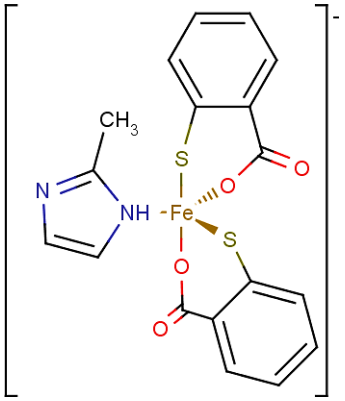
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
Isómero geométrico



Isómero óptico

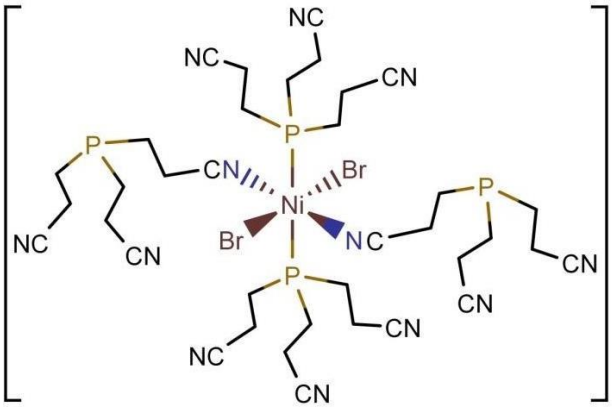


Isómero de enlace



9) Fórmula lineal: $[Fe(N_2C_4H_5)(SC_6H_4CO_2\text{-}\kappa O;\kappa S)_2]^-$

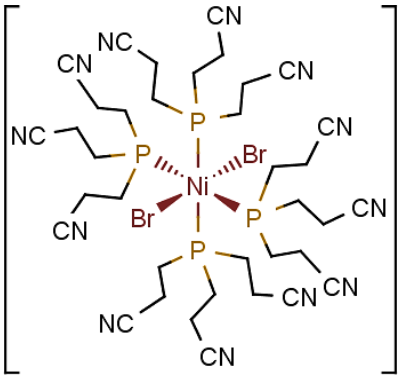
11. El complejo de níquel de fórmula *trans*-$[NiBr_2(tcep)_2]$ presenta una coloración roja y una geometría cuadrada, si se calienta origina un polímero azul con la siguiente geometría (Davidson, Ainscough, Brodie, Freeman y Jameson, 2014, p. 330).

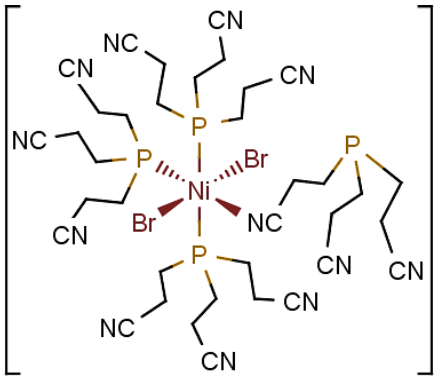


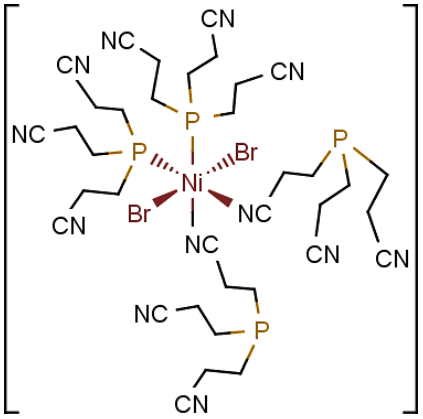
1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Neutro.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Ni^{2+} → níquel (II) *Porque el complejo es neutro*
   2 Br^- → bromo *Ligante aniónico monodentado*
   4 tcep → tris(2-cianoetil)fosfano *Ligante neutro tetradentado*
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   bis[tris(2-cianoetil)fosfano-*κN*] *El indicador κN se debe a que estos dos ligantes se enlazan mediante el átomo de N.*
   bis[tris(2-cianoetil)fosfano-*κP*] *El indicador κP se debe a que estos dos ligantes se enlazan mediante el átomo de P.*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Dibromobis[tris(2-cianoetil)fosfano-*κN*]bis[tris(2-cianoetil)fosfano-*κP*]niquel(II)
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*
6) Asignar el índice de configuración.
   (OC-6-12)
7) Construir el nombre del complejo.
   (OC-6-12)-dibromobis[tris(2-cianoetil)fosfano-*κN*]bis[tris(2-cianoetil)fosfano-*κP*]niquel(II)

8) Señalar los tipos de isómeros posibles.

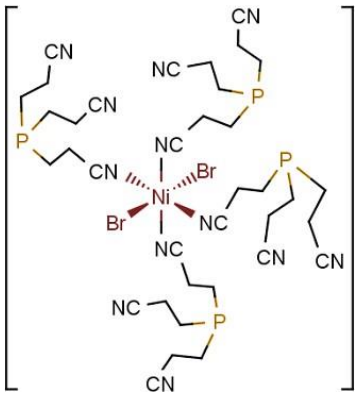
Isómero de enlace



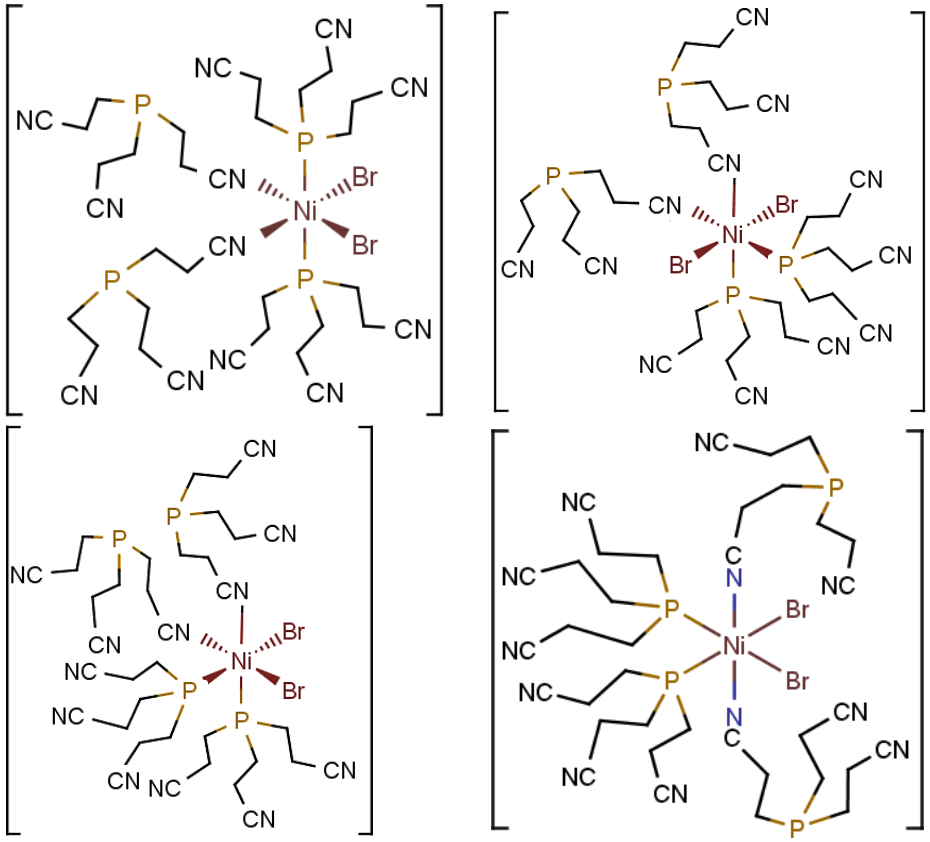






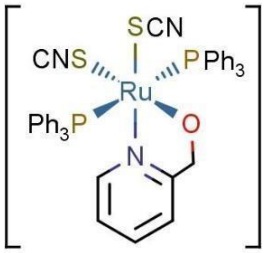


Isómeros geométricos



9) Fórmula lineal:
$[NiBr_2(tcep\text{-}\kappa N)_2(tcep\text{-}\kappa P)_2]$

12. Los complejos de rutenio con ligante de piridina sustituida les proporcionan una gran variedad de aplicaciones, una de ellas es en la conversión de energía solar a energía eléctrica (Małecki, 2010, p. 1973).



Fuente: Masternak, Machnik, Kowalik, Jabłonska-Wawrzycka, Rogala, Adach y Barszcz, 2016, p. 244.

1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Neutro.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

Ru^{3+} → rutenio (III)	*Porque el complejo es neutro*
2 SCN^- → tiocianato	*Ligante aniónico bidentado*
2 PPh_3 → trifenilfosfano	*Ligante neutro monodentado*
$(2hmp)^-$ → 2-(hidroximetil)piridino	*Ligante aniónico bidentado*

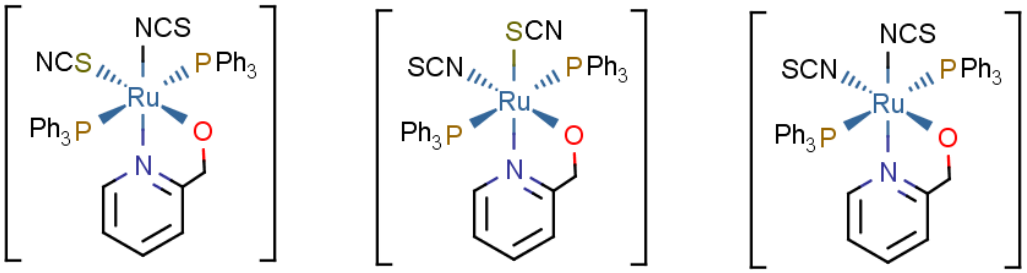
3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.

di(tiocianato-*κS*)	*El indicador κS se debe a que el ligante se enlaza mediante el átomo de S.*
[2-(hidroximetil)piridino-*κN;κO*]	*El indicador κN y κO se debe a que el ligante se enlaza mediante el átomo de N y O.*

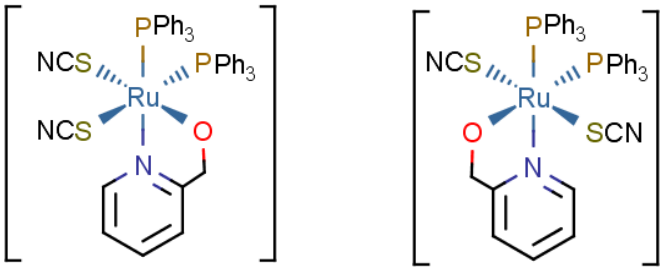
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   [2-(hidroximetil)piridino-*κN;κO*]di(tiocianato-*κS*)bis(trifenilfosfano)rutenio(III)
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6*.
6) Asignar el índice de configuración.
   (OC-6-34)
7) Construir el nombre del complejo.
   (OC-6-34)-[2-(hidroximetil)piridino-*κN;κO*]di(tiocianato-*κS*)bis(trifenilfosfano) rutenio(III)

8) Señalar los tipos de isómeros posibles.

Isómero de enlace

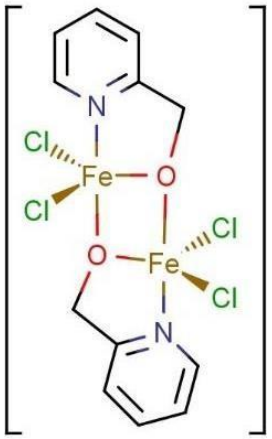


Isómero geométrico



9) Fórmula lineal:
[Ru(2hmp-*κN;κO*)$(PPh_3)_2$(SCN-*κS*)$_2$]

13. El siguiente complejo binuclear de hierropresenta unainteracción antiferromagnética (Sun, Li y Zheng, 2011, p. 877).



Fuente: Masternak et al., 2016, p. 244.

1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga: Neutro.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

Fe^{3+} → hierro (III)	*Porque el complejo es neutro*
2 Cl^- → cloro	*Ligante aniónico monodentado para cada átomo de Fe*
$(2hmp)^-$ → 2-(hidroxo)metilpiridino	*Ligante aniónico bidentado para cada átomo de Fe*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligante.

[μ-2-(hidroximetil)piridino-*κO;κN*]	*El indicador μ se debe a que el ligante actúa como ligante puente. El indicador κN y κO indica que el ligante se enlaza mediante el átomo de N y O.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.

Bis{dicloro[μ-2-(hidroximetil)piridino-*κN;κO*]hierro(III)}	*Se nombra de forma simétrica, ya que los enlaces en cada átomo de Fe son iguales.*

5) Identificar el símbolo poliedral.

(TBPY-5)	*Geometría bipirámide trigonal y número de coordinación 5.*

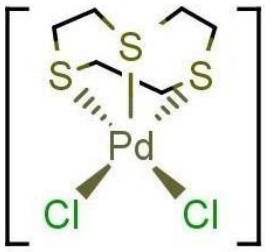
6) Asignar el índice de configuración:
   (TBPY-5-23)

7) Construir el nombre del complejo.
   (TBPY-5-23)-bis{dicloro[μ-2-(hidroximetil)piridino-*κO;κN*]hierro(III)}

8) Señalar los tipos de isómeros posibles:
   No posee isómeros

9) Fórmula lineal:
   $[FeCl_2(\mu\text{-}2hmp\text{-}\kappa O;\kappa N)]_2$

14. A una presión de 4.6 GPa el siguiente complejo pasa de una geometría cuadrada a una piramidal cuadrada (Tidey, Wong, Schröder y Blake, 2014, p. 192).



1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Neutro.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

Pd^{2+} → paladio (II)	*Porque el complejo es neutro*
2 Cl^- → cloro	*Ligante aniónico monodentado*
($C_6H_{12}S_3$) → 1,4,7-tritiociclononano	*Ligante neutro tridentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.

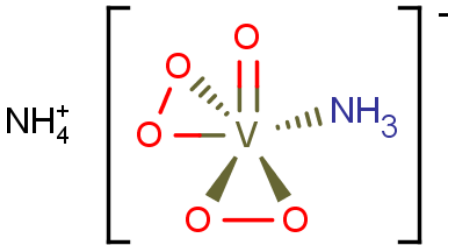
1,4,7-tritiociclononano-κ^3S	*El indicador κ^3 indica que el ligante se enlaza mediante tres átomos de S.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Dicloro(1,4,7-tritiociclononano-κ^3S)paladio(II)
5) Identificar el símbolo poliedral.

(SPY-5)	*Geometría piramidal cuadrada y número de coordinación 5.*

6) Asignar el índice de configuración.
   (SPY-5-21)
7) Construir el nombre del complejo.
   (SPY-5-21)-dicloro(1,4,7-tritiociclononano-κ^3S)paladio(II)
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
   No posee isómeros
9) Fórmula lineal.
   [$Pd(C_6H_{12}S_3$-$\kappa^3S)Cl_2$]

15. La principal aplicación práctica de los complejos de peroxovanadatos es en reacciones catalíticas oxidativas (Schwendt, Tatiersky, Krivosudský y Šimuneková, 2016, p. 155). Un ejemplo es el siguiente compuesto.



1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Aniónico.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

V^{5+} → vanadato (V)	*Porque el complejo es aniónico*
2 $(O_2)^{2-}$ → peroxo	*Ligante aniónico bidentado*
O^{2-} → oxo	*Ligante aniónico monodentado*
NH_3 → amino	*Ligante neutro monodentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   Di(η^2-peroxo) *El indicador η^2 se debe a que el ligante se enlaza mediante 2 átomos adyacentes entre sí.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Aminooxodi(η^2-peroxo)vanadato(V)

5) Identificar el símbolo poliedral.
   (PPY-6) *Geometría pirámide pentagonal y número de coordinación 6.*

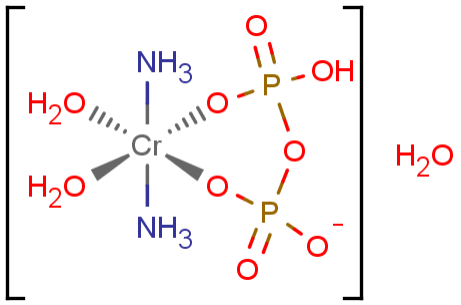
6) Asignar el índice de configuración.
   (PPY-6-2-11113)

7) Construir el nombre del complejo.
   (PPY-6-2-11113)-aminooxodi(η^2-peroxo)vanadato(V) de amonio

8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
   No posee isómeros.

9) Fórmula lineal.
   $(NH_4)[V(NH_3)O(\eta^2\text{-}O_2)_2]$

16. El compuesto mostrado a continuación se sintetizó durante un estudio sobre los complejos de cromo (III)-pirofosfato, en el que se modificaron el número de moléculas de H_2O y NH_3, con el fin de examinar los cambios en la actividad enzimática, la hidrólisis y el reconocimiento como modelos de sustrato metal-nucleótidos (Ikotun, Marino, Kruger, Julve y Doyle, 2010, p. 894).



1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Neutro.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Cr^{3+} → cromo (III) *Porque el complejo es neutro*
   2 H_2O → acuo *Ligante neutro monodentado*
   2 NH_3 → amino *Ligante neutro monodentado*
   $HP_2O_7^{3-}$ → pirofosfato *Ligante aniónico tetradentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   Pirofosfato-κ^2O *El indicador κ^2 se debe a que el ligante se enlaza mediante 2 átomos de O.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Diacuodiamino(pirofosfato-κ^2O)cromo(III)

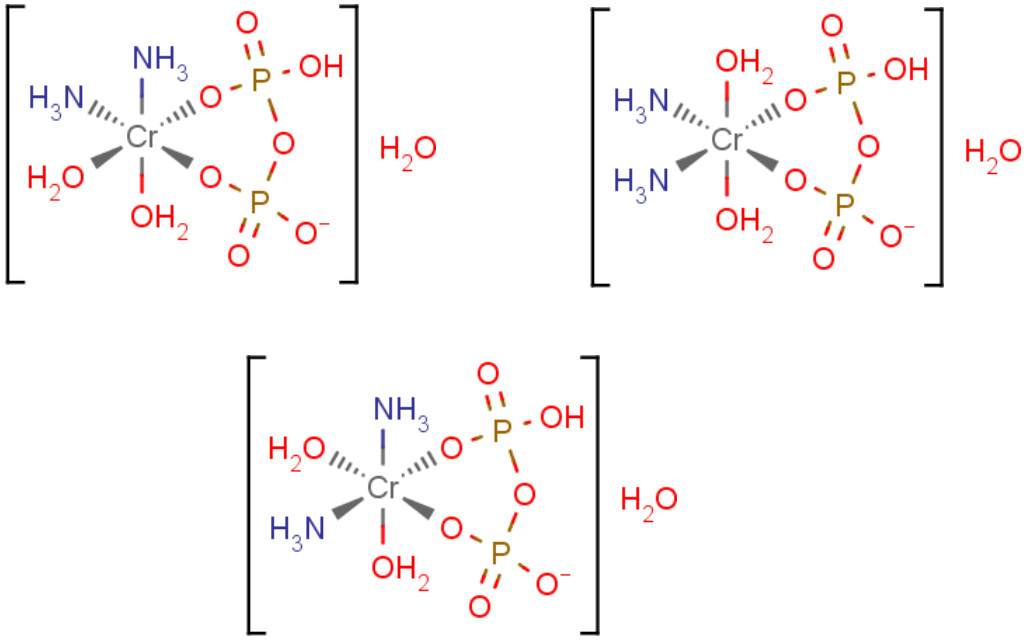
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*

6) Asignar el índice de configuración.
   (OC-6-33)

7) Construir el nombre del complejo.
   (OC-6-33)-diacuodiamino(pirofosfato-κ^2O)cromo(III) monohidratado

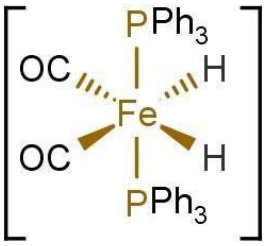
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.

Isómero geométrico



9) Fórmula lineal.
$[Cr(HP_2O_7\text{-}\kappa^2O)(H_2O)_2(NH_3)_2]*H_2O$

17. El siguiente compuesto es un derivado de los hidrurotetracarbonilferratos, los cuales son reactivos versátiles. En primer lugar, presentan un enlace hidrógeno- metal y por lo tanto se espera que reaccionen con sustratos insaturados. En segundo lugar, la carga negativa los convierte en nucleófilos o agentes de transferencia de electrones potenciales. Finalmente, los ligandos carbonilo los convierten en reactivos potenciales de reacciones de carbonilación o catalizadores (Brunet *et al.,* 1998, p. 333).



1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con la carga:
   Neutro.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

Fe^{2+} → hierro (II)	Porque el complejo es neutro
2 PPh_3 → trifenilfosfano	*Ligante neutro monodentado*
2 H^- → hidro	*Ligante aniónico monodentado*
2 CO → carbonilo	*Ligante neutro bidentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   No es necesario

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Dicarbonilodihidrurobis(trifenilfosfano)hierro(II)

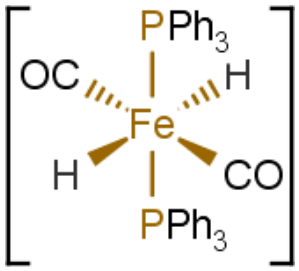
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*

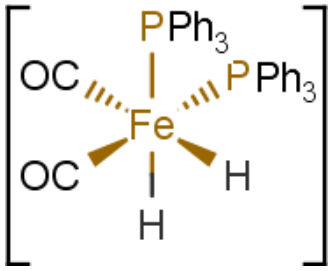
6) Asignar el índice de configuración.
   (OC-6-13)

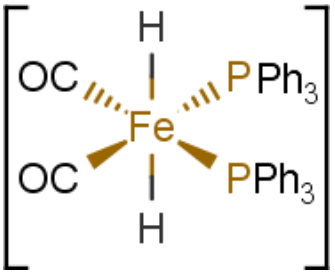
7) Construir el nombre del complejo.
   (OC-6-13)-dicarbonilodihidrobis(trifenilfosfano)hierro(II)

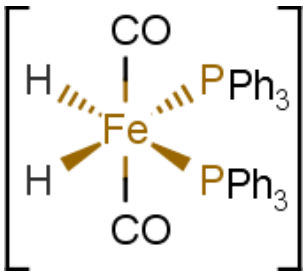
8) Señalar los tipos de isómeros posibles.

Isómero geométrico



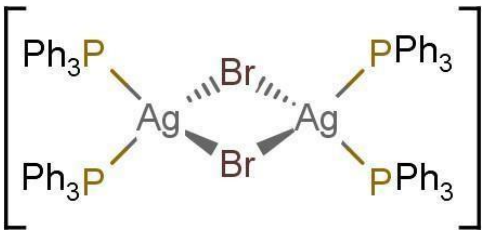






9) Fórmula lineal.
$[Fe(CO)_2H_2(PPh_3)_2]$

18. Este compuesto es un ejemplo de un complejo dimérico de Ag doblemente puenteado por dos átomos de Br.



Fuente: Meijboom, Bowen y Berners-Price, 2009, p. 328.

1) Indicar el tipo de complejo de acuerdo con su carga:
   Neutro.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Ag^+ → plata (I)

   2 Br^- → bromo — *Ligante aniónico monodentado*
   2 PPh_3 → trifenilfosfano — *Ligante neutro monodentado para cada átomo de plata*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   Di(μ-bromo) — *El indicador μ indica que el ligante actúa como ligante puente.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   Di(μ-bromo)bis[bis(trifenilfosfano)plata(I)]

5) Identificar el símbolo poliedral.
   (T-4) — *Geometría tetraédrica y número de coordinación 4.*

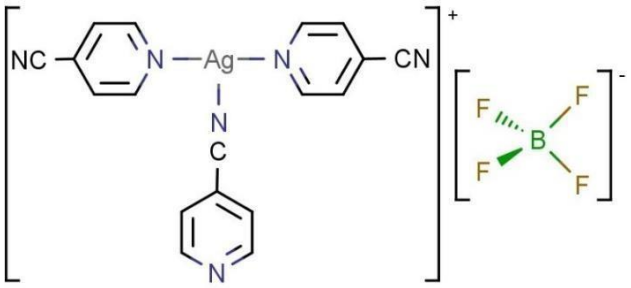
6) Asignar el índice de configuración.
   No es necesario — *Debido a que la posición de los ligantes es equivalente.*

7) Construir el nombre del complejo.
   (T-4)-di(μ-bromo)bis[bi(trifenilfosfano)plata(I)]

8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
   No posee isómeros

9) Fórmula lineal.
   $[Ag(\mu\text{-}Br)((PPh_3)_2]_2$

19. El compuesto que se muestra a continuación origina un polímero de geometría cuadrada donde el átomo de Ag presenta 4 enlaces con el ligante cianopiridino, la cual es una estereoquímica muy rara para Ag(I), cerca de un 2 % de todos los complejos reportados de Ag (Young y Hanton, 2008, p. 1352).



1) Indicar el tipo de ligante de acuerdo con su carga:
   Catiónico.

2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.
   Ag^+ → plata(I) *Porque el complejo es catiónico*
   3 (4-CNpyr) → 4-cianopiridina *Ligante neutro bidentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   (4-ciano-*κN*-piridina) *El indicador κN indica que el ligante se enlaza mediante el átomo de N del grupo ciano.*
   di(4-cianopiridina-*κN*) *El indicador κN indica que el ligante se enlaza mediante el N en el anillo de piridina.*

4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   (4-ciano-*κN*-piridina)di(4-cianopiridina-*κN*)plata(I)

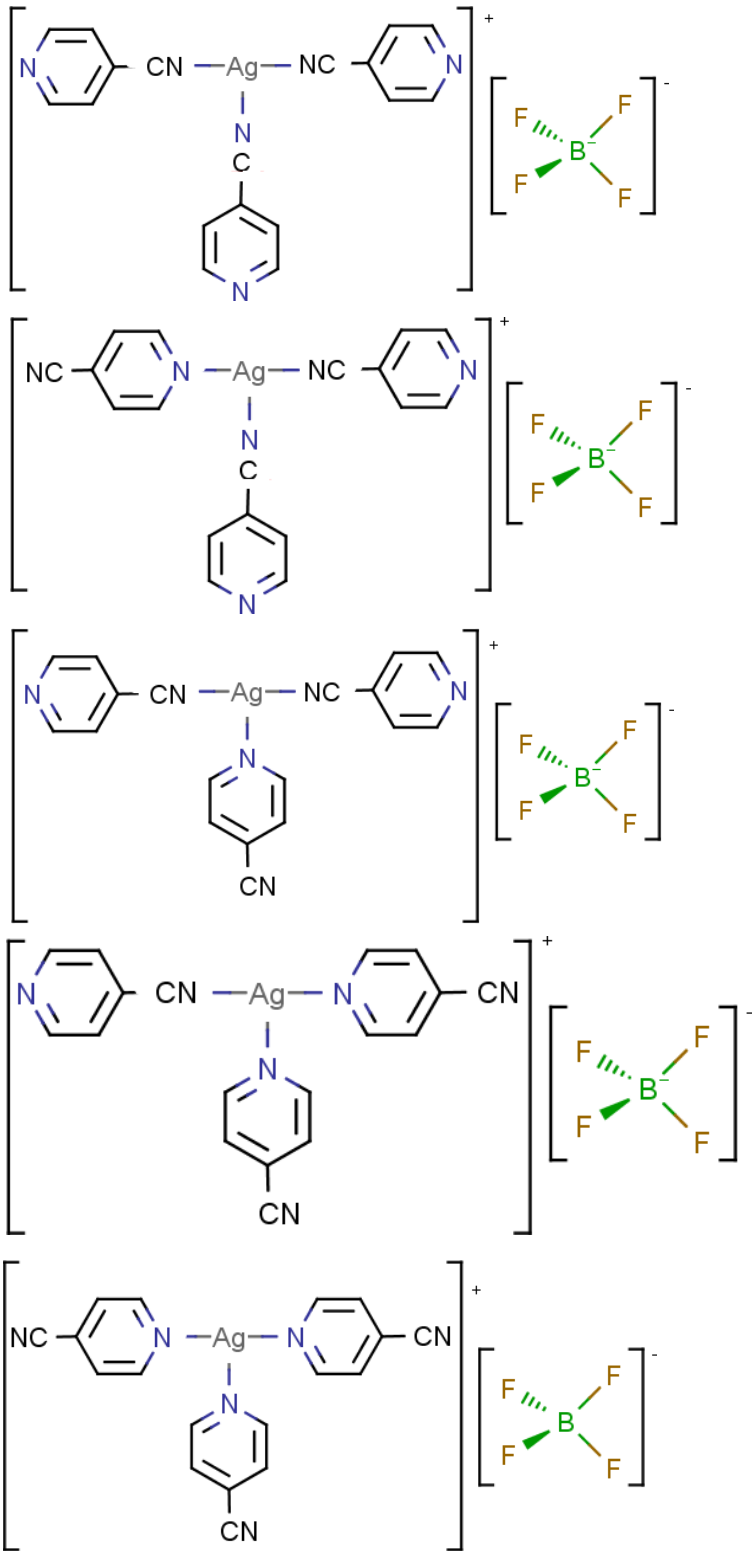
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (TS-3) *Geometría trigonal plana y número de coordinación 3.*

6) Asignar el índice de configuración.
   (TS-3-2)

7) Construir el nombre del complejo.
   Tetrafluoroborato de (TS-3-2)-(4-ciano-*κN*-piridina)di(4-cianopiridina-*κN*)plata(I)

8) Señalar los tipos de isómeros posibles.

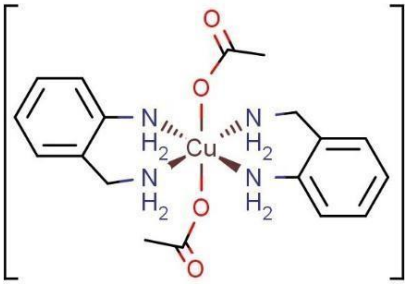
Isómeros de enlace



9) Fórmula lineal.

[Ag(4CN-*κN*-pir)(4CNpir-*κN*)$_2$][BF$_4$]

20. Este compuesto de cobre se estudió y reportó como una opción para evitar el curado de resinas epóxicas durante su proceso de almacenamiento, debido a su alta solubilidad e inhibir interacciones poliméricas (Hamerton, Howlin y Jepson, 2002, p. 70).

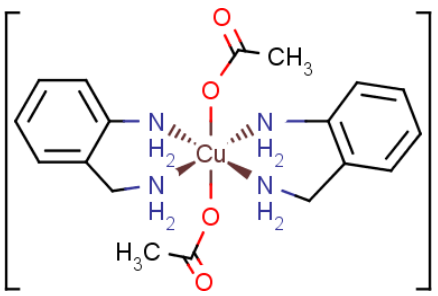


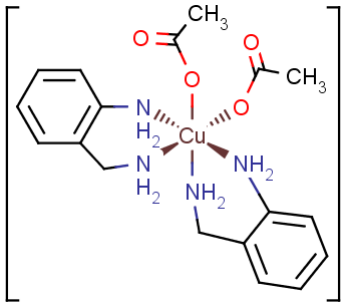
1) Indicar el tipo de ligante de acuerdo con su carga:
   Neutro.
2) Identificar: el átomo central y su estado de oxidación, los ligantes y su clasificación de acuerdo con su carga y denticidad.

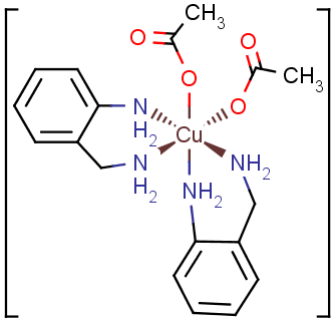
Cu^{2+} → cobre(II)	*Porque el complejo es neutro*
2 $(O_2CCH_3)^-$ → acetato	*Ligante aniónico bidentado*
2 (2-ABA) → 2-aminobencilamina	*Ligante neutro bidentado*

3) Indicar la forma en que se enlazan los ligantes.
   Di(2-aminobencilamina-κ^2N) *El indicador κ^2 se debe a que el ligante se enlaza mediante los 2 átomos de N.*
4) Ordenar los ligantes y el átomo central.
   diacetatodi(2-aminobencilamina-κ^2N)cobre(II)
5) Identificar el símbolo poliedral.
   (OC-6) *Geometría octaédrica y número de coordinación 6.*
6) Asignar el índice de configuración.
   (OC-6-12)
7) Construir el nombre del complejo.
   (OC-6-12)-diacetatodi(2-aminobencilamina-κ^2N)cobre(II)

8) Señalar los tipos de isómeros posibles.
Isómeros geométricos





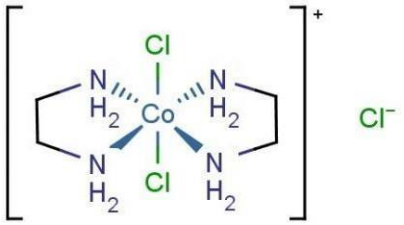


9) Fórmula lineal.
[Cu(2-ABA- κ^2N)$_2$(AcO)$_2$]

6.2.5. Ejercicios propuestos

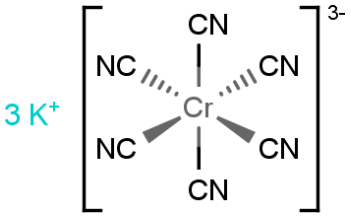
Siguiendo la metodología de los ejercicios resueltos nombre los siguientes compuestos de coordinación, indique los tipos de isómeros posibles y proponga su fórmula lineal.

1.



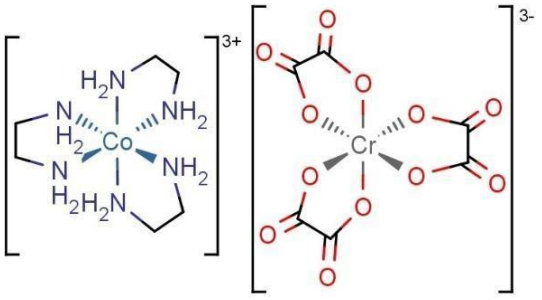
Fuente: House, 2013, p. 589.

2.



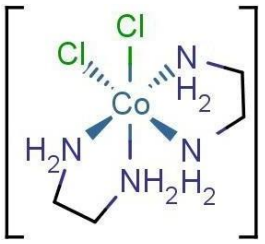
Fuente: House, 2013, p. 589.

3.



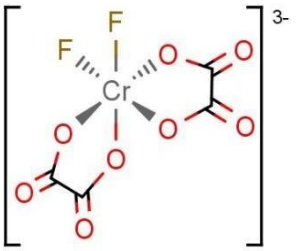
Fuente: House, 2013, p. 589.

4.



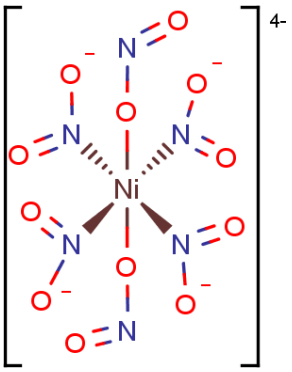
Fuente: House, 2013, p. 589.

5.



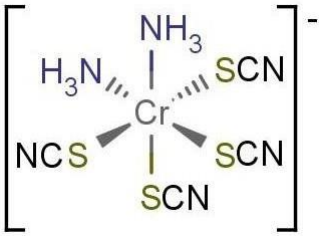
Fuente: House, 2013, p. 589.

6.



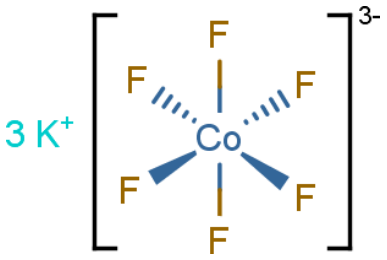
Fuente: House, 2013, p. 589.

7.



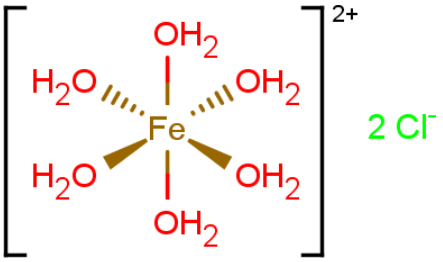
Fuente: House, 2013, p. 589.

8.



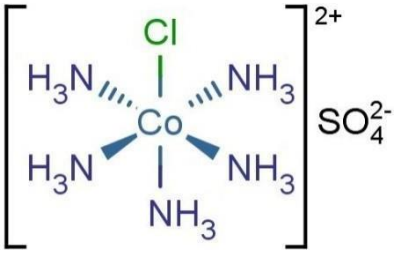
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

9.



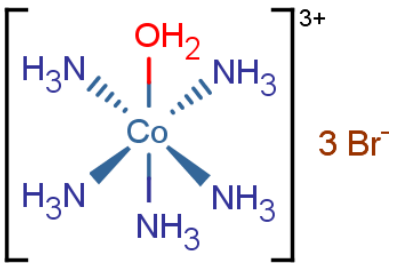
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

10.



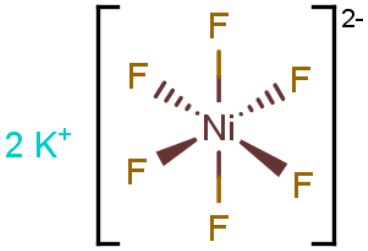
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

11.



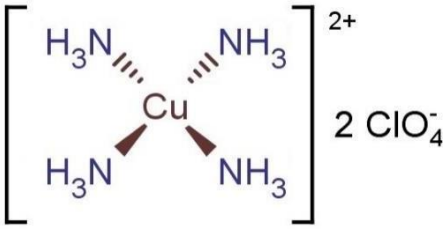
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

12.



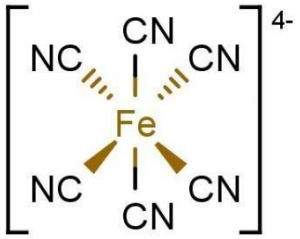
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

13.



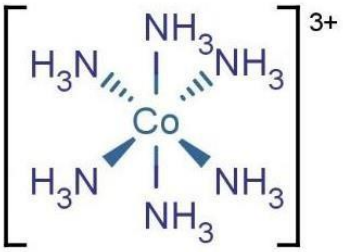
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

14.



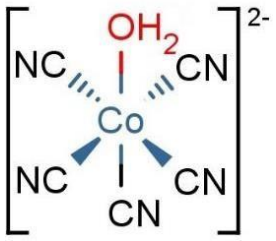
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694.

15.



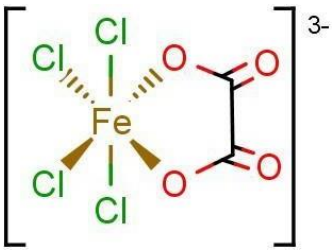
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694.

16.



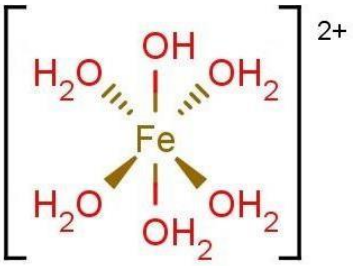
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694

17.



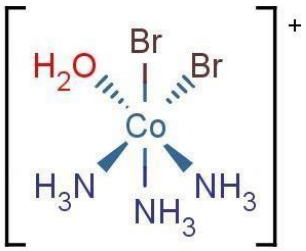
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694

18.



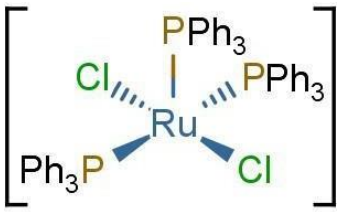
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694

19.



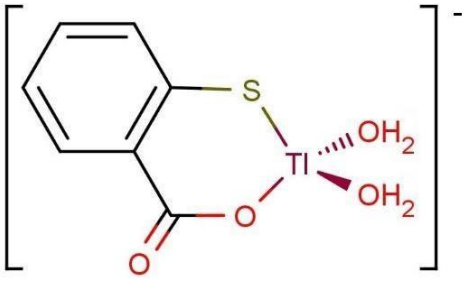
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694

20. La polimerización vía radical libre de metacrilato de metilo con estireno o acrílico, se ha logrado usando el siguiente complejo de Rutenio como catalizador, además de tolueno y otros disolventes orgánicos (Nishikawa, Kamigaito y Sawamoto, 1999, p. 2204).



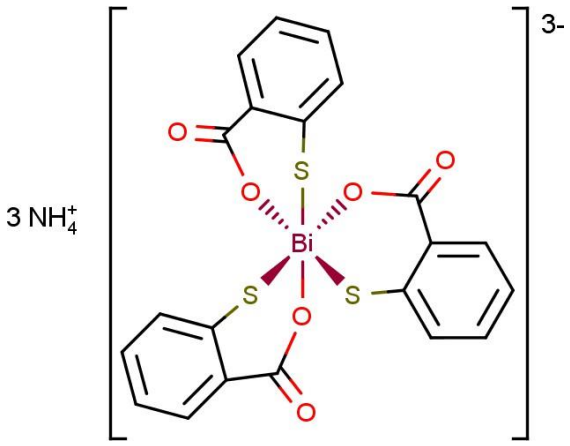
Fuente: Gao et al., 2017, p. 201

21. En el siguiente complejo de talio, el ligante tiosalicilato actúa como ligante bidentado a través del átomo de oxígeno y azufre.

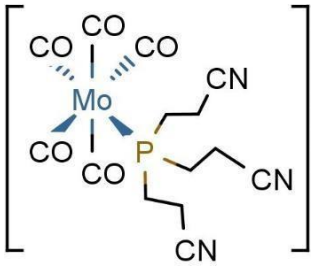


Fuente: Wehr-Candler y Henderson, 2016, p. 11

22. El siguiente compuesto de bismuto presenta actividad sobre *Helicobacter pylori* (Wehr-Candler y Henderson, 2016, p. 119).

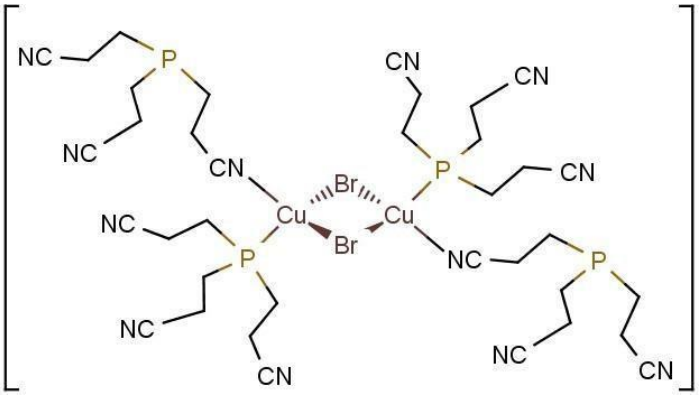


23. El ligante tris(cianoetil)fosfino (tcep) se enlaza mediante el átomo de fósforo en el siguiente complejo de molibdeno.



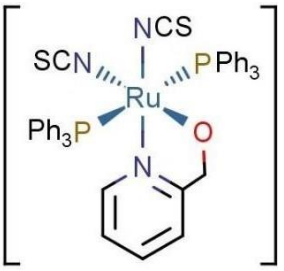
Fuente: Davidson et al., 2014, p. 330

24. El ligante tcep se enlaza mediante el átomo de fósforo y el grupo ciano en el siguiente complejo binuclear de cobre.



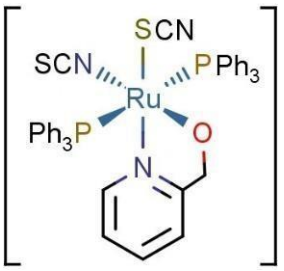
Fuente: Davidson et al., 2014, p. 332

25. Complejos de rutenio con piridina sustituida se usan en la transferencia de electrones de largo alcance y la translocación de energía (Małecki, 2010, p. 1973).



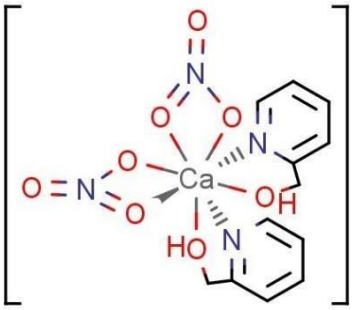
Fuente: Masternak et al., 2016, 244

26. Compuestos de coordinación de Ru-piridina sustituida, se usan en procesos de autoensamblajes supramoleculares (Małecki, 2010, p. 1973).



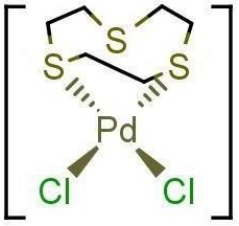
Fuente: Masternak et al., 2016, p. 244

27. El siguiente complejo de calcio (II) presenta actividad citotóxica contra leucemia y cáncer cervical (Barszcz, Masternak, Hodorowicz, Matczak-Jon, Jabłonska-Wawrzycka, Stadnicka, Zienkiewicz, Królewska y Kazmierczak-Baranska, 2013, p. 93).

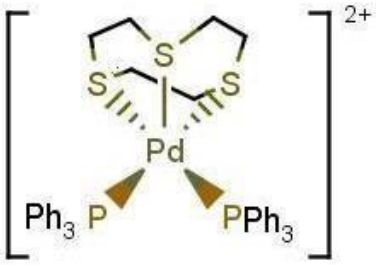


Fuente: Masternak et al., 2016, p. 244

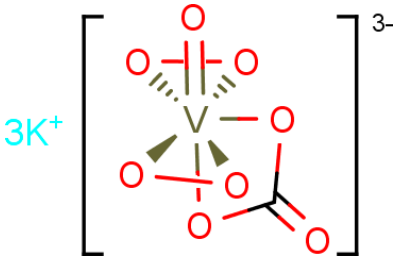
28. Un estudio sobre el efecto de altas presiones sobre complejos demostró que a una presión de 4.25 GPa el siguiente complejo presenta una geometría cuadrada. (Tidey et al., 2014, p. 192).



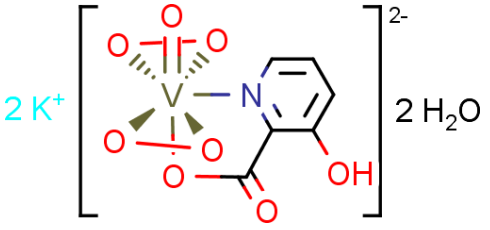
29. El estudio sobre el efecto de altas presiones en complejos de coordinación arrojó como resultados que el siguiente compuesto presenta una geometría piramidal a presión ambiental y no cuadrada, debido a que los ligantes PPh_3 son aceptores π (Tidey *et al*., 2014, p. 192).



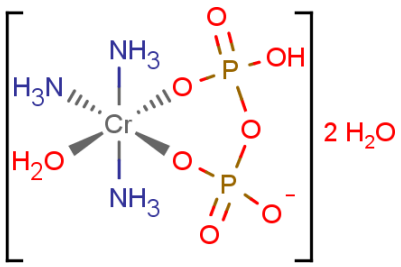
30. Los compuestos de peroxidovanadio están relacionados con la actividad antitumoral, e incluso la estimulación e inhibición de muchas enzimas (Schwendt *et al.*, 2016, p. 136). Un ejemplo es el siguiente compuesto:



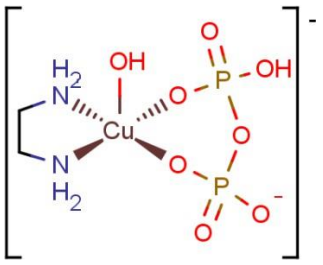
31. El siguiente complejo de peróxido-vanadio exhibe efectos citostáticos, además, de que mejora las propiedades de la insulina (Schwendt *et al.*, 2016, p. 136).



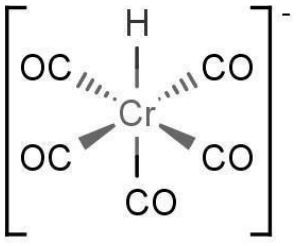
32. Los complejos de coordinación de cromo (III)-pirofosfato han atraído considerablemente la atención en el pasado como modelos de sustratos de metal-nucleótidos para la investigación de la actividad enzimática, gracias al carácter inerte del ion metálico respecto al Mg (II), que es el metal normal cofactor in vivo (Ikotun *et al.*, 2010, p. 894).



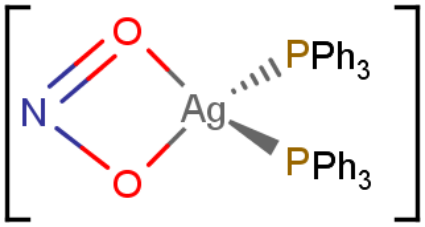
33. El pirofosfato inorgánico juega un papel central en un gran número de procesos bioenergéticos y también ha demostrado ser fundamental en ciertos procesos catalíticos como es la conversión de butano a anhídrido maleico (Ikotun *et al.*, 2010, p. 891). El siguiente complejo de cobre presenta un ligante pirofosfato, dándole un potencial efecto biológico o catalítico.



34. El compuesto mostrado a continuación es un precursor para reactivos usados en la reducción selectiva de cetonas asimétricas, dichos reactivos se diferencian por la sustitución de un grupo CO por el ligante trifenilfosfino o trimetilfosfinito (Brunet *et al.*, 1998, p. 7).

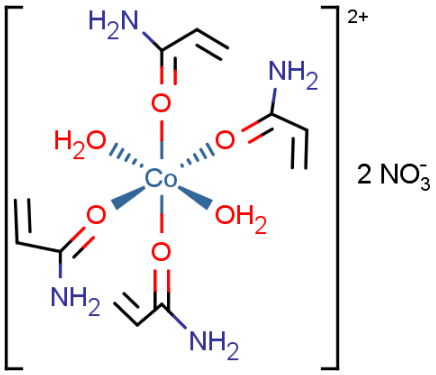


35. Este compuesto fue sintetizado por Belaj, Trnoska y Nachbaur en 1998, presenta al ligante NO_2^- enlazado al átomo de plata mediante los dos átomos de oxígeno, además de 2 ligantes neutros de trifenilfosfina.

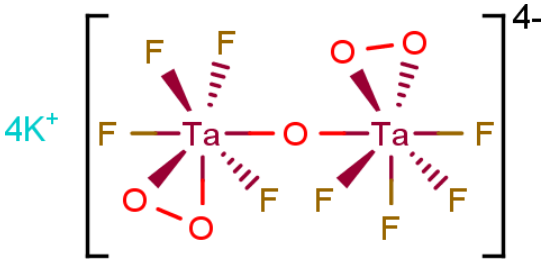


Fuente: Meijbooma et al., 2009, p. 328

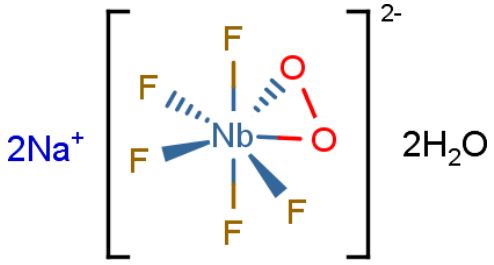
36. La química de coordinación de la acrilamida con metales de transición es de gran interés debido a la relevancia biológica del grupo amida en péptidos y proteínas, y sobre todo en el contexto de las recientes preocupaciones del público sobre la exposición a la acrilamida de los alimentos y sus efectos sobre la salud (Girma, Lorenz, Blaurock y Edelmann, 2005, pp. 1284,1283). Un ejemplo es el siguiente complejo.



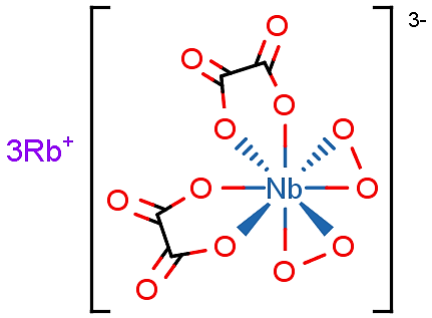
37. Los peroxocomplejos de tántalo como el siguiente compuesto, se emplean en la preparación de óxidos (Bayot y Devillers, 2006, p. 2611).



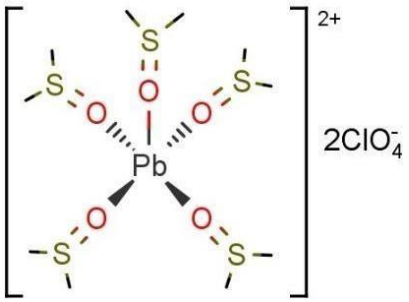
38. Los complejos de niobio con peróxido muestran la capacidad de liberar oxígeno en forma activa, ya sea químicamente o por irradiación (Bayot y Devillers, 2006, p. 2611). Uno de estos complejos se muestra a continuación.



39. Un campo de aplicación de los peroxocomplejos de niobio, como el compuesto que se muestra a continuación, es la catálisis de oxidación de sustratos inorgánicos y orgánicos (Bayot y Devillers, 2006, p. 2625).

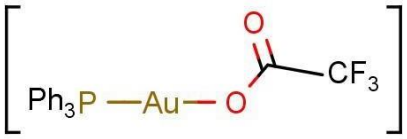


40. El ligante dimetilsulfóxido (DMSO) forma un complejo con plomo que presenta la siguiente estructura geométrica.



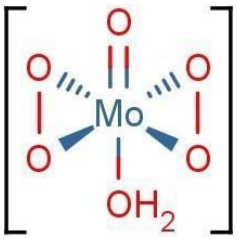
Fuente: Davidovich, Stavila, Marinin, Voit y Whitmire, 2009, p.1319

41. El siguiente compuesto es un precursor volátil usado para la deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en ingles) de capas metálicas. La investigación de estos compuestos presenta un gran interés debido a ventajas como la deposición selectiva, el control de la densidad y grosor de la película, entre otras (Grodzicki,

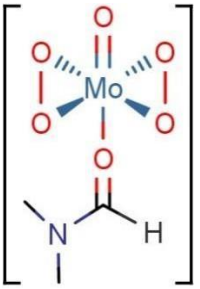


Łakomska, Piszczek, Szymańska y Szłyk, 2005, p. 2232).

42. El compuesto que se muestra a continuación fue uno de los reactivos oxidantes para la epoxidación de olefinas sintetizados y reportados por Mimoun en 1969 (Amini, Haghdoost y Bagherzadeh, 2013, p. 1094).

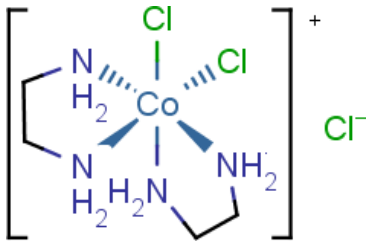


43. Mimoun en 1969, reportó por primera vez este compuesto, usado como reactivo oxidante en la epoxidación de olefinas (Amini, 2013, p. 1094).



6.2.6. Solución a los ejercicios propuestos

1. Cloruro de (OC-6-12)-diclorobis(1,2diaminoetano-κ^2N)cobalto(III)
Isómeros geométricos

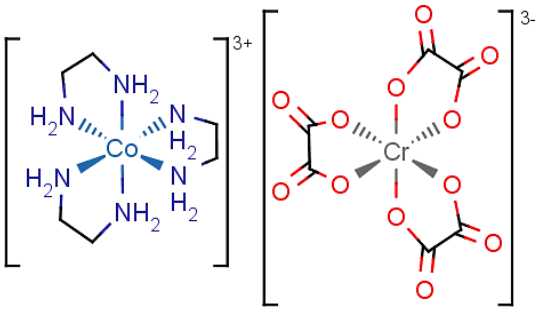


Formula: *Trans*-[$CoCl_2$(en-κ^2N)$_2$]Cl

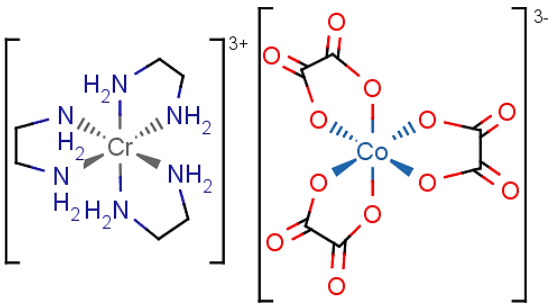
2. (OC-6)-hexacianocromato(III) de potasio
No posee isómeros
Fórmula: $K_3[Cr(CN)_6]$

3. (OC-6)-tri(oxalato-κ^2O)cromato(III) de (OC-6)-tris(1,2-diaminoetano-κ^2N)cobalto(III)

Isómero óptico



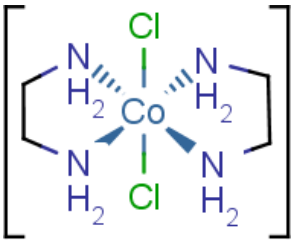
Isómero de coordinación



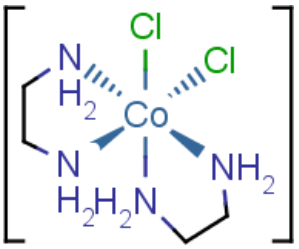
Fórmula: [Co(en-κ^2N)$_3$][Cr(ox-κ^2O)$_3$]

4. (OC-6-22)-diclorobis(1,2-diaminoetano-κ^2N)cobalto(II)

Isómeros geométricos



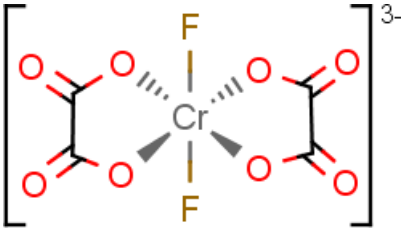
Isómero óptico



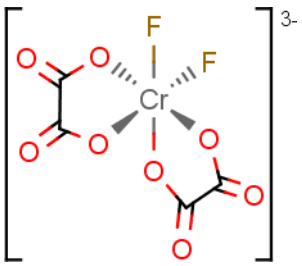
Fórmula: *cis*-[$CoCl_2$(en-κ^2N)$_2$]

5. (OC-6-22)-difluorodi(oxalato-κ^2O)cromato(III)

Isómero geométrico



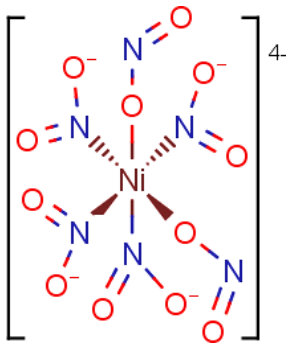
Isómero óptico



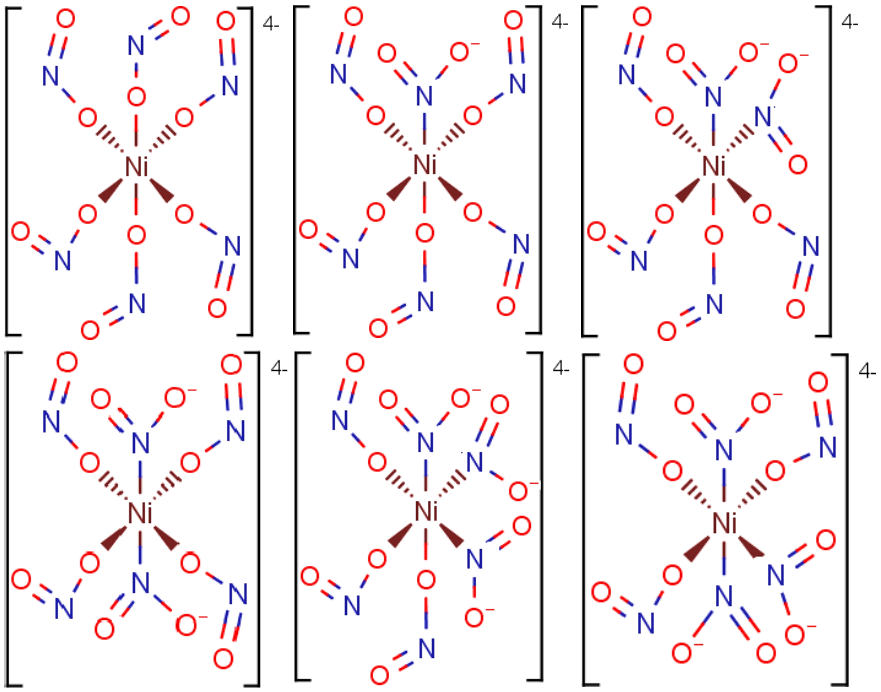
Fórmula: *cis*-[CrF_2(C_2O_4-κ^2O)$_2$]

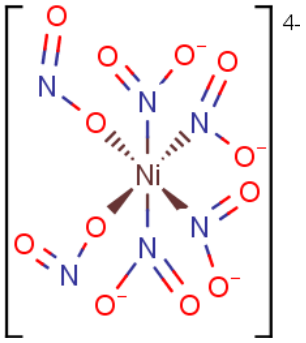
6. (OC-6-12)-tetra(nitrito-*κN*)di(nitrito-*κO*)niquelato(II)

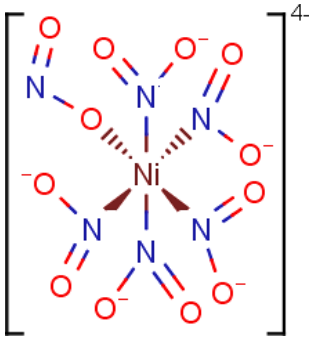
Isómero geométrico

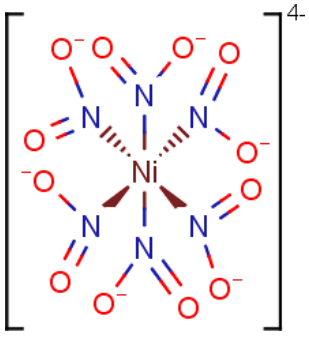


Isómero de enlace





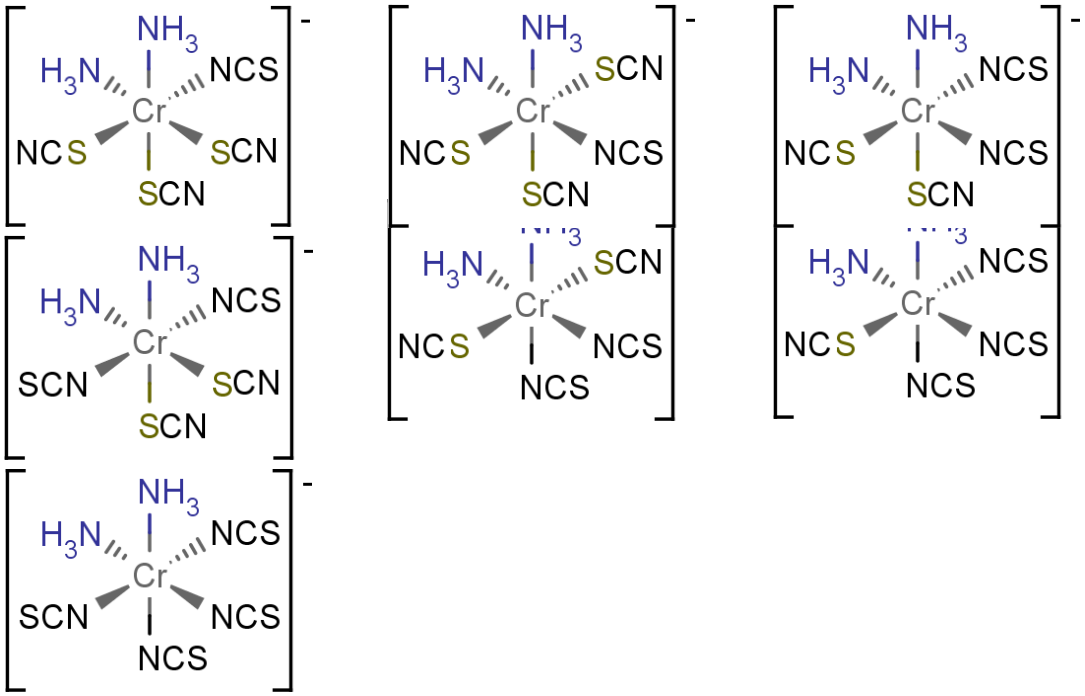




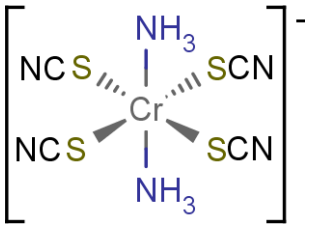
Fórmula: *trans*-[Ni(NO_2-*κN*)$_4$(NO_2-*κO*)$_2$]

7. (OC-6-12)-diaminotetra(tiocianato-*κS*)cromato(III)

Isómero de enlace



Isómero geométrico



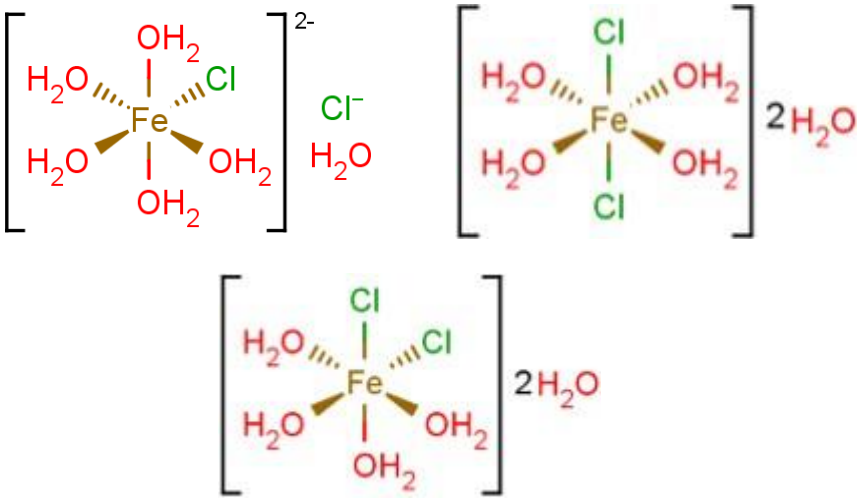
Fórmula: *cis*-[$Cr(NH_3)_2(SCN\text{-}\kappa S)_4$]

8. (OC-6)-hexafluorocobaltato(III) de potasio

No posee isómeros

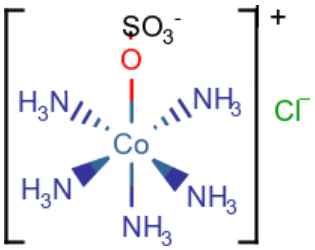
Fórmula: $K_3[CoF_6]$

9. Cloruro de (OC-6)-hexaacuohierro(II)
Isómero de hidratación



Fórmula: $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$

10. Sulfato de (OC-6)-pentaminoclorocobalto(III)
Isómero de ionización



Fórmula: $[CoCl(NH_3)_5]SO_4$

11. Bromuro de (OC-6)-acuopentaminocobalto(III)
No posee isómeros.
Fórmula: $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Br_3$

12. (OC-6)-Hexafluoroniquelato(IV) de potasio
No posee isómeros.
Fórmula: $K_2[NiF_6]$

13. Perclorato de (SP-4)-tetraminocobre(II)

No posee isómeros.

Fórmula: $[Cu(NH_3)_4](ClO_4)_2$

14. (OC-6)-hexacianoferrato(II)

No posee isómeros

Fórmula: $[Fe(CN)_6]^{4-}$

15. Catión (OC-6)-hexaminocobalto(III)

No posee isómeros

Fórmula: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

16. (OC-6)-acuopentacianocobaltato(III)

No posee isómeros

Fórmula: $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$

17. (OC-6-12)-tetracloro(oxalato-κ^2O)ferrato(III)

No posee isómeros

Formula: $[FeCl_4(ox\text{-}\kappa^2O)]^{3-}$

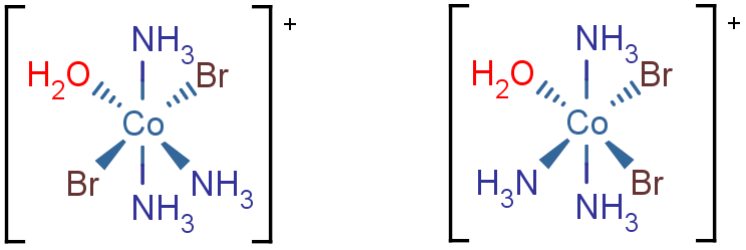
18. Catión (OC-6)-pentacuohidroxohierro(III)

No posee isómeros

Fórmula: $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$

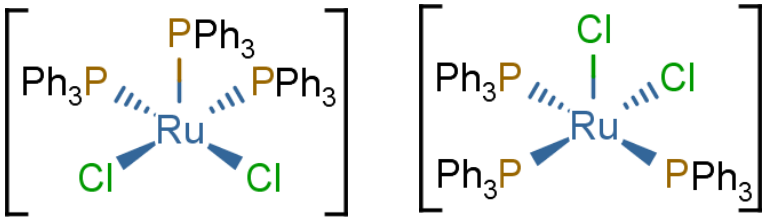
19. Catión (OC-6-33)-acuotriaminodibromocobalto(III)

Isómero geométrico



Fórmula: $[CoBr_2(H_2O)(NH_3)_3]^+$

20. (TBPY-5-22)-diclorotris(trifenilfosfano)rutenio(II)



Isómero geométrico

Fórmula: $[RuCl_2PPh_3)_3]$

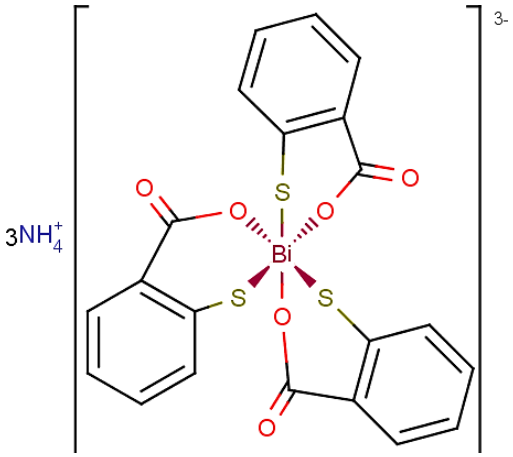
21. (T-4)-diacuo(tiosalicilato-*κO;κS*)taliato(I)

No posee isómeros

$[Tl(H_2O)_2(SC_6H_4COO\text{-}\kappa O;\kappa S)]^-$

22. (OC-6-22)-tri(tiosalicilato-*κO;κS*)bismutato(III) de amonio

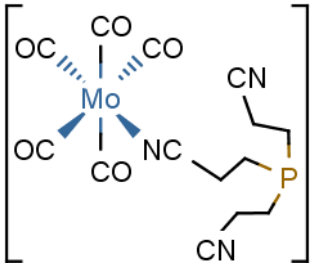
Isómero óptico



Fórmula: $(NH_4)_3[Bi(SC_6H_4COO)_3]$

23. (OC-6)-penta(carbonilo-*κC*)[tris(2-cianoetil)fosfano-*κP*]molibdeno(0)

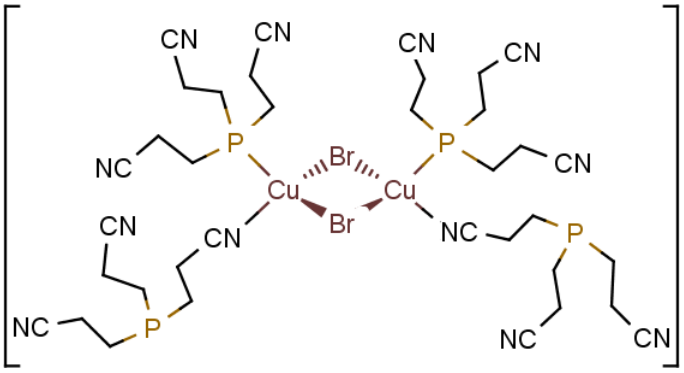
Isómero de enlace



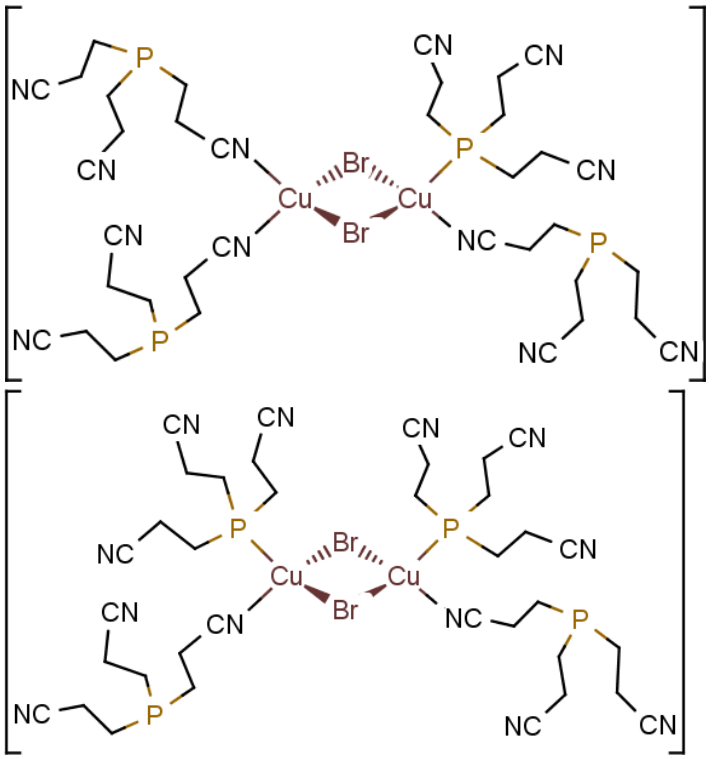
Fórmula: $[Mo(CO\text{-}\kappa C)_5(tcep)]$

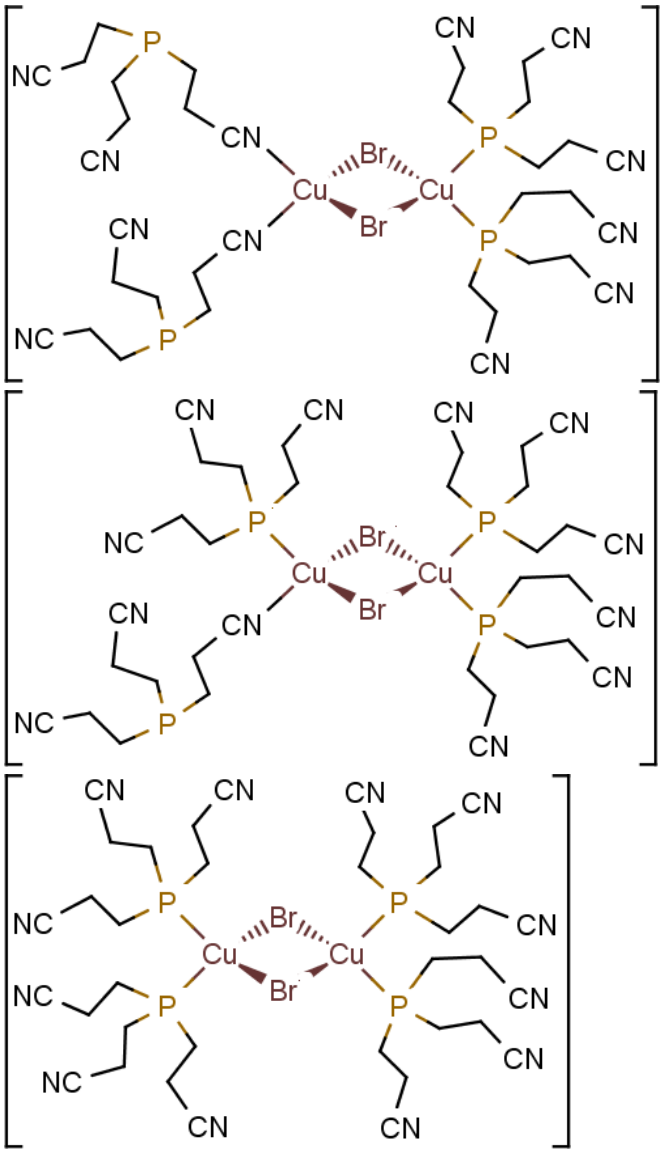
24. (T-4)-di-μ-bromobis{[tris(2-cianoetil)fosfano-*κN*][tris(2-cianoetil)fosfano-*κP*]cobre(I)}

Isómero geométrico



Isómero de enlace

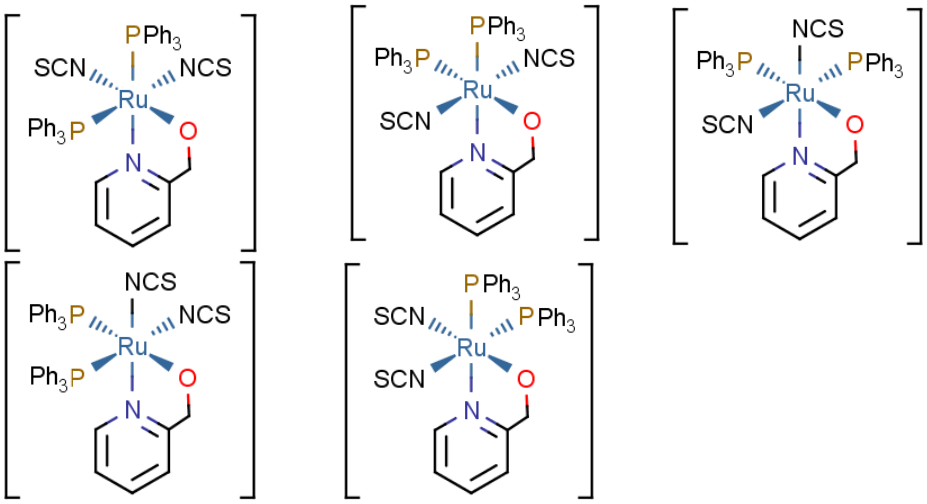




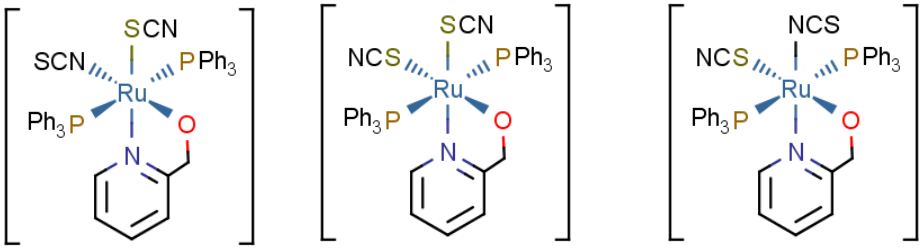
Fórmula: $[Cu(\mu\text{-}Br)(tcep\text{-}\kappa N)(tcep\text{-}\kappa P)]_2$

25. (OC-6-14)-[2-(hidroximetil)piridino-*κN;κO*]di(tiocianato-*κN*)bis(trifenilfosfano)-rutenio(III)

Isómero geométrico



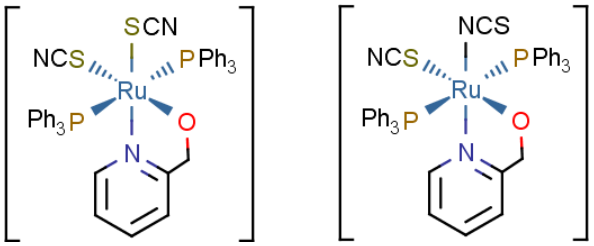
Isómero de enlace



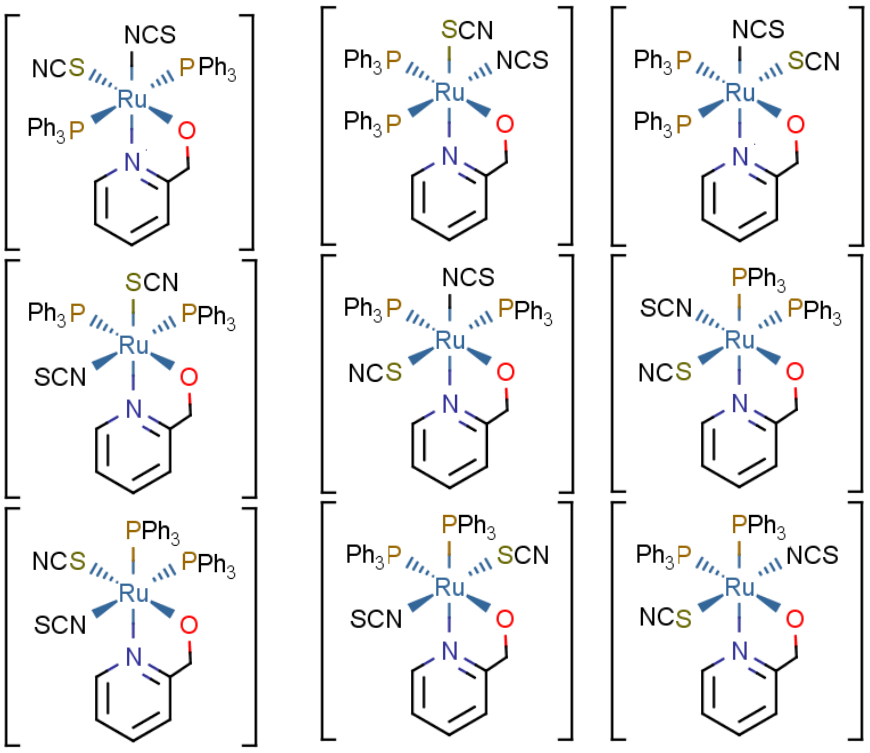
Fórmula: [Ru(2hmp-*κN;κO*)$(PPh_3)_2$(SCN-*κN*)]

26. (OC-6-42)-[2-(hidroximetil)piridino-*κN;κO*](tioscianato-*κN*)(tioscianato-*κS*)bis(trifenilfosfano)rutenio(III)

Isómero de enlace



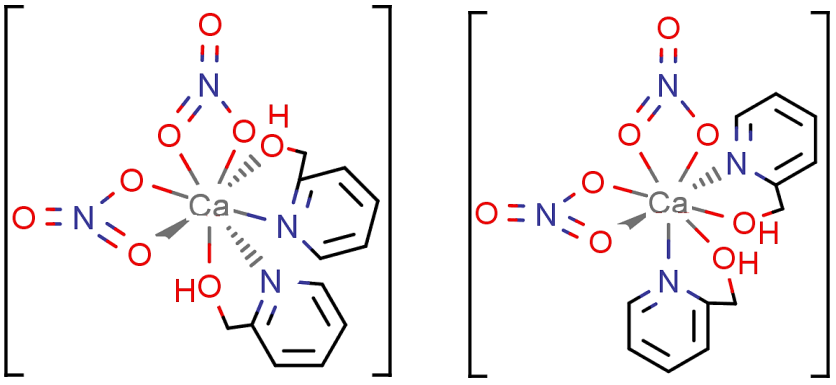
Isómero geométrico

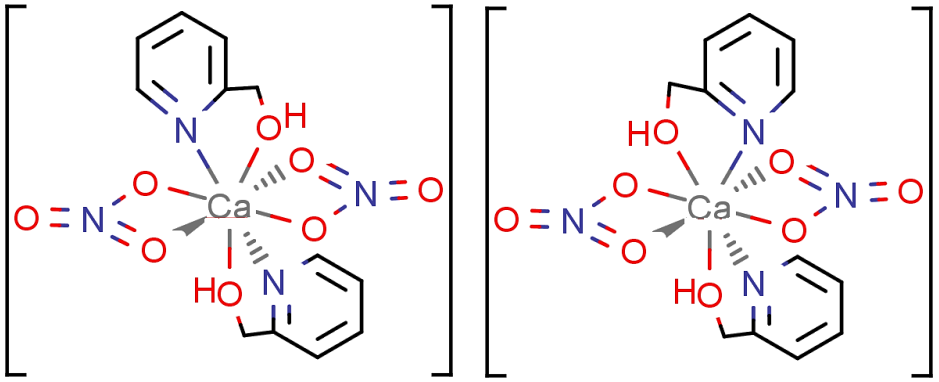


Fórmula: [Ru(2hmp-*κN;κO*)$(PPh_3)_2$(SCN-*κN*)(SCN-*κS*)]

27. (DD-8)-di[2-(hidroximetil)piridino-*κN;κO*]di(nitrato-κ^2O)calcio(II)

Isómero geométrico





Fórmula: [Ca(2hmpH-$\kappa N;\kappa O$)$_2$(NO_3-$\kappa^2 O$)$_2$]

28. (SP-4-2)-dicloro(1,4,7-tritiociclononano-$\kappa^2 S$)paladio(II)

No posee isómeros

Fórmula: [Pd($C_6H_{12}S_3$-$\kappa^2 S$)Cl_2]

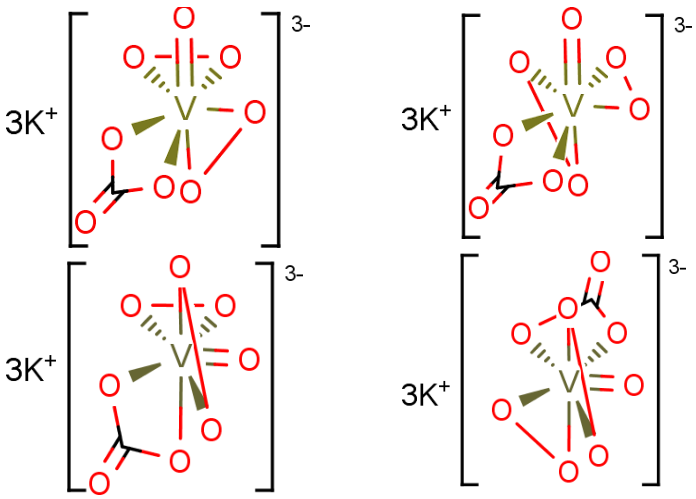
29. (SPY-5-11)-bis(trifenilfosfano)(1,4,7-tritiociclononano-$\kappa^3 S$)paladio(II)

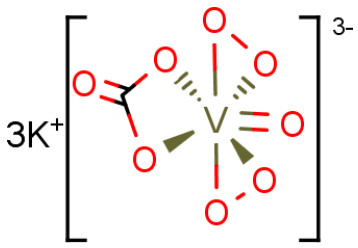
No posee isómeros

Fórmula: [Pd($C_6H_{12}S_3$-$\kappa^3 S$)(PPh_3)$_2$]

30. (PBPY-7-23-11112)-(carbonato-$\kappa^2 O$)oxodi(η^2-peroxo)vanadato(V) de potasio

Isómero geométrico

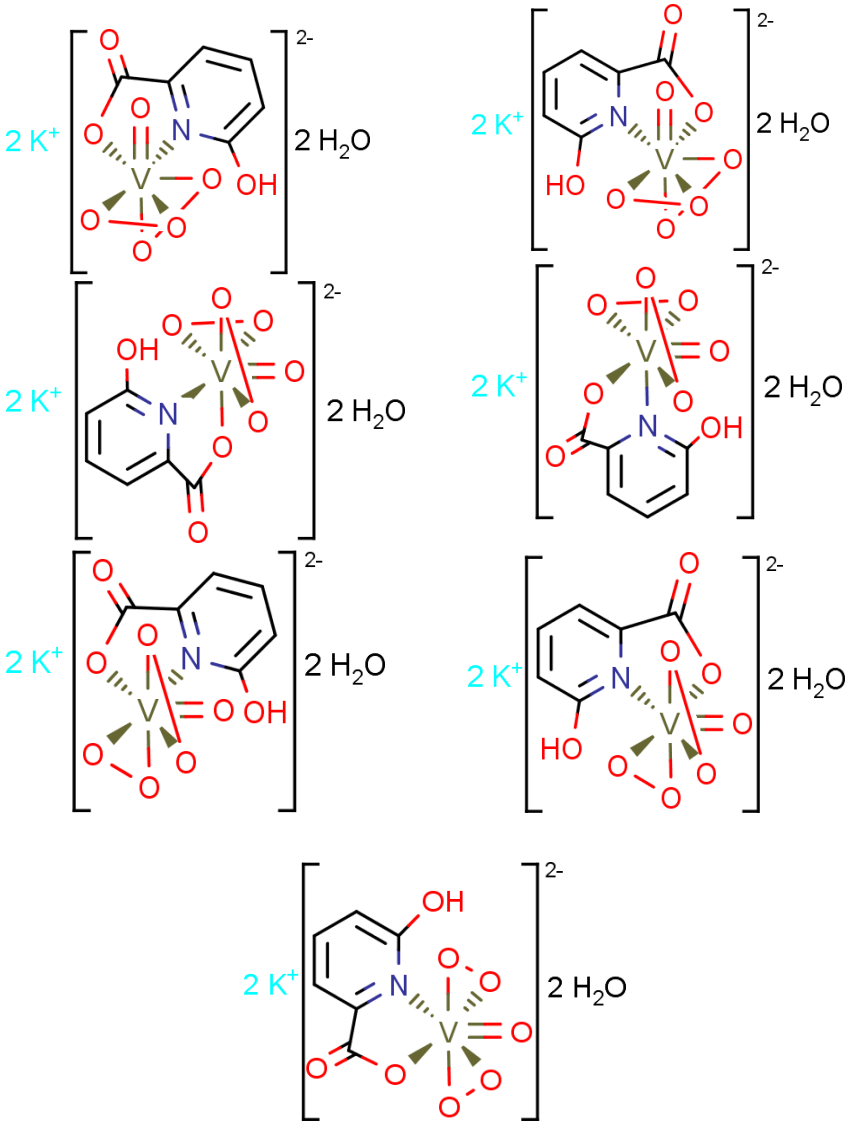




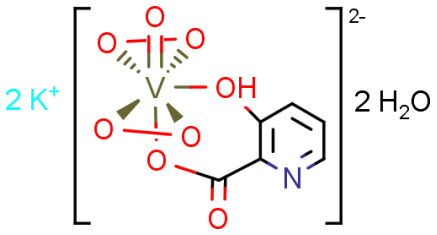
Fórmula: $K_3[V(CO_3\text{-}\kappa^2O)O(\eta\text{-}O_2)_2]$

31. (PBPY-7-23-11114)-(3-hidroxipiridina-2-carboxilato-*κN;κO*)oxodi(η^2-peroxo)vanadato(V) de potasio dihidratado

Isómero geométrico



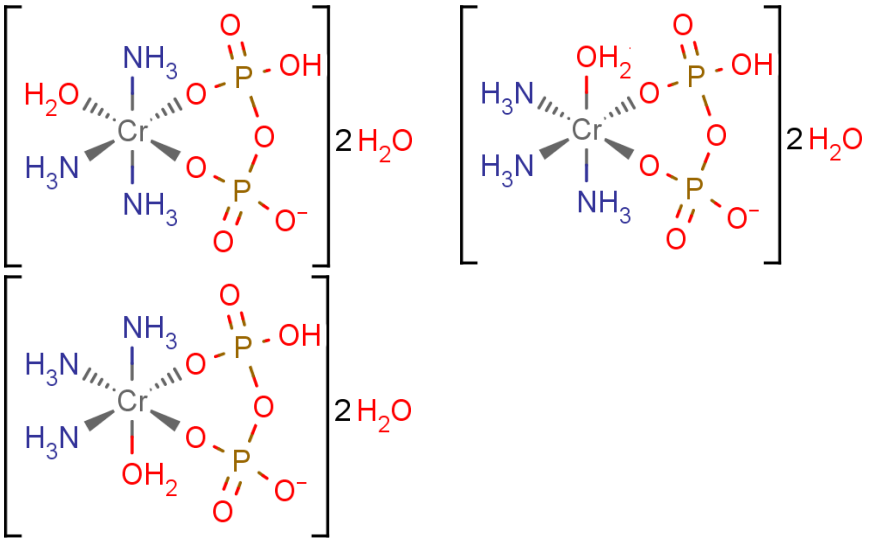
Isómero de enlace



Fórmula: K2[V(C6H4ONO2-κN;κO)O(η-O2)2]*2H2O

32. (OC-6-34)-acuotriamino(pirofosfato-κ^2O)cromo(III) dihidratado

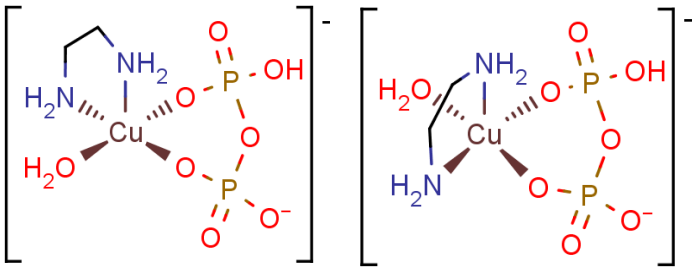
Isómero geométrico

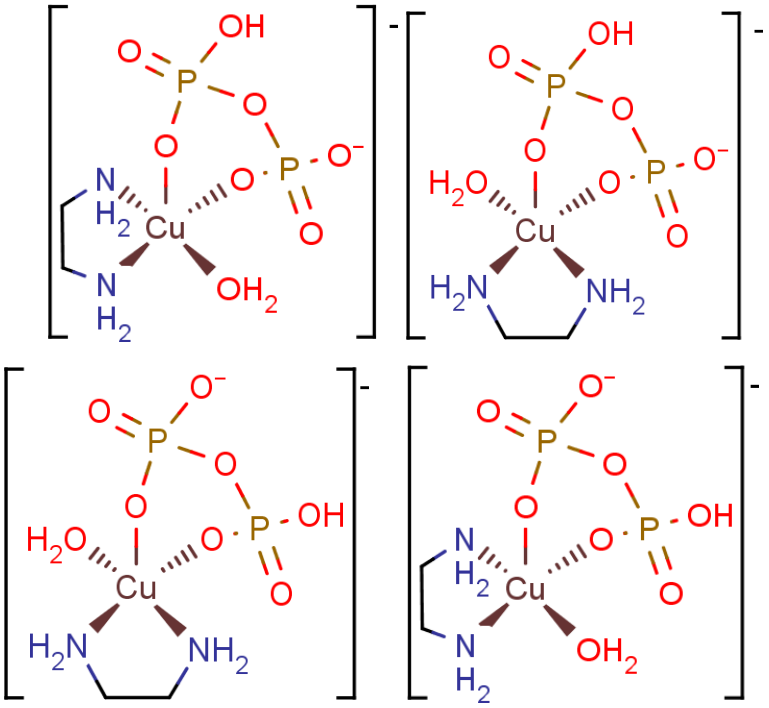


Fórmula: *mer*-[Cr(HP_2O_7-κ^2O)(H_2O)(NH_3)$_3$]*2H_2O

33. (SPY-5-31)-acuo(1,2-diaminoetano-κ^2N)(pirofosfato-κ^2O)cuprato(II)

Isómero geométrico





Fórmula: $[Cu(en)(HP_2O_7)(H_2O)]^-$

34. (OC-6)-penta(carbonilo-*κC*)hidrurocromato(0) de potasio

No posee isómeros

Fórmula: $K[Cr(CO\text{-}\kappa C)_5H]$

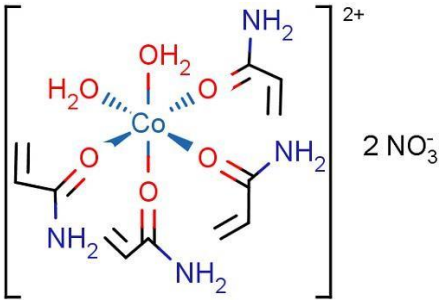
35. (T-4)-(nitrito-κ^2O)bis(trifenilfosfano)plata(I)

No posee isómeros

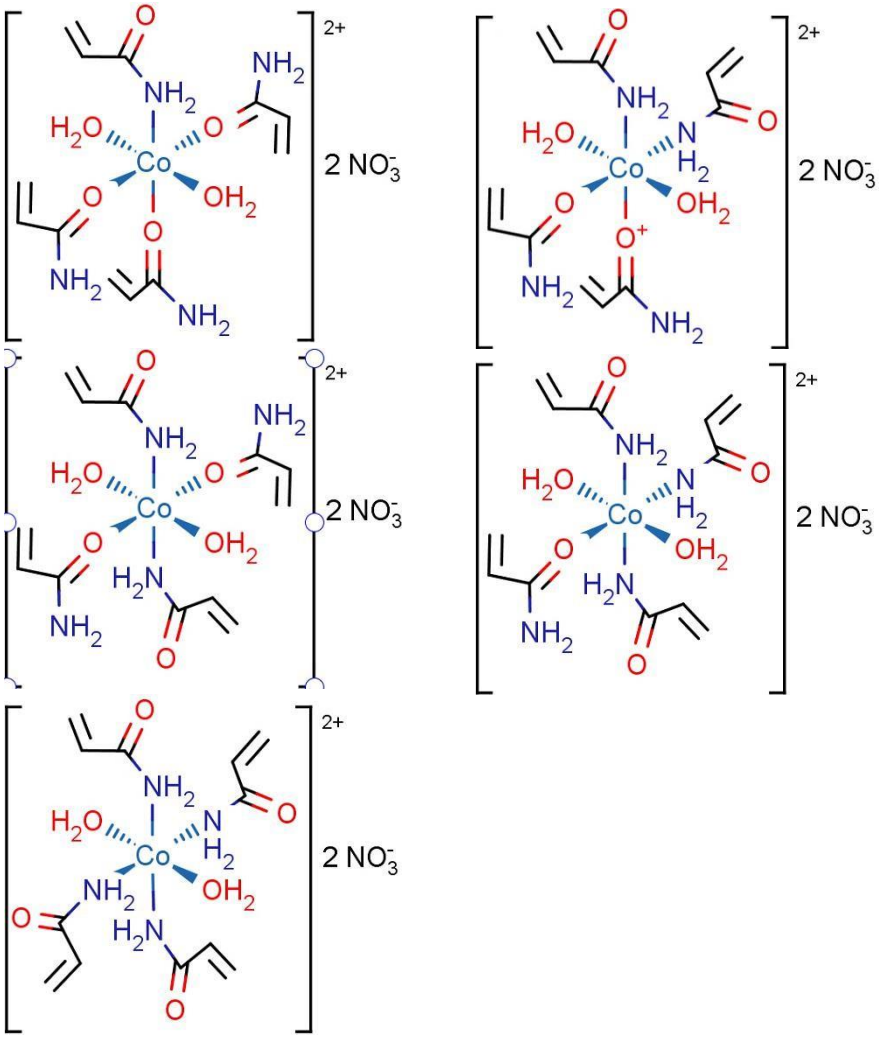
Fórmula: $[Ag(NO_2\text{-}\kappa^2O)(PPh_3)_2]$

36. Nitrato de (OC-6-11)-diacuotetra(acrilamida-*κO*)cobalto(II)

Isómero geométrico



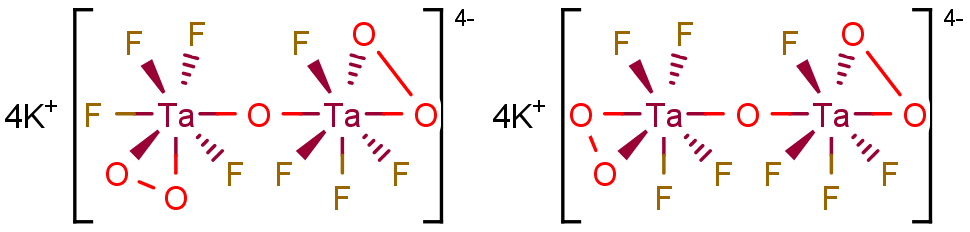
Isómero de enlace



Fórmula: trans-[Co(C_3H_5ON-*κO*)$_4$(H_2O)$_2$](NO_3)$_2$

37. (PBPY-7-12-11133)-μ-oxobis[tetrafluoruro(η2-peroxido)taliato(III)] de potasio

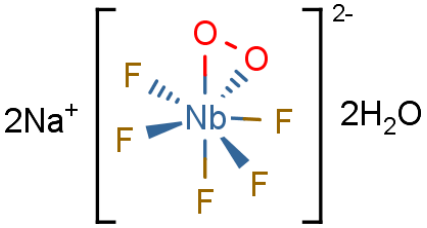
Isómero geométrico



Fórmula: [Ta_2F_8(μ-O)(η-O_2)$_2$]

38. (PBPY-7-11-11122)-pentafluoro(η^2-peroxo)niobiato(V) de sodio dihidratado

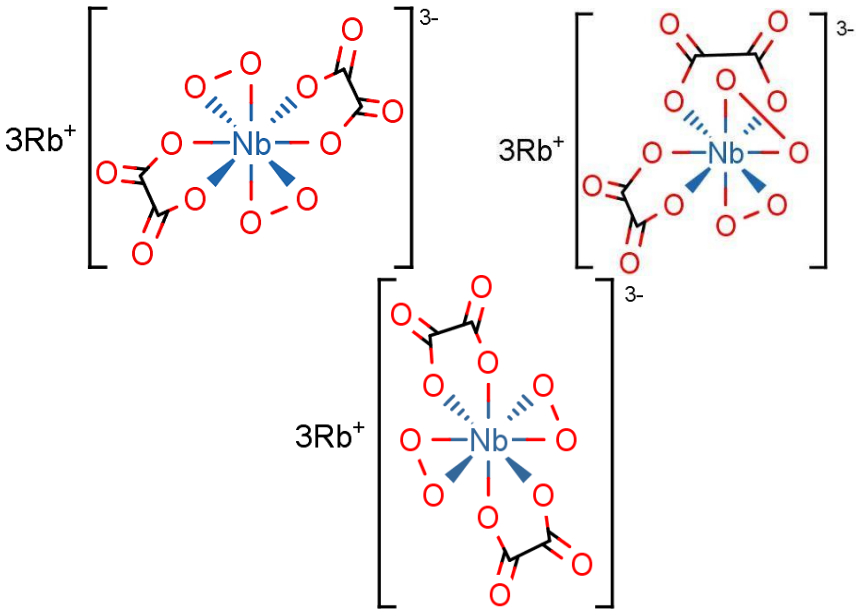
Isómero geométrico



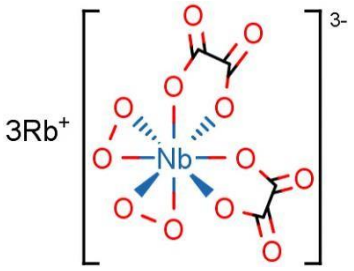
Fórmula: $Na_2[NbF_5(\eta\text{-}O_2)]*2H_2O$

39. (HBPY-8-12-111222)-di(oxalato-κ^2O)di(η-peroxo)niobiato(V) de rubidio

Isómero geométrico



Isómero óptico



Fórmula: $Rb_3[Nb(C_2O_4\text{-}\kappa^2O)_2(\eta\text{-}O_2)_2]$

40. Perclorato de (SPY-5)-pentakis(dimetilsulfóxido)plomo(II)

No posee isómeros.

Fórmula: $[Pb(DMSO)_5](ClO_4)_2$

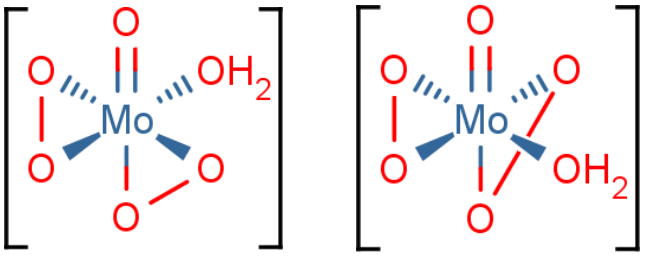
41. (L-2)-(trifenilfosfano)(trifluoroacetato-*κO*)oro(I)

No posee isómeros

Fórmula: $[Au(C_2O_2F_3\text{-}\kappa O)(PPh_3)]$

42. (OC-6-11)-acuooxodi(η-peroxo)molibdeno(VI)

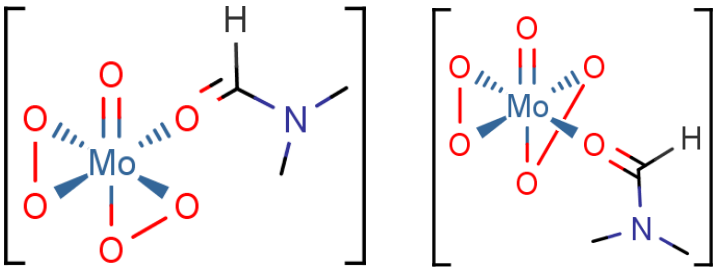
Isómero geométrico



Fórmula: $[Mo(H_2O)O(\eta\text{-}O_2)_2]$

43. (OC-6-11)-(dimetilformamida-*κO*)oxodi(η-peroxo)molibdeno(VI)

Isómero geométrico



Fórmula: $[Mo(C_3H_7ON\text{-}\kappa O)O(\eta\text{-}O_2)_2]$

6.2.7. Referencias

Amini, M., Haghdoost, M. M., & Bagherzadeh, M. (2013). Oxido-peroxido molybdenum(VI) complexes in catalytic and stoichiometric oxidations. *Coord. Chem. Rev.*, 257 (7-8), 1093-1121.

Atkins, P., & Jones, L. (2008). *Chemical Principles. The Quest for Insight.* Basingstoke, England: W. H. Freeman and Company. 2° Edicion

Baird, I. R., Cameron, B. R., & Skerlj, R. T. (2003). Unique chemistry of amino acid dithiocarbamates with Ru(III) bis-β-diketonates. *Inorg. Chim. Acta*, 353, 107-118.

Barszcz, B., Masternak, J., Hodorowicz, M., Matczak-Jon, E., Jabłońska-Wawrzycka, A., Agnieszka, K., Kaźmierczak-Barańska, J. (2013). Synthesis, crystal structure and NMR investigation of novel Ca(II) complexes with heterocyclic alcohol, aldehyde and carboxylate ligands. Evaluation of Ca(II) and Cd(II) analogues for anticancer activity. *Inorg. Chim. Acta*, 399, 85-94.

Bayot, D., & Devillers, M. (2006). Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). *Coord. Chem. Rev.* 250 (19-20), 2610-2626.

Brunet, J.-J., Chauvin, R., Ousmane, D., Kindela, F., Leglaye, P., & Neibecker, D. (1998). Coordination chemistry of mononuclear iron carbonyl complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 178-180 (Part 1),331-351.

Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. M., & Hutton, A. T. (2005). *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005.* Cambridge, U. K.: RSC Publishing.

Davidovich, R. L., Stavila, V., Marinin, D. V., Voit, E. I., & Whitmire, K. H. (2009). Stereochemistry of lead(II) complexes with oxygen donor ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 253 (9-10), 1316-1352.

Davidson, R. J., Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Freeman, G. H., & Jameson, G. B. (2014). Structural studies on tris(2-cyanoethyl)phosphine complexes of Cu(I): The sensitivity of the secondary nitrile coordination to the nature of the anion. *Polyhedron*, 79, 330-337.

Gao, L.-b., Sun, X.-z., Li, L., & Li, J.-Z. (2017). Preparation, structure and electrochemistry of heterometallic Ru(II) and Fe(II) complexes. *Polyhedron*, 124, 200-205.

Garcia Perez, J. A., & Teijon Rivera, J. M. (1993). *Formulación y nomenclatura de Química Inorgánica.* Madrid, España: Tebar Flores, S. L.

Girma, K. B., Lorenz, V., Blaurock, S., & Edelmann, F. T. (2005). Coordination chemistry of acrylamide. *Coord. Chem. Rev.*, 249 (11-12), 1283-1293.

Grodzicki, A., Lakomska, I., Piszczek, P., Szymańska, I., & Szłyk, E. (2005). Copper(I), silver(I) and gold(I) carboxylate complexes as precursors in chemical vapour deposition of thin metallic films. *Coord. Chem. Rev.*, 249 (21-22), 2232-2258.

Guerao Pérez Álvaro. (2017). Estudio conformacional de complejos de metales de la segunda y de la tercera serie de transición con el ligando macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Tesis). Universidad Politécnica de Cartagena. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial.

Hamerton, I., Howlin, B. J., & Jepson, P. (2002). Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins. *Coord. Chem. Rev.*, 224 (1-2), 67-85.

Hartshorn, R. M., Hellwich, K. -H., Yerin, A., Damhus, T., & Hutton, A. T. (2015). Guía Breve para la Nomenclatura de Química Inorgánica. *División de Nomenclatura Química y Representación Estructural.*

House, J. E. (2013). *Inorganic Chemistry.* Oxford, U. K.: Academic Press.

Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2012). *Inorganic Chemistry.* Harlow, England: Pearson Education Limited.

Huheey, J. E., Keiter, E. A. & Keiter, R. L. (1997). *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad.* México, D. F.: Oxford University Press.

Ikotun, O. F., Marino, N., Kruger, P. E., Julve, M., & Doyle, R. P. (2010). Coordination complexes incorporating pyrophosphate: Structural overview and exploration of their diverse magnetic, catalytic and biological properties. *Coord. Chem. Rev.*, 254 (7-8), 890-915.

Lindoy, L.F. (1989). The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes. Cambridge University Press.

Malecki, J. G. (2010). Synthesis, crystal, molecular and electronic structures of thiocyanate ruthenium complexes with pyridine and its derivatives as ligands. *Polyhedron*, 29 (8), 1973-1979.

Masternak, J., Zienkiewicz-Machnik, M., Kowalik, M., Jabłońska-Wawrzycka, A., Rogala, P., Adach, A., & Barszcz, B. (2016). Recent advances in coordination chemistry of metal complexes based on nitrogen heteroaromatic alcohols. Synthesis, structures and potential applications. *Coord. Chem. Rev.*, 327-328, 242-270.

Meijboom, R., Bowen, R. J., & Berners-Price, S. J. (2009). Coordination complexes of silver(I) with tertiary phosphine and related ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 253 (3-4), 325-342.

Nishikawa, T., Kamigaito, M., & Sawamoto, M. (1999). Living Radical Polymerization in Water and Alcohols: Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate with RuCl2(PPh3)3 Complex. *Macromolecules*, 32 (7), 2204-2209.

Rayner-Canham, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva.* México, México: Pearson Educación.

Schwendt, P., Tatiersky, J., Krivosudský, L., & Šimuneková, M. (2016). Peroxido complexes of vanadium. *Coord. Chem. Rev.*, 318, 135-157.

Sun, J.-P., Li, L.-C., & Zheng, X.-J. (2011). One-pot synthesis of Ni(II) and Fe(III) complexes: In situ formation of 2-pyridinemethanol from 2-pyridinecarboxaldehyde. *Inorg. Chem. Comm.*, 14 (6), 877-881.

Tidey, J. P., Wong, H. L., Schröder, M., & Blake, A. J. (2014). Structural chemistry of metal coordination complexes at high pressure. *Coord. Chem. Rev.*, 277-278, 187-207.

Trnoska, A., Nachbaur, E., & Belaj, F. (1994). Tetrasilvermesoperiodate, $Ag_4H_2I_2O_{10}$: Structure and Color Phenomenon. *J. of Solid State Chem.*, 113 (2), 393-397.

Wehr-Candler, T., & Henderson, w. (2016). Coordination chemistry of the thiosalicylate ligand. *Coord. Chem. Rev.*, 313, 111-155.

Young, A. G., & Hanton, L. R. (2008). Square planar silver(I) complexes: A rare but increasingly observed stereochemistry for silver(I). *Coord. Chem. Rev.*, 252 (12-14), 1346-1386.

Unidad 2

Teorías de enlace de los compuestos de coordinación

6.3. Unidad 2. Teorías de enlace de los compuestos de coordinación

6.3.1. Teoría de unión valencia (TUV).

La propuesta fue elaborada por Linus Pauling, W. Heitler y F. London. Heitler y London propusieron que las funciones de onda de dos átomos de hidrógeno se pueden combinar para formar un enlace covalente, mientras que, Pauling lo utilizó para explicar el enlace covalente mediante los conceptos de traslape y la resonancia. Esta teoría considera que los orbitales atómicos de un átomo se mezclan para formar nuevos orbitales llamados orbitales híbridos (Brown et al., 2004, p. 332). Estos orbitales están orientados en una dirección específica y se traslapan con los orbitales de los átomos unidos al átomo central. El número de orbitales híbridos que se forman es igual a la suma del número de orbitales atómicos que se combinan (Rayner-Canham, 2000, p. 55). La hibridación de orbitales atómicos ayuda a explicar la diferencia entre los ángulos de enlace teóricos y los reales. Igualmente, con este modelo se explican las diferentes estereoquímicas y estructuras de la molécula y la reactividad molecular. En la Tabla 9 se resumen las diferentes geometrías moleculares de acuerdo con la hibridación de los orbitales *s*, *p* y *d*.

Tabla 9.- Geometrías moleculares de acuerdo con las diferentes hibridaciones de los orbitales s, p y d en compuestos de coordinación de acuerdo con la teoría de unión valencia.

Orbitales atómicos involucrados	Orbitales híbridas formados	Número de orbitales híbridos	Geometría molecular
s, p_z	*sp*	2	Lineal
s, p_x, p_y	sp^2	3	Trigonal
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	4	Tetraédrica
s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}	sp^3d	5	Bipiramidal trigonal
s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	sp^3d^2	6	Octaédrica
s, p_x, p_y, $d_{x^2-y^2}$	sp^2d	4	Cuadrada
s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$	sp^3d	5	Pirámide cuadrada
s, d_{xy}, ~~d_{yz}~~, d_{xz}, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$	sd^5	6	Prisma trigonal
s, p_x, p_y, p_z, d_{xz}, d_{yz}	sp^3d^2	6	Prisma trigonal
s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	sp^3d^3	7	Bipirámide pentagonal

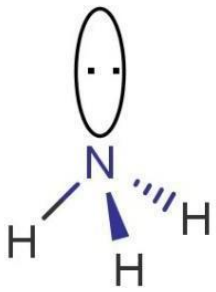
Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 667 y Rayner-Canham, 2000, p. 56.

Como se observa en la Tabla 9 existen hibridaciones con diferentes geometrías, esto se puede explicar debido a que los 5 orbitales *d* son de la misma energía, su geometría es diferente, esto se explicará con mayor detalle en la sección siguiente.

Sin embargo, el concepto de hibridación no es una herramienta predictiva, ya que solo puede usarse una vez que se ha determinado la geometría molecular. Además, no explica la coloración de los compuestos de coordinación, el comportamiento magnético y no es consistente su explicación sobre los pares de electrones que ocupan orbitales superiores aunque haya orbitales menores vacíos (Housecroft y Sharpe, 2012, pp. 666, 667).

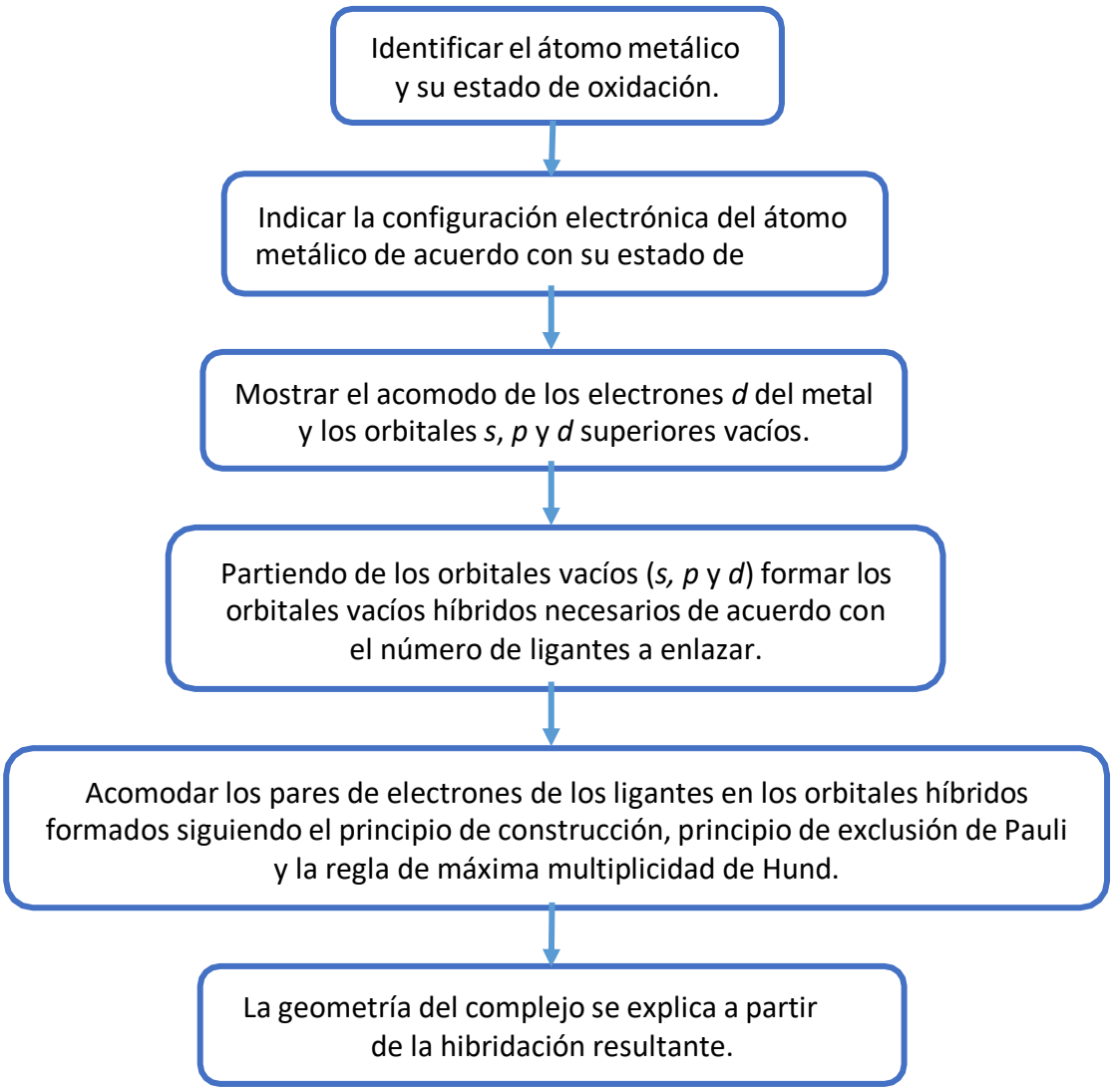
Un claro ejemplo de las limitaciones de esta teoría es la molécula de amoniaco ($:NH_3$) la cual presenta tres enlaces N-H, y mediante esta característica se esperaría una geometría trigonal plana (hibridación sp^2), pero experimentalmente se sabe que esta molécula posee una geometría tetraédrica debido a que el par de electrones no enlazados del átomo de N ocupa un orbital sp^3 (Atkins y Jones, 2008, p. 383), como se puede observar en la Figura 25.

Figura 25.- Geometría de la molécula de amoniaco debido a la repulsión de un par solitario de electrones.



La metodología propuesta para entender y explicar la geometría de los compuestos de coordinación mediante la teoría de unión valencia se muestra en el Diagrama 3.

Diagrama 3. Metodología propuesta para explicar la geometría de compuestos de coordinación mediante la teoría de unión valencia.



6.3.2. Teoría de campo cristalino (TCC).

La teoría del campo cristalino fue desarrollada por los físicos Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck en la década de 1930, se basa en un modelo electrostático que predice que los orbitales *d* en un complejo metálico no están degenerados (no tienen el mismo nivel de energía). El patrón de división de los orbitales *d* depende del campo cristalino, que está determinado por la disposición y el tipo de ligantes (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 668).

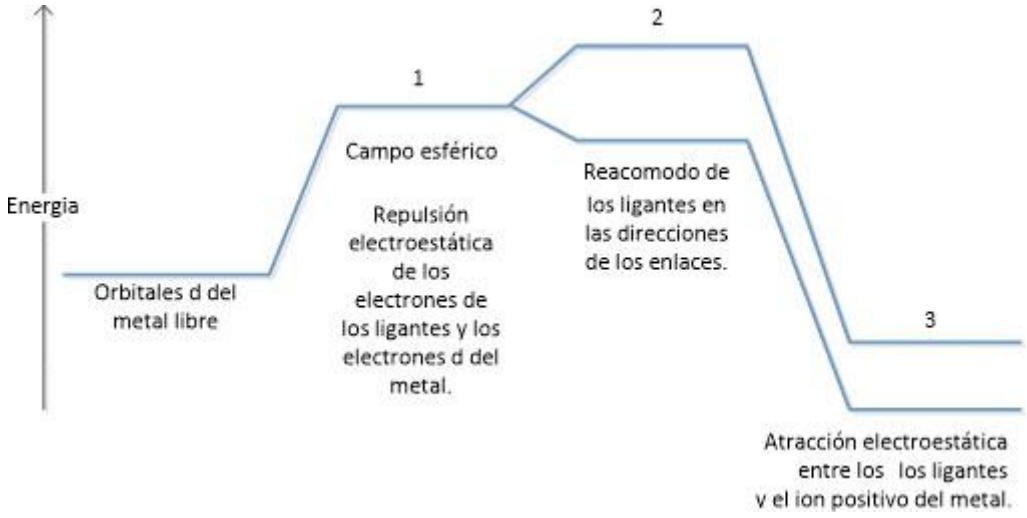
Esta teoría contempla que el ion del metal de transición es libre y gas, y que los ligantes se comportan como cargas puntuales negativas, además de que no hay interacción entre los orbitales del metal y los orbitales de los ligantes. Y explica la formación de un complejo como una serie de pasos presentados en la Figura 26:

1. Comienza con la aproximación de los electrones de los ligantes al ion metálico. La repulsión entre estos electrones y los del ion del metal causa un aumento en la energía de los orbitales *d* del ion metálico, y se dice que el átomo central se encuentra en un campo esférico.

2. A continuación, los ligantes se reacomodan, quedando distribuidos a lo largo de las direcciones reales de los enlaces. Las energías medias de los orbitales *d* no cambian, pero los orbitales orientados a lo largo de las direcciones de enlace aumentan su energía y los orientados entre ellas disminuyen su energía. Este cambio se denomina desdoblamiento de los orbitales *d*.

3. En este punto el aumento de energía desfavorece la formación del complejo, sin embargo, ocurre la atracción entre los electrones de los ligantes y el ion del metal, resultando en una disminución neta en la energía (Rayner-Canham, 2000, pp. 430, 431).

Figura 26. Cambios de energía de los electrones de un complejo de acuerdo con la teoría de campo cristalino durante la formación de un complejo.



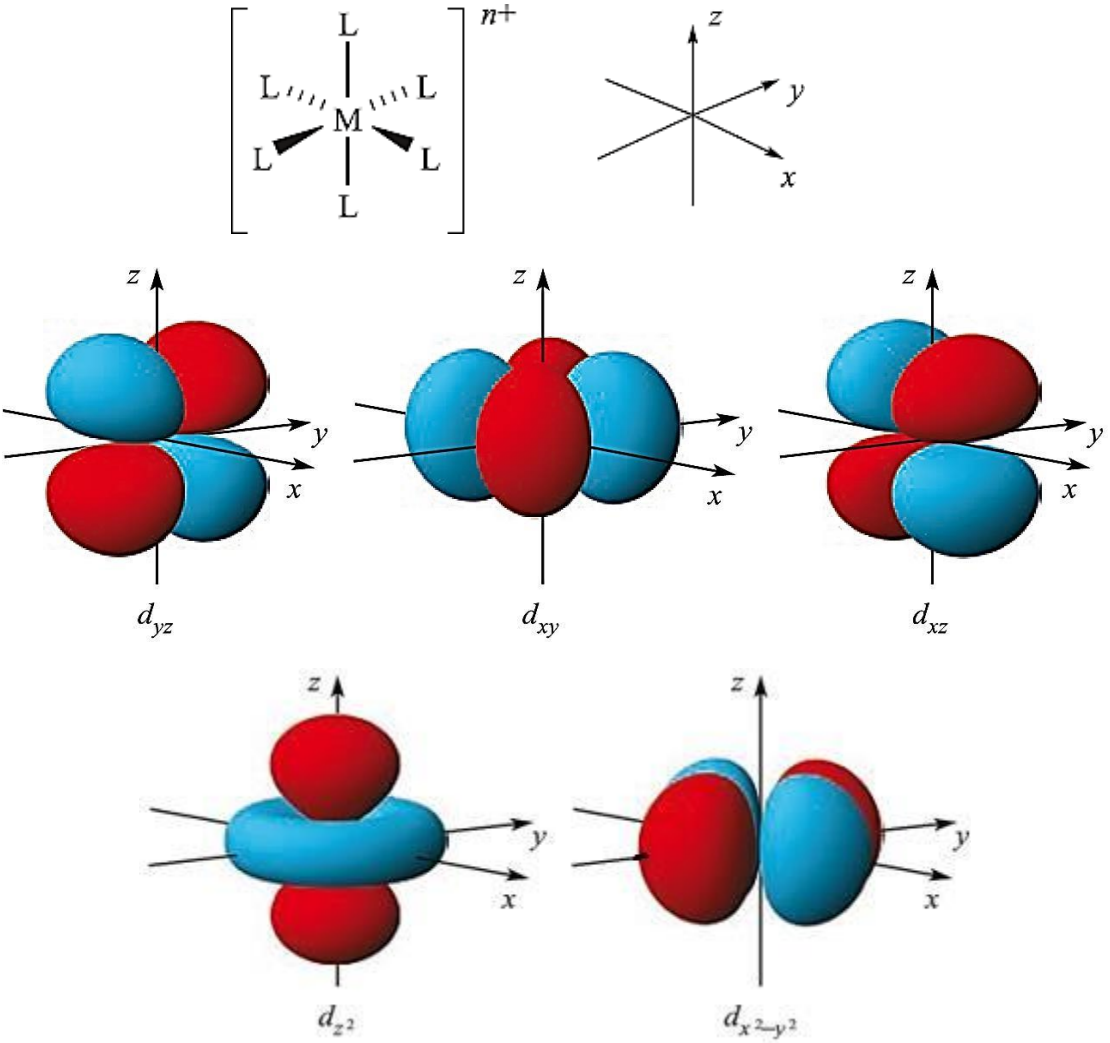
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 431.

6.3.2.1. Complejos octaédricos.

En esta geometría la posición de los 6 ligantes (Figura 27) provoca que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} tengan una mayor energía que los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Por lo que los 3 orbitales de menor energía se denominan conjunto de orbitales triplemente degenerados (denotados como orbitales t_{2g}) y los 2 orbitales de mayor energía se denominan conjunto de orbitales doblemente degenerados (denotados como orbitales e_g) como se muestra en la Figura 28. La denotación t_{2g} y e_g se deriva de las especies de simetría de la tabla de caracteres del grupo puntual O_h, para mayor detalle véase la Unidad 4.

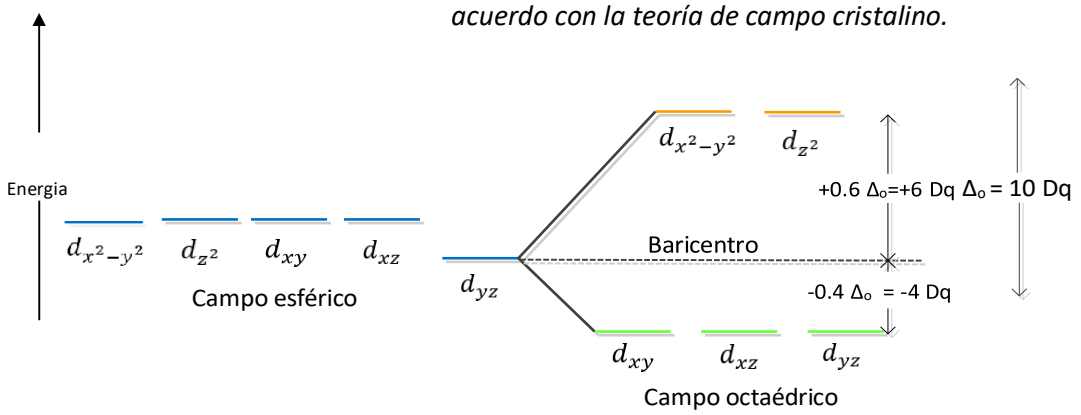
Esta separación de energía (ΔE) provocada por el campo cristalino se representa como Δ_o para un complejo octaédrico y también es conocida como 10 Dq (Rayner-Canham, 2000, p. 431). Al ser un valor energético sus unidades son kJ/mol, kcal/mol, etc.

Figura 27. Posiciones que ocupan los seis ligantes en un complejo octaédrico, así como, los nombres y las respectivas posiciones que ocupan los 5 orbitales d en el espacio.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 666.

Figura 28. Desdoblamiento de los orbitales d para un complejo de geometría octaédrica de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 422.

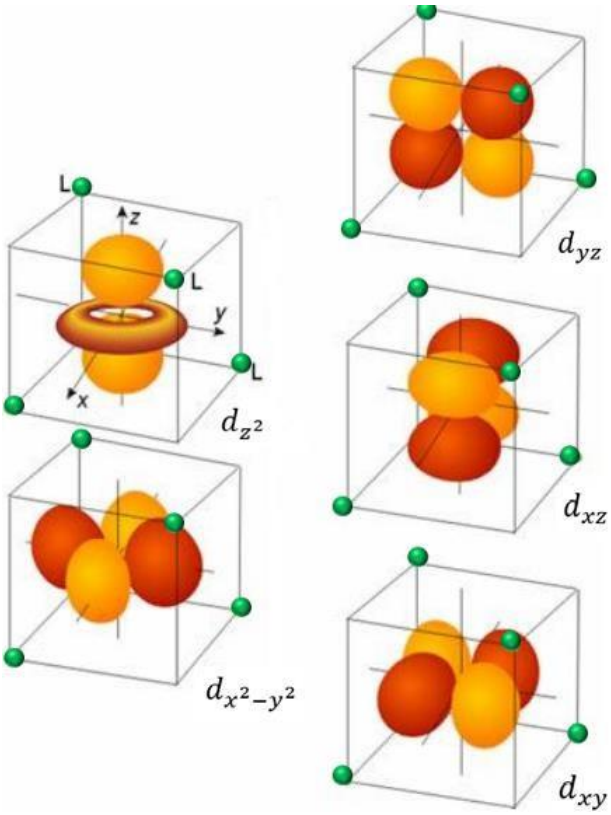
La separación de los orbitales e_g y t_{2g} respecto a su energía original denotada como baricentro (Figura 28) se puede expresar tanto en valores de 10 Dq y de Δ_o, ya que finalmente 10 Dq = Δ_o.

6.3.2.2. Complejos tetraédricos.

Para esta geometría los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} (orbitales t_{2g}) tienen una mayor interacción electrostática con los ligantes en comparación con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} (orbitales e_g), como se observa en la Figura 29 (Rayner-Canham, 2000, p. 434).

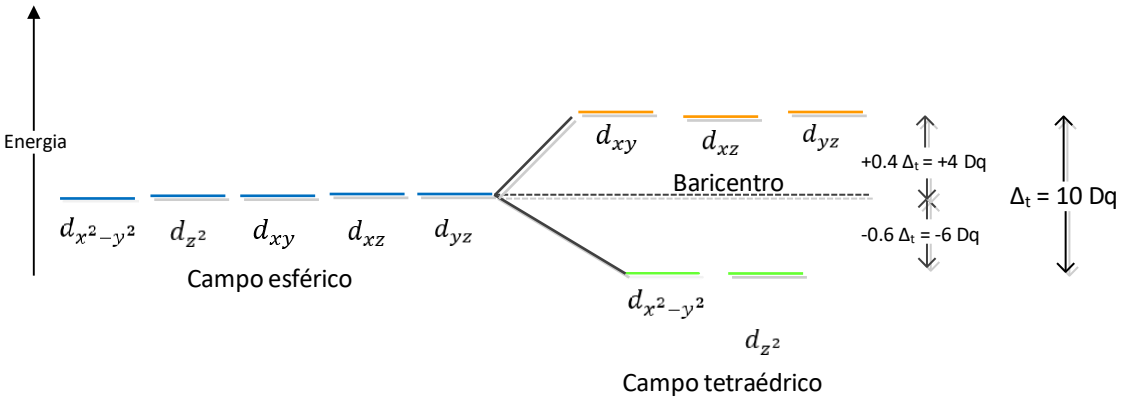
Esto ocasiona que se invierta el diagrama energético respecto a un campo octaédrico, además de que la separación del campo cristalino (Δ_t) es menor (aproximadamente 4/9 de Δ_o) debido al menor número de ligantes, a la menor interacción entre los orbitales *d* y las cargas de los ligantes debido a su posición en el espacio (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 673). El desdoblamiento de los orbitales *d* en un campo tetraédrico se muestra en la Figura 30.

Figura 29. Posiciones que ocupan los 4 ligantes (esferas verdes) respecto a los 3 ejes espaciales en un complejo tetraédrico.



Fuente: House, 2013, p. 595.

Figura 30. Desdoblamiento de los orbitales d para un complejo de geometría tetraédrica de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



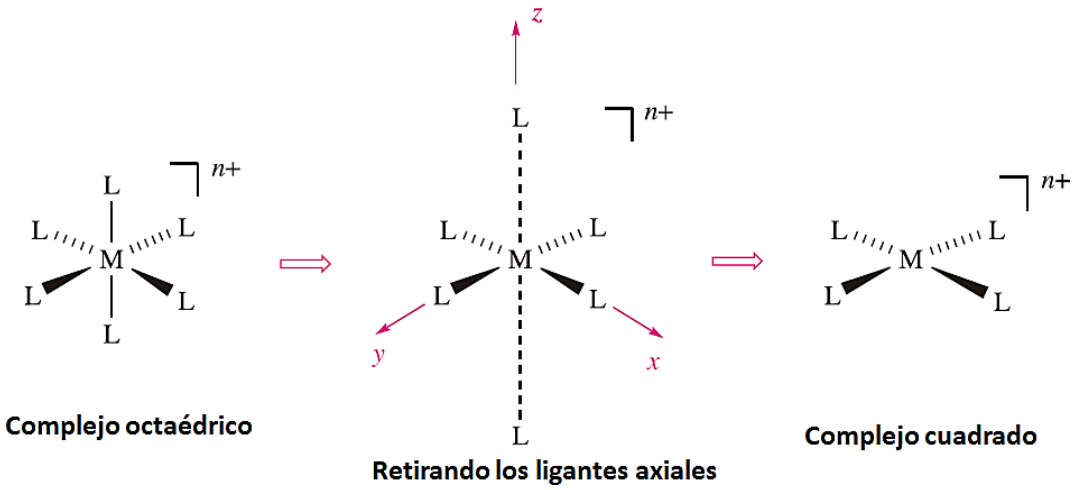
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 434.

6.3.2.3. Complejos cuadrados.

Para poder construir este diagrama energético se parte del diagrama correspondiente a la geometría octaédrica, a continuación, se retiran los ligantes del eje z (Figura 31), por lo cual disminuirá la repulsión electrostática del orbital d_{z^2}, disminuyendo su energía al igual que los orbitales d_{xz} y d_{yz} (por tener componentes en el eje z).

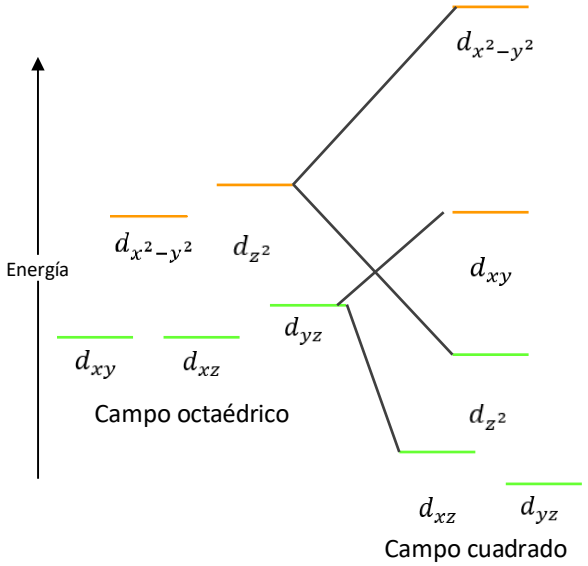
En cambio, habrá una mayor atracción electroestática con los otros ligantes, aumentando la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ y en menor medida la del orbital d_{xy} (Rayner-Canham, 2000, p. 435), como se observa en la Figura 32.

Figura 31. Principio para construir el diagrama de desdoblamiento de los orbitales d en una geometría cuadrada.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 674.

Figura 32. Desdoblamiento de orbitales d para un complejo de geometría cuadrada de acuerdo con la teoría de campo cristalino.

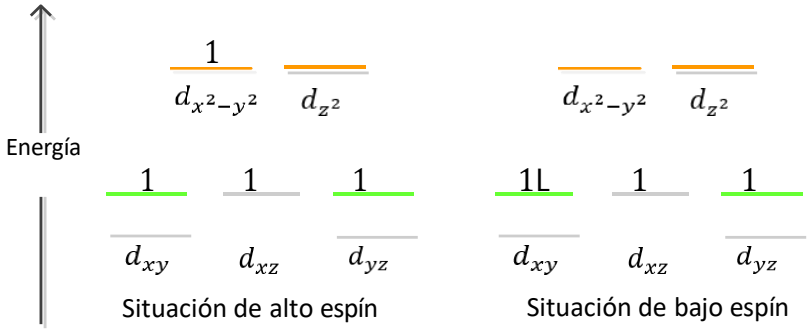


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 435.

Bajo este mismo principio geométrico y electrostático se pueden construir los diagramas energéticos para cada una de las geometrías de los compuestos de coordinación, las cuales se resumen en la Figura 33.

Al realizar el llenado de los orbitales *d* de los diferentes campos cristalinos, los electrones pueden aparearse u ocupar orbitales vacíos de mayor energía. El arreglo que dé como resultado el número más grande de electrones no apareados se denomina situación de alto espín y el número más reducido de electrones no apareados situación de bajo espín (Atkins y Jones, 2008, p. 685), lo cual se observa en la Figura 34 para un metal de configuración d^4.

Figura 34. Situación de alto y bajo espín para una configuración d^4.



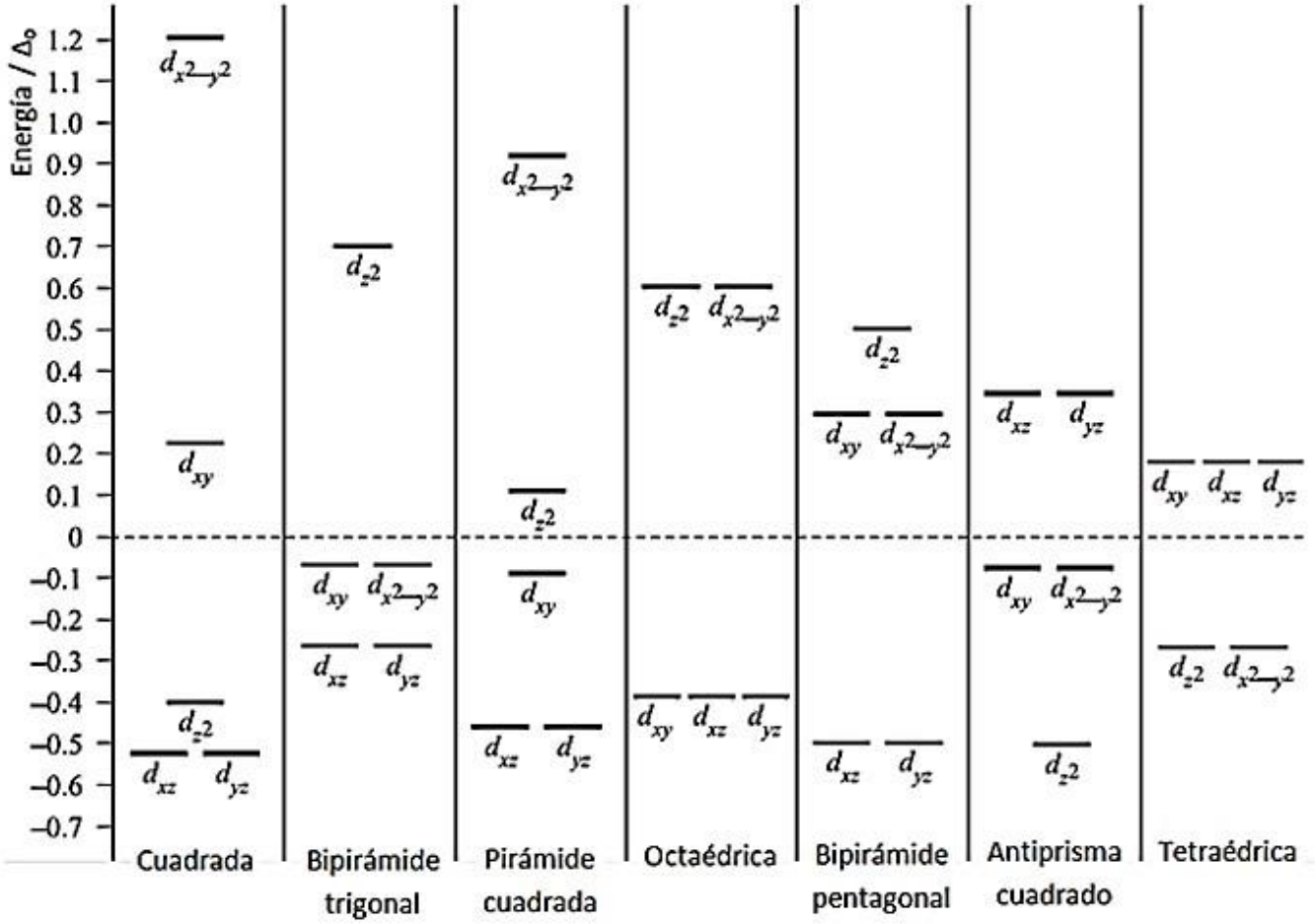
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 432.

Estas dos posibilidades se deben a la energía de estabilización del campo cristalino (EECC) resultante de cada configuración. Por ejemplo, para una configuración d^1 hay una EECC= $-0.4\Delta_o$ (de acuerdo con la Figura 28), sin embargo, para una configuración d^4 como en la Figura 34, para la situación de alto espín hay una EECC= $-0.6\Delta_o$. Mientras que para la situación de bajo espín la EECC= $-1.6\Delta_o + P$, donde P corresponde a la energía de apareamiento de los dos electrones antiparalelos lo que significa que la EECC ahora es función tanto de la energía de desdoblamiento de los orbitales *d* como de la energía de apareamiento de los electrones (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 560).

A partir de lo anterior, se deduce que cuando el campo cristalino es débil y como resultado hay una situación de alto espín se cumple que $\Delta_o < P$, en caso contrario, cuando el campo cristalino es fuerte y como resultado hay una situación de bajo espín el $\Delta_o > P$ (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 560).

Sin embargo, no se puede predecir la formación de complejos de alto y bajo espín a menos que se tengan valores precisos de Δ_o y P (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 561).

Figura 33.- Degeneración de orbitales d para distintas geometrías. Observe que los valores de energía son respecto a los valores del campo octaédrico.



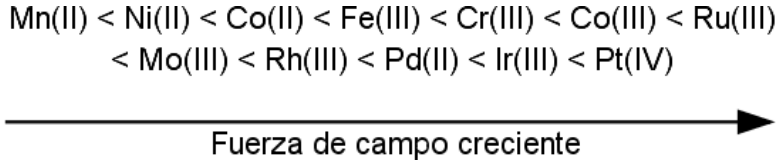
Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p.676.

La separación del campo cristalino depende de cuatro factores:

1. La identidad del metal: La separación de campo cristalino es de aproximadamente 50% mayor en el caso de la 2ª serie de transición con comparación a la 1ª y a su vez la 3ª serie es 25% mayor que la 2ª, es decir, la separación del campo cristalino aumenta al aumentar el volumen atómico.

2. El estado de oxidación del metal: Cuanto mayor es el estado de oxidación del metal, mayor es la separación del campo cristalino debido al aumento en la fuerza del campo, por ejemplo, el Δ_o de Co (III) es mayor al Δ_o del Co (II). La serie espectroquímica para este caso se muestra en la Figura 35.

Figura 35. Serie espectroquímica con base en el estado de oxidación de los iones metálicos.

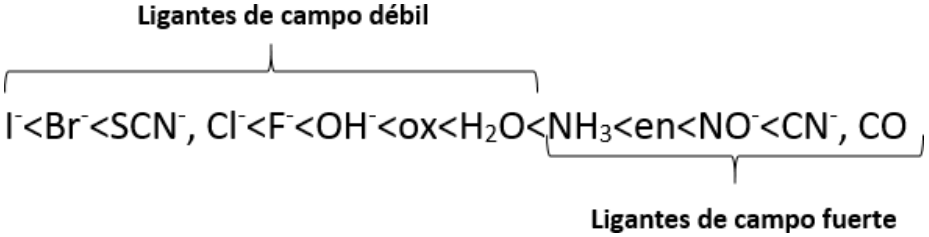


Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p.560.

3. El número de ligantes: La separación del campo cristalino en un ambiente tetraédrico es alrededor de 4/9 de la correspondiente a un ambiente octaédrico como se muestra en la Figura 33.

4. La naturaleza de los ligantes: los ligantes se pueden ordenar con base en el efecto que tienen sobre la separación del campo cristalino en una escala denominada serie espectroquímica (Figura 36). Una mayor separación del campo cristalino de los orbitales d del átomo central se debe a un ligante de campo fuerte y es mínima cuando se trata de un ligante de campo débil (Rayner-Canham, 2000, p. 433).

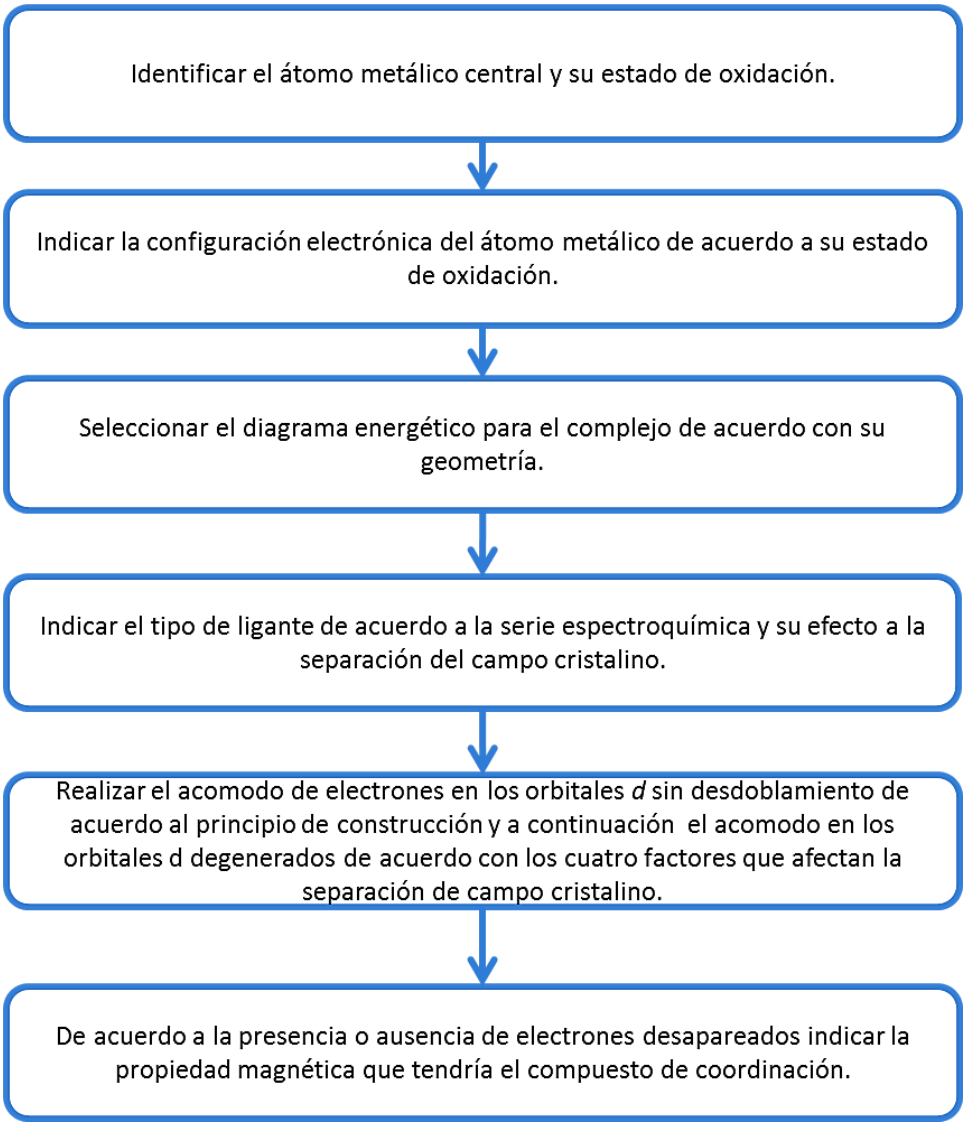
Figura 36. Serie espectroquímica de algunos ligantes más comunes.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 684 y Rayner-Canham, 2000, p. 433.

Para poder representar el desdoblamiento de los orbitales *d*, el acomodo de sus electrones y la propiedad magnética resultante de un compuesto de coordinación se propone la metodología del Diagrama 4.

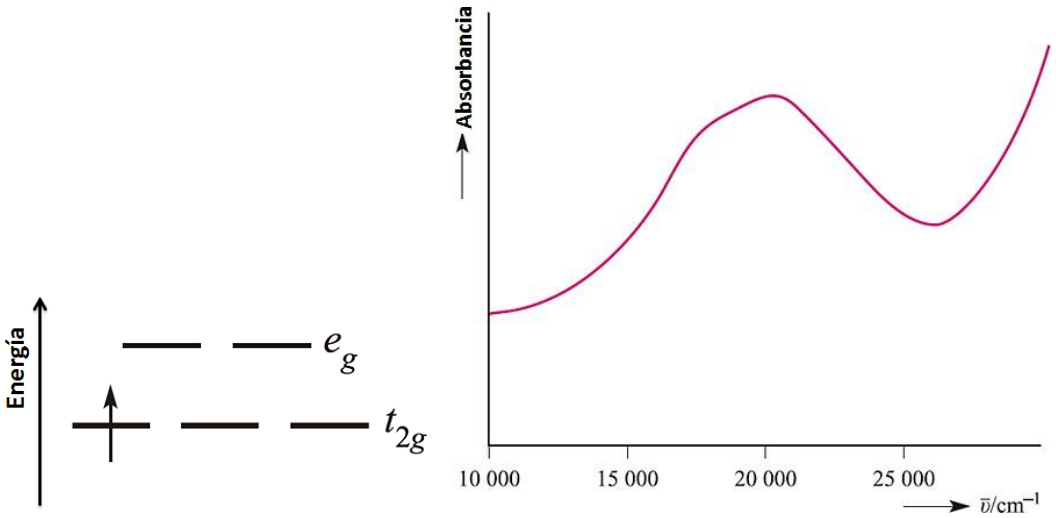
Diagrama 4. Metodología para representar la degeneración de orbitales d, el acomodo de electrones y las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación.



Mediante el valor de separación de campo cristalino (Δ) es posible explicar la coloración de los complejos, por ejemplo, para un compuesto de configuración d^1, la absorción de energía electromagnética hace que el electrón pase de un estado basal a uno excitado; mediante la obtención del correspondiente espectro de absorción en el rango visible (400nm a 700 nm) mediante un espectrofotómetro ultravioleta visible es posible ubicar la longitud de onda (nm) o el número de onda (cm^{-1}) de la máxima absorbancia, la cual representa la transición de este electrón y puede asociarse energéticamente a la separación que existe entre los orbitales *d* (Atkins y Jones, 2008, p. 682).

Un ejemplo es el complejo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ de geometría octaédrica, en donde el átomo de titanio posee una configuración d^1, por lo tanto posee un solo electrón ocupando uno de los orbitales t_{2g}, al absorber radiación electromagnética ocupa un nivel de energía mayor (orbitales e_g), la energía requerida para este salto se observa en el correspondiente espectro de absorción (Figura 37) como la región de máxima absorbancia que es de 22300 cm^{-1} (498 nm), la cual corresponde a la separación del campo cristalino (10 Dq o Δ_o) equivalente a 240 $kJmol^{-1}$ (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 669).

Figura 37. Llenado de electrones para el complejo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ y el correspondiente espectro de absorción.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 669.

Para poder llegar a dicho resultado se parte de la relación de Planck-Einstein, mostrada en la ecuación (1). En donde la energía de un fotón (*E*) o bien la energía asociada al desdoblamiento (Δ) está definida por la frecuencia (*v*) de su onda electromagnética multiplicada por la constante de Planck ($h = 6.636 \times 10^{-34}\ Js$) (Chang y College, 2012, pp. 892, 893).

$$E = \Delta = h\nu \quad \ldots (1)$$

Empleando la definición de la frecuencia (2).

$$\text{∂} = \frac{c}{\lambda} \quad \ldots(2)$$

En donde c es la constante de la velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda. Sustituyendo en (1) se obtiene la ecuación (3).

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} \quad \ldots(3)$$

Por lo tanto, para el caso del complejo de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ de geometría octaédrica, el desarrollo sería el siguiente:

$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.636x10^{-34}Js)(2.99x10^{8}ms^{-1})}{(498nm)\left(\frac{1x10^{-9}m}{1nm}\right)}$$

$$\Delta_o = 3.99x10^{-19}J$$

Siendo esta la energía necesaria para excitar el electrón de un ion de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Para expresar esta diferencia de energía en unidades como kilo Joules por mol (kJ/mol) se recurre al número de Avogadro (N_A) como se muestra a continuación:

$$\Delta_o = (3.99x10^{-19}\ \frac{J}{ion})(N_A) = (3.99x10^{-19}\ \frac{J}{ion})(6.022x10^{23}\ \frac{iones}{mol})$$

$$\Delta_o = 240000\frac{J}{mol}$$

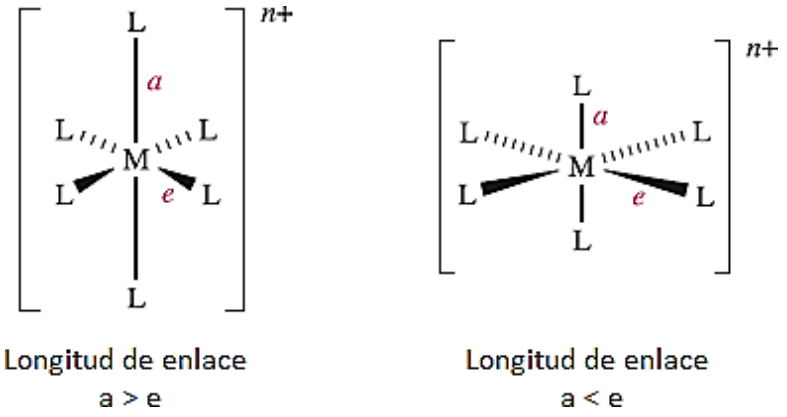
$$\Delta_o = 240\frac{kJ}{mol}$$

Siendo esta la energía de separación del campo cristalino en ambiente octaédrico (Δ_o) de los orbitales *d* de un mol del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

6.3.3. Distorsión de Jahn-Teller.

En algunos casos, como el visto anteriormente en el espectro UV-Vis, los complejos presentan estructuras distorsionadas de simetrías regulares, esto ocurre bajo el principio de que un sistema no lineal que tenga un estado electrónico degenerado será inestable y dará algún tipo de distorsión que disminuirá su simetría y desdoblará el estado degenerado para alcanzar un estado de menor energía (House, 2012, p. 603). Esta distorsión ocurre en la longitud de los enlaces entre el metal y el átomo del ligante, lo cual se ilustra en la Figura 38.

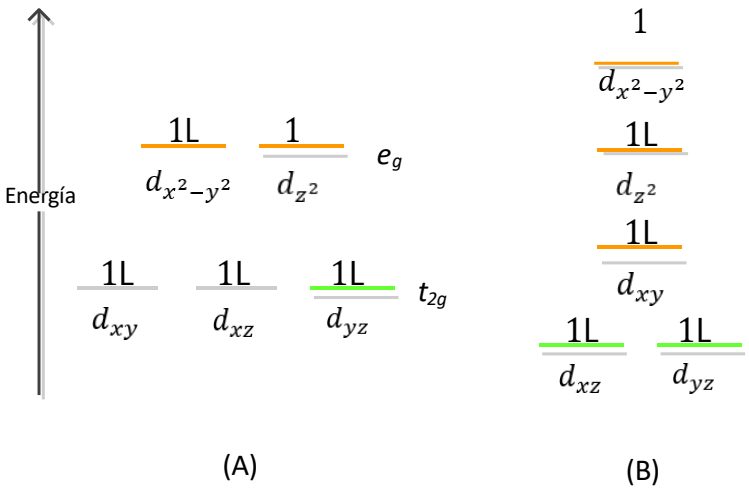
Figura 38. Cambios en la longitud de los enlaces en un complejo octaédrico producto de la distorsión de Jahn-Teller.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 672.

Por ejemplo, el ion Cu^{2+}, con configuración d^9 en un campo octaédrica el acomodo de electrones se muestra en la Figura 39 (A), en donde 3 electrones ocupan los orbitales degenerados e_g, sin embargo, los ligantes alineados al eje z pueden alejarse del átomo de Cu^{2+}, produciendo una disminución en la energía del orbital d_{z^2} y un aumento equivalente en el orbital $d_{x^2-y^2}$. Igualmente ocurre un desdoblamiento en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, por esta separación, dando lugar a un nuevo diagrama de orbitales *d* en donde el único electrón desapareado y un hueco, ocupa el orbital *d* de mayor energía, como se observa en la Figura 39 (B).

Figura 39.- Diferencia de energía de los orbitales d en un ion de configuración d^9, (A) en un campo octaédrico y (B) con una elongación z producido por la distorsión de Jahn-Teller.



Fuente: House, 2013, p. 603.

6.3.4. Teoría de orbital molecular (TOM).

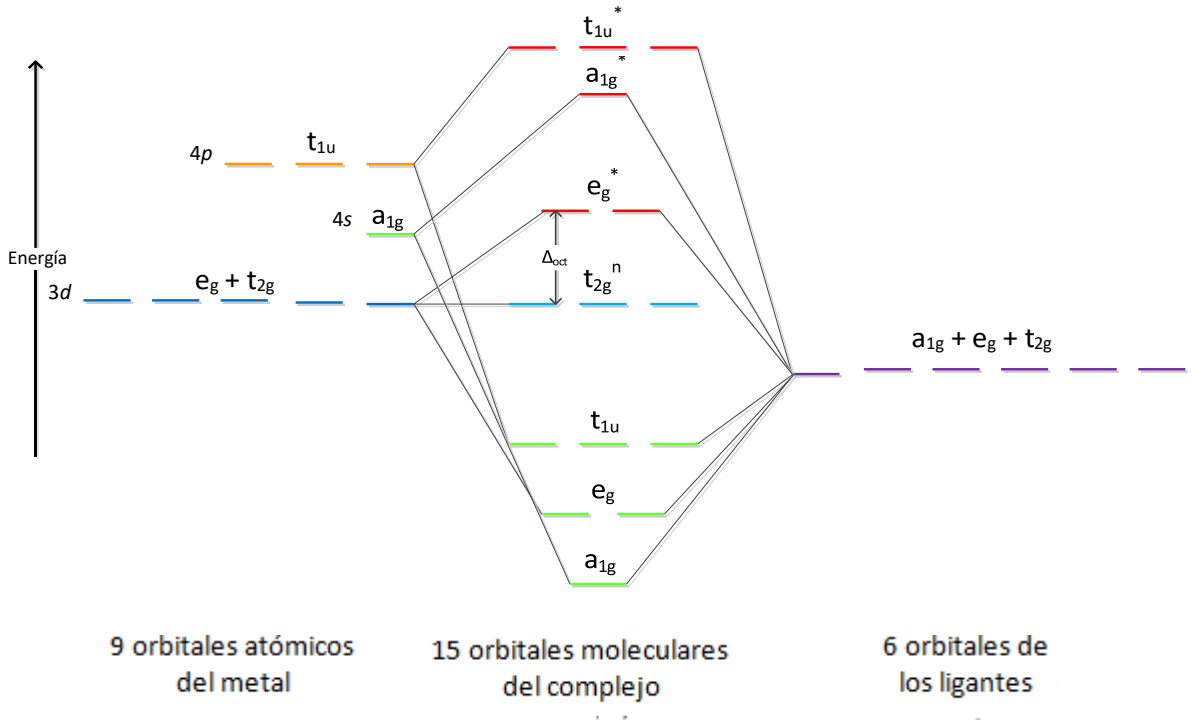
Friedrich Hund, Robert Sanderson Mulliken y Sir John Edward Lennard-Jones desarrollaron la teoría de orbital molecular. Esta teoría no solo toma en cuenta que la interacción metal-ligante es de naturaleza electrostática, ya que hay muchas pruebas que indican que existe traslape entre los orbitales del metal y los orbitales de los ligantes (Rayner-Canham, 2000, p. 439).

Para los metales de transición del periodo 4 y una geometría octaédrica, los orbitales *4s*, *4p* y algunos de los *3d* intervienen en la formación de los enlaces, los 3 orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} se encuentran orientados entre las direcciones de los ligantes y por lo tanto no participan en el enlace, convirtiéndose en orbitales moleculares no enlazantes (t_{2g}^{n}) (Rayner-Canham, 2000, p. 440), como se muestra en la Figura 40.

Los seis orbitales moleculares enlazantes y los seis antienlazantes se originan de la interacción con los 6 orbitales de los ligantes y los orbitales *4s*, *4p*, $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$ del metal. Siguiendo el principio de que el número de orbitales moleculares (OM) resultante será igual a la suma de los orbitales atómicos (OA) que se combinan.

Las denotaciones de los diferentes orbitales atómicos y moleculares que se indican en la Figura 40 para un complejo de geometría octaédrica, se originan de las elementos u operaciones de simetría de la tabla de caracteres del grupo puntual O_h, la nomenclatura usada para denotarlas es la propuesta por R. S. Mulliken. Y como se observará más adelante para los grupos puntuales de T_d y D_{nh} de las geometrías tetraédrica y cuadrada respectivamente.

Figura 40. Diagrama de orbital molecular para un complejo de geometría octaédrica que contiene un metal de transición del 4° periodo.



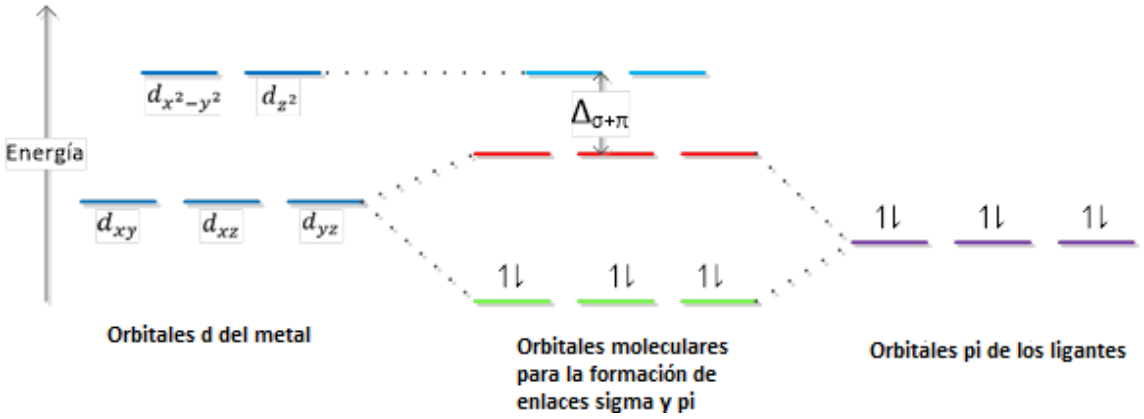
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 689, House, 2013, p. 611 y Rayner-Canham, 2000, p. 441.

El primer paso es el acomodo de los 12 electrones de los ligantes en los seis orbitales moleculares enlazantes (a_{1g}, e_g y t_{1u}), observándose una disminución energética que impulsa la formación del complejo. El segundo paso es el acomodo de los n electrones del metal de transición que ocuparán primero los orbitales de no enlace (t_{2g}^{n}) y después los orbitales de antienlace (e^*, a_g^* y t_{1g}^* respectivamente) siguiendo: el principio de construcción, el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund, sustentando así la teoría de campo cristalino (Rayner-Canham, 2000).

Los iones de metales de transición pueden interactuar con ligantes donadores π o aceptores π. En el caso de la geometría octaédrica esto sucede mediante los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} (Aunque no son las únicas opciones) ya que se encuentran entre las direcciones de los ligantes, es decir son orbitales moleculares no enlazantes (Rayner-Canham, 2000, p. 441).

En el caso de ligantes donadores π, los iones metálicos forman un enlace π compartiendo los pares de electrones del sistema π del ligante y esto se favorece solo si los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} están vacíos. Por lo tanto, de los 6 ligantes, solo 3 orbitales moleculares π del ligante pueden interactuar con los orbitales *d* del metal (Rayner-Canham, 2000, pp. 441,442), esto se ejemplifica en la Figura 41.

Figura 41. Interacción entre los ligantes donadores π y un ion metálico d^0.

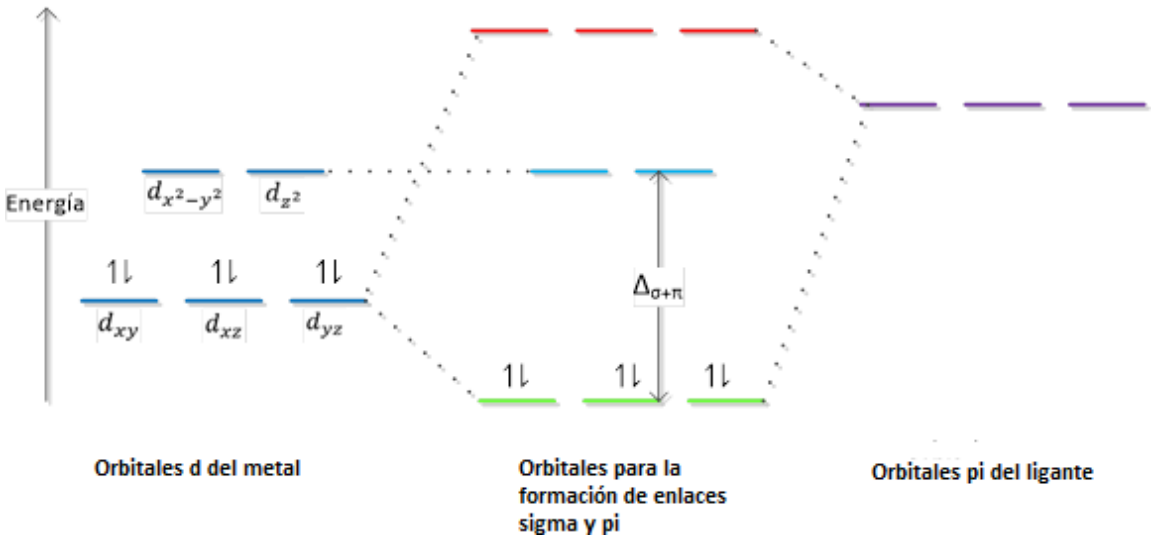


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 442.

Esto explica la razón de que ligantes como los halogenuros y óxidos, están abajo en la serie espectroquímica, estabilizan estados de oxidación altos (Rayner-Canham, 2000, p. 442).

En el caso contrario, los iones de los metales de transición forman un enlace π compartiendo pares de electrones de los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} con los orbitales π vacíos de ligantes aceptores π. Lo cual es favorecido cuando los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} del ion metálico están llenos (Figura 42). Un ejemplo de estos ligantes son el cianuro y el carbonilo que estabiliza estados de oxidación bajos (Rayner-Canham, 2000, p. 442).

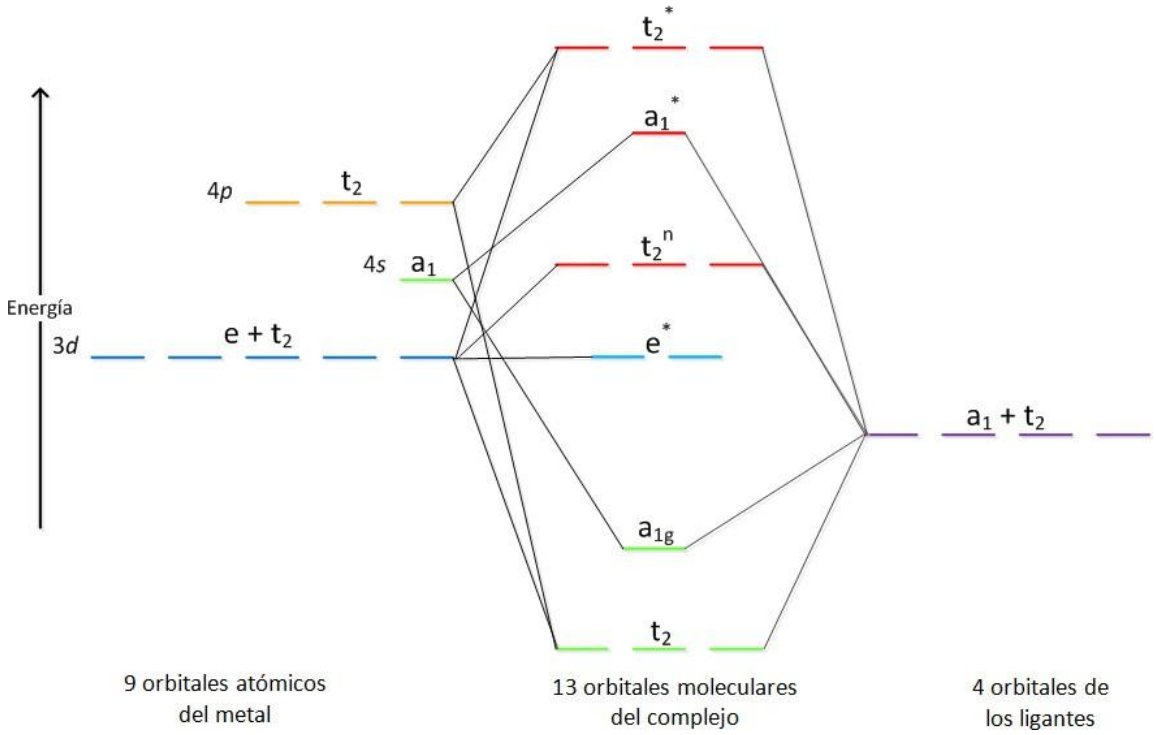
Figura 42. Interacción entre ligantes aceptores π y un metal de transición d^6.



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 442.

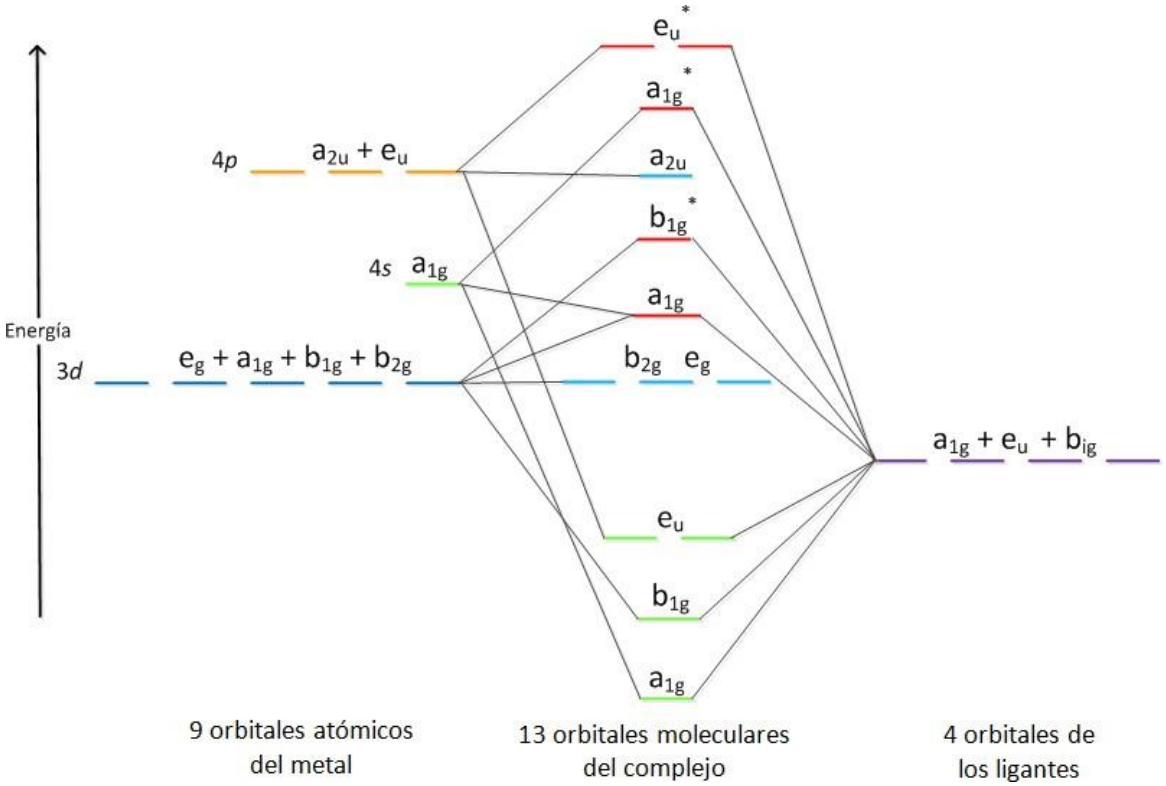
De esta misma forma se puede construir los diagramas de orbital molecular para las geometrías tetraédrica (Figura 43) y cuadrada (Figura 44).

Figura 43. Diagrama de orbitales moleculares para un complejo de geometría tetraédrica.



Fuente: House, 2013, p. 613.

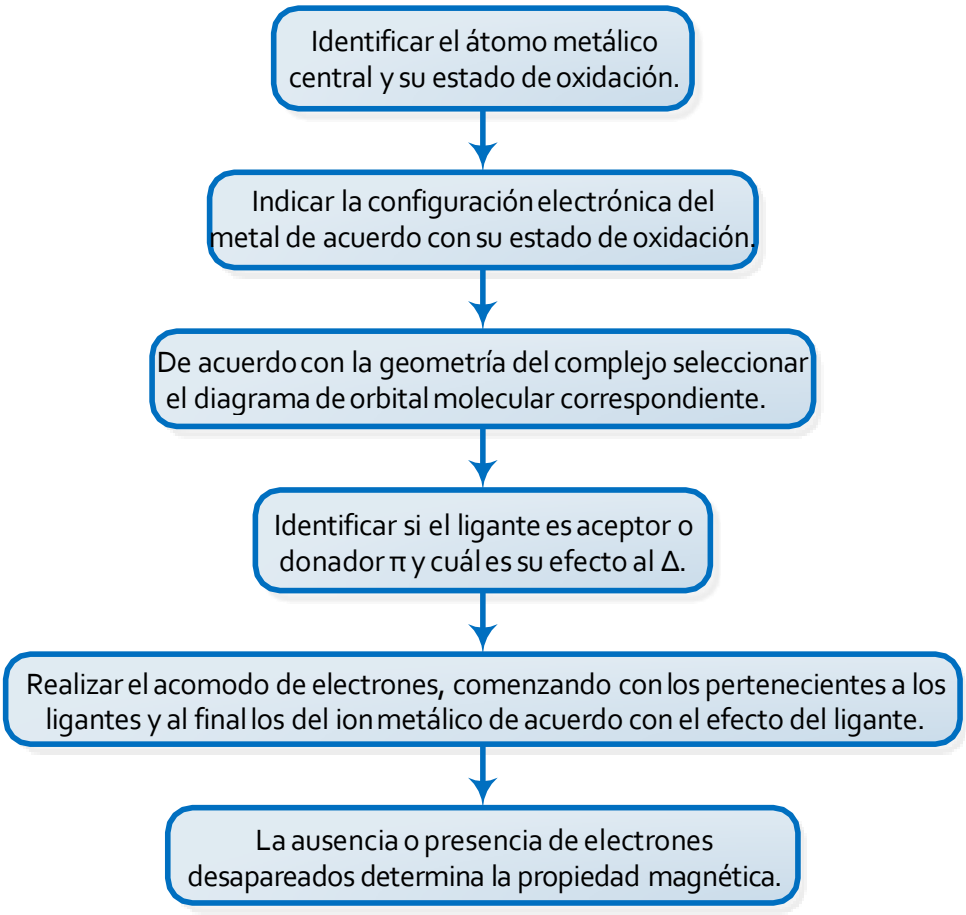
Figura 44. Diagrama de orbitales moleculares para un complejo de geometría cuadrada.



Fuente: House, 2013, p. 615.

La metodología propuesta para representar el acomodo de electrones en los diagramas de orbital molecular y determinar su propiedad magnética se muestra en el Diagrama 5.

Diagrama 5. Metodología para el acomodo de electrones en diagramas de orbital molecular y determinar su propiedad magnética.



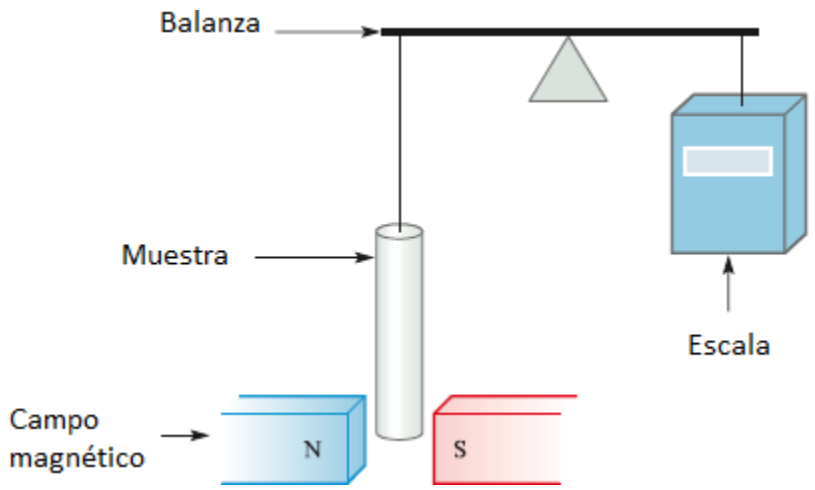
6.3.5. Propiedades magnéticas.

La susceptibilidad magnética (*X*) se considera como el punto hasta el cual una sustancia es susceptible de sufrir magnetización (M) inducida por la presencia de un campo magnético externo (B) (Solano y Vega, 2010, p. 44), acorde con la ecuación (4).

$$X = \frac{M}{B} \ldots (4)$$

Una forma de determinar experimentalmente la susceptibilidad magnética de un compuesto es mediante la balanza de Göuy (Atkins y Jones, 2008, p. 687), la cual es un instrumento que consiste en un magneto (electroimán) con un orificio interno con el fin de permitir el libre movimiento de un tubo largo de área seccional interna uniforme el cual cuelga de un brazo de la balanza (Figura 45).

Figura 45. Diagrama de la balanza de Göuy, mediante el cual se puede determinar el magnetismo de los compuestos de coordinación.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p, 700.

Cuando se aplica un campo magnético energizando los magnetos, el tubo con el compuesto es atraído hacia abajo; y para restituir la muestra a su posición original, es necesario colocar algunas pesas en el platillo opuesto de la balanza. Para un tubo de muestra de área seccional de 1 cm^2 en una densidad de flujo magnético externo de 1 tesla, el peso requerido es usualmente unos cuantos cientos de miligramos; por lo tanto, una balanza analítica ordinaria se puede adaptar para este propósito.

La susceptibilidad magnética de un compuesto usando la balanza de Göuy se obtiene mediante la ecuación (5), este valor es adimensional.

$$X = \frac{2F\mu_o}{AB_o{}^2} \quad \ldots(5)$$

Donde *F* es la fuerza que actúa sobre la muestra de área seccional *A* en un flujo magnético externo de densidad B_o y μ_o es la permeabilidad del vacío.

Existen varios tipos de propiedades magnéticas, en la Tabla 10 se describen algunos de los más comunes, así como su origen y aspectos característicos de su susceptibilidad magnética molar. El diamagnetismo y paramagnetismo son características de átomos y moléculas aisladas, mientras que el ferromagnetismo y antiferromagnetismo son comportamientos que precisan la cooperación de muchos átomos en un sólido (Alcañiz, 2003).

Tabla 10. Origen y aspectos de la susceptibilidad magnética molar de algunas propiedades magnéticas.

Propiedad magnética	Susceptibilidad magnética molar (X_m)			Origen
	Signo	Magnitud	Dependencia del campo magnético externo	
Diamagnetismo	-	10^{-5} uem	Independiente	Campo inducido, circulaciones electrónicas de pares de electrones.
Paramagnetismo	+	0 a 10^{-4} uem	Independiente	Momento angular del electrón.
Ferromagnetismo	+	10^{-4} a 10^{-2} uem	Dependiente	Alineamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo de los átomos adyacentes.
Antiferromagnetismo	+	0 a 10^{-4} uem	Dependiente	Apareamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo.
uem = unidad electromagnética de capacitancia				

Fuente: Alcañiz, 2003.

6.3.5.1. Diamagnetismo.

Mientras que un compuesto que no presenta electrones desapareados se denomina diamagnético y será repelido por un campo magnético exterior, debido a que el movimiento de los electrones en la substancia cuando se coloca en un campo magnético tiene el efecto de reducir la densidad de flujo magnético (Atkins y Jones, 2008, pp. 686-687). Por lo tanto, el valor de susceptibilidad magnética molar de las sustancias diamagnéticas es negativo, además de que es independiente de la temperatura y del campo magnético aplicado (Solano y Vega, 2010, p. 44).

6.3.5.2. Paramagnetismo.

Un compuesto que presenta electrones desapareados se denomina paramagnético y es atraído por un campo magnético externo, debido a que el campo magnético producido por el electrón en movimiento interactúa con el campo magnético externo (Atkins y Jones, 2008, pp. 686-687).

El momento magnético efectivo (μ_{ef}) puede obtenerse a partir de la susceptibilidad magnético molar (X_m), medida experimentalmente y se expresa en magnetones de Bohr (μ_B) donde 1 μ_B = eh/4πm$_e$ = 9.27x10^{-24} J/T. La ecuación (6) representa la relación entre μ_{ef} y X_m, la cual se puede reducir a la ecuación (7) en la cual X_m está en cm^3/mol o en la ecuación (8) que se encuentra en unidades gaussianas (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 700).

$$\mu_{ef} = \sqrt{\frac{3kX_mT}{N_A\mu_o{\mu_B}^2}} \quad \dots (6)$$

Dónde: k es la constante de Boltzmann, N_A el número de Avogadro, μ_o es la permeabilidad del vacío y T la temperatura en grados Kelvin.

$$\mu_{ef} = 0.7977\sqrt{X_mT} \quad \dots (7)$$

$$\mu_{ef} = 2.828\sqrt{X_mT} \quad \dots (8)$$

Cada electrón tiene un momento magnético con un componente asociado con el momento angular de espín del electrón y un segundo componente asociado con el momento angular orbital (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 699).

En los átomos multielectrónicos, en donde el acoplamiento espín-orbital es débil, se puede presumir que los momentos angulares orbitales de los electrones individuales se suman para formar un momento angular orbital resultante (*L*). Del mismo modo, los momentos angulares de espín individuales, se presumen que se acoplan para producir un momento angular de espín resultante (*S*). Después, *L* y *S* se combinan para formar el momento angular total (*J*) (HyperPhysics, 2017 y House, 2013, pp. 573, 574), como se muestra en la ecuación (9)

$$J = L + S \dots (9)$$

Este tipo de acoplamiento se denomina acoplamiento de Russell-Saunders, y ofrece buenas aproximaciones para átomos ligeros (HyperPhysics, 2017 y House, 2013, p. 574).

La medición de las susceptibilidades de los compuestos de los metales de transición indica que existen tres tipos principales de iones de metales de transición paramagnéticas, las cuales se enuncian a continuación.

1. Para iones de transición interna (lantánidos y actínidos) el valor del momento magnético está dado por la ecuación (10). Ya que existe evidentemente un fuerte acoplamiento de espines y de los componentes orbitales de los momentos angulares.

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_B \ldots (10)$$

   Donde g es conocido como factor de separación de Landé, y está definido por la ecuación (11).

$$g = (1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}) \ldots (11)$$

   En general, vamos a tener efectos que no son fáciles de calcular y que influyen en el momento magnético medido μ_{ef}, todos estos efectos se suelen incorporar en el factor g (Alcañiz, 2003).

2. Para la mayoría de los iones del primer periodo de transición, el momento angular orbital hace una contribución pequeña al momento magnético, por lo cual, puede ignorarse y entonces, el momento magnético está determinado por el número de electrones desapareados (n) (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 700), como se muestra en la ecuación (12).

$$\mu_{ef}\ (solo\ contribucion\ de\ espin) = \sqrt{4S(S+1)}\,\mu_B = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B \ldots (12)$$

   Para complejos metálicos en los que el número cuántico de espín (S) es el mismo que para el ion metálico gaseoso aislado, puede aplicarse la fórmula de solo contribución de espín para obtener el número de electrones desapareados, y da información acerca de, por ejemplo, el estado de oxidación del metal y si el complejo es de bajo o alto espín (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 700, House, 2013, pp. 573, 574).

3. Para iones tales como Co^{2+} y el Fe^{2+} en los cuales la separación de estados con diferentes valores de *J* es pequeña comparados con *kT*, el acoplamiento *LS* es débil. La contribución orbital no es nula como en el caso anterior, pero no está acoplada con el espín. El momento magnético para estos iones está dado por la ecuación (13) (House, 2013, pp. 573, 574).

$$\mu_{ef} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}\,\mu_B \ldots (13)$$

6.3.5.3. Ferromagnetismo.

En una sustancia ferromagnética, los espines de los distintos centros metálicos se acoplan en orientaciones paralelas (Figura 45 a)), reforzándose entre sí y dando momentos magnéticos fuertes. Este comportamiento lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales *d* y *f* que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos, sin que sea lo suficientemente fuerte como para alinear los espines, pero no lo suficiente como para que los espines se apareen formando un enlace covalente (Alcañiz, 2003).

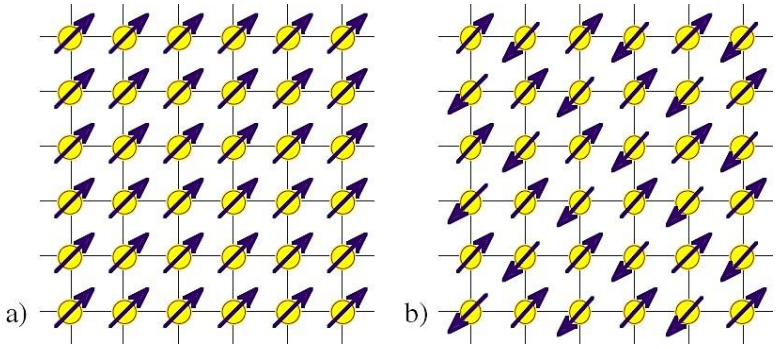
El ferromagnetismo conduce a un paramagnetismo mejorado, como el hierro metálico a temperaturas de hasta 1043 K, por encima de la cual la energía térmica es suficiente para superar la alineación y prevalece el comportamiento paramagnético normal. Por encima de la temperatura de Curie, un material ferromagnético obedece la ley de Curie-Weiss (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 705), la cual se representa en la ecuación (14).

$$X = \frac{C}{T - \theta} \ldots (14)$$

En donde C es la constante de Curie y θ es la constante de Weiss. En muchos casos la constante de Weiss es igual a la temperatura de Curie (T_c), por lo que la ley de Curie-Weiss se puede expresar como la ecuación (15).

$$X = \frac{C}{T - T_c} \ldots (15)$$

Figura 45. Alineamiento de los momentos magnéticos de los electrones en un a) material ferromagnético y en un b) material antiferromagnético.



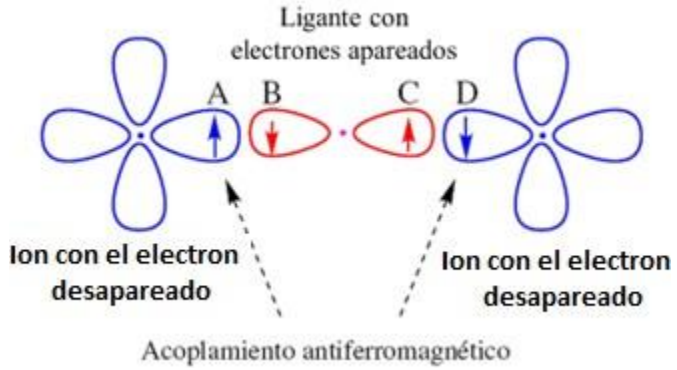
Fuente: Alcañiz, 2003.

6.3.5.4. Antiferromagnetismo.

En una sustancia antiferromagnética, el acoplamiento tiende a aparear los electrones, que se anulan entre sí (Figura 45 b)). El resultado es una disminución de la susceptibilidad que se observa por debajo de la temperatura de Neel (Alcañiz, 2003).

El acoplamiento entre electrones típico del antiferromagnetismo suele producirse con intervención de ligantes mediante el mecanismo denominado supercambio, En la Figura 46 se ilustra este mecanismo, que consiste en que el electrón desapareado A de un ion metálico polariza hacia si el electrón con spin contrario B del par electrónico del ligante, y por consiguiente el electrón C del ligante se polariza hacia el segundo ion y favorece el estado en el que el electrón desapareado D esta apareado con A (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 707 y Alcañiz, 2003).

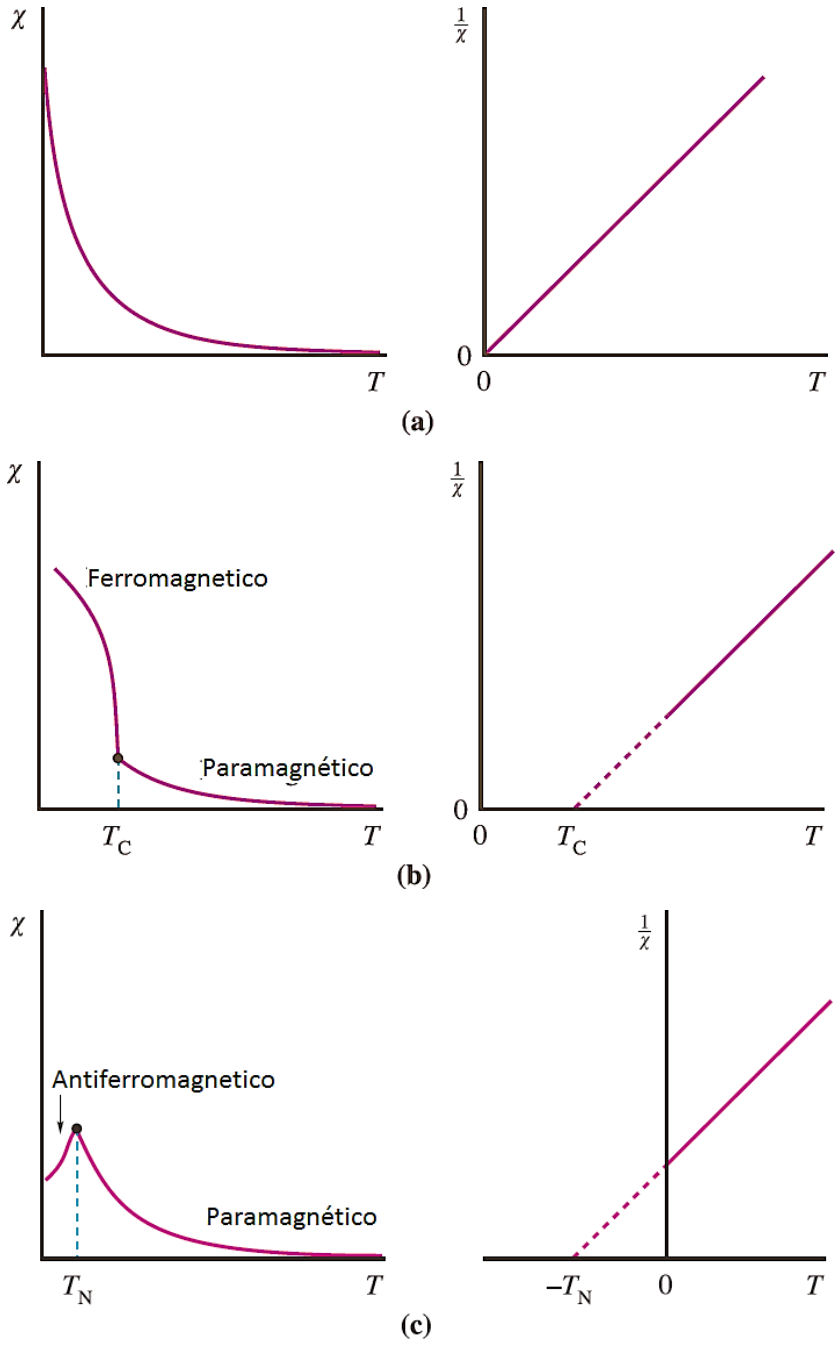
Figura 46. Diagrama que ejemplifica el mecanismo de supercambio en un material antiferromagnético.



Fuente: Alcañiz, 2003.

Finalmente, estos tres comportamientos magnéticos tienen una dependencia de la temperatura, la susceptibilidad magnética se comporta de manera diferente en estos tres casos, en la Figura 47 se muestran graficados estos tres comportamientos en valores de *X* y 1/*X* respectivamente.

Figura 47.- Dependencia de la susceptibilidad magnética, X y 1/X, respecto a la temperatura, en (a) un material paramagnético, (b) ferromagnético y (c) antiferromagnético.

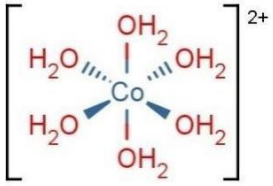


Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 707.

6.3.6. Ejercicios resueltos.

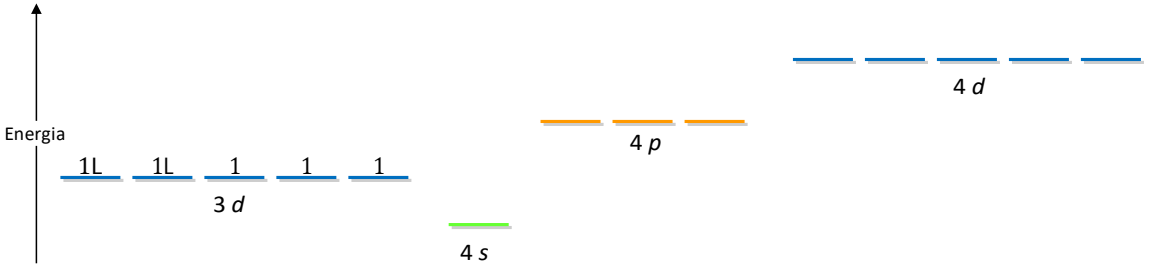
A. Construya los orbitales híbridos de acuerdo con la teoría de enlace valencia que justifique la estructura y que explique la propiedad magnética obtenida experimentalmente que se menciona al inicio de cada ejercicio. Use la metodología del Diagrama 3.

1. Propiedad magnética: Paramagnético

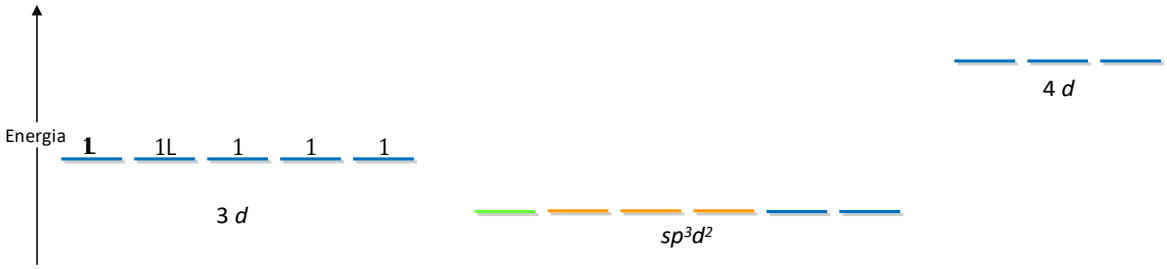


Fuente: House, 2013, p. 616.

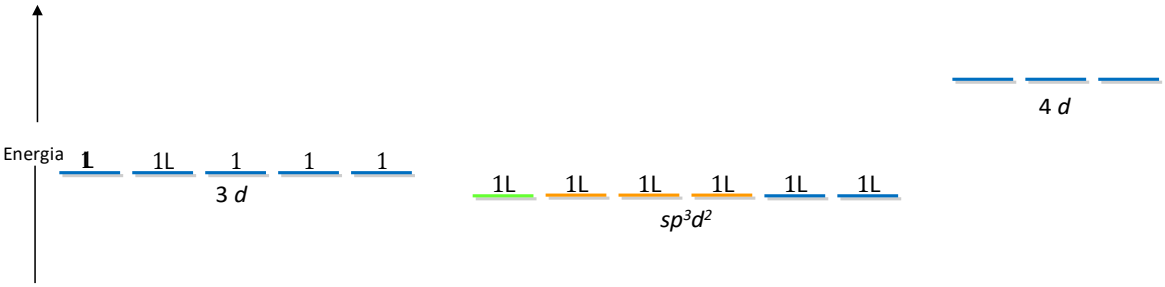
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   Co^{2+}
2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Co → [Ar] $3d^7\ 4s^2$
   Co^{2+} → [Ar] $3d^7$
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con el número de ligantes.

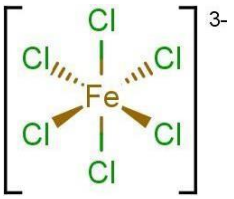


5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación.
Geometría octaédrica

2. Propiedad magnética: Paramagnético

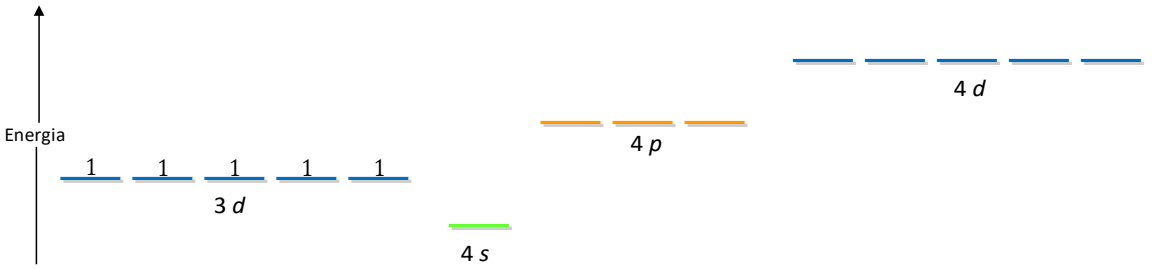


Fuente: House, 2013, p. 616.

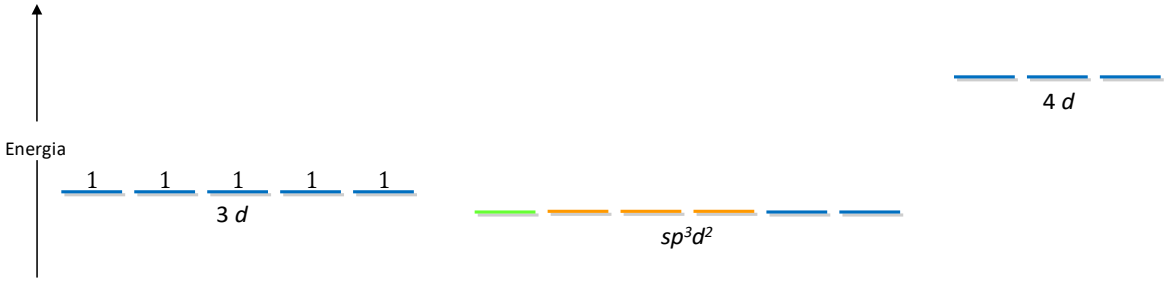
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   Fe^{3+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Fe → [Ar] $3d^6\ 4s^2$
   Fe^{3+} → [Ar] $3d^5$

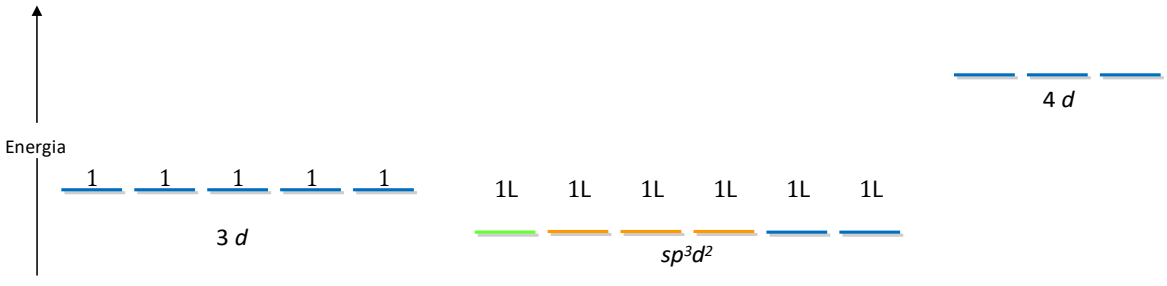
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con el número de ligantes.

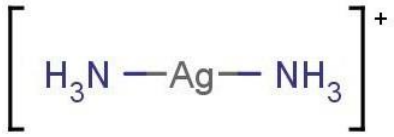


5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación: Geometría octaédrica

3. Propiedad magnética: Diamagnético

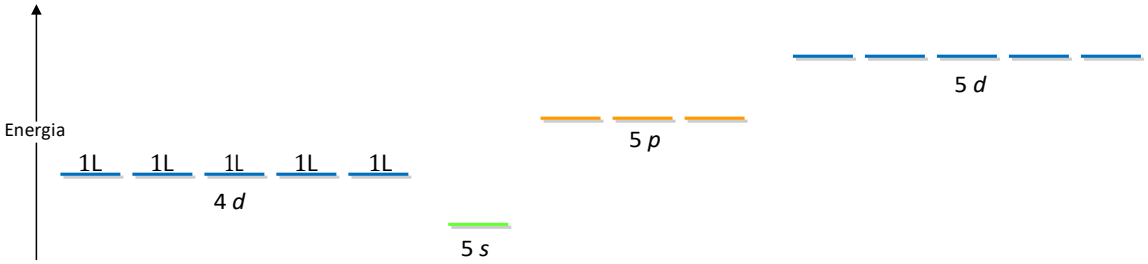


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 496.

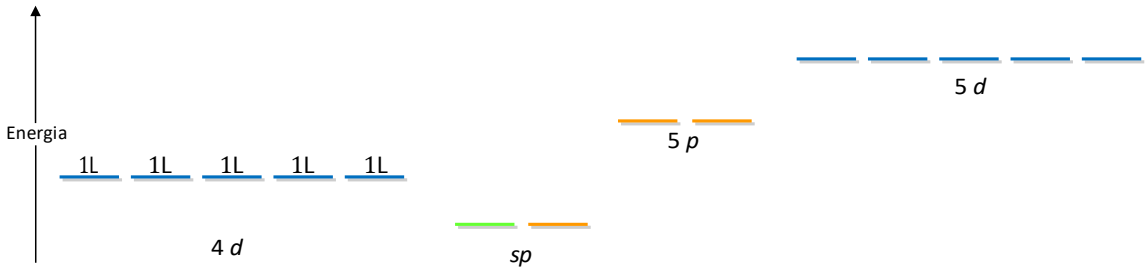
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   Ag^{+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Ag → [Kr] $4d^{10}\ 5s^{1}$
   Ag^{+} → [Kr] $4d^{10}$

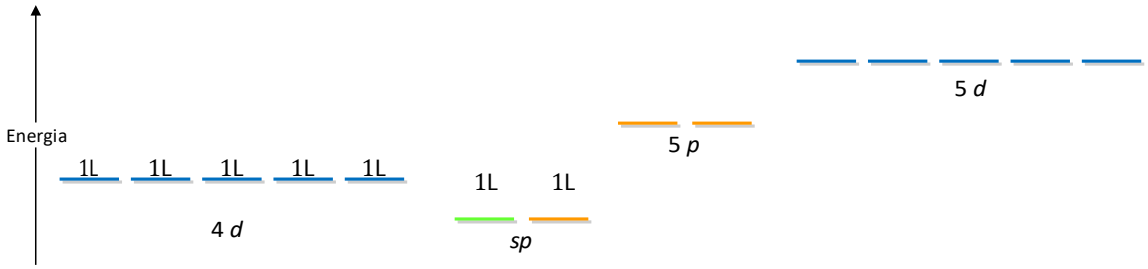
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con número de ligantes.

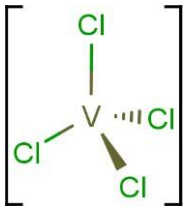


5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación.
   Geometría lineal

4. Propiedad magnética: Paramagnético

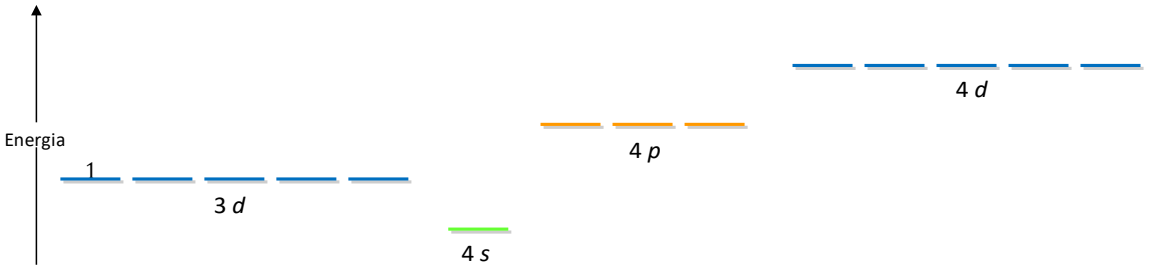


Fuente: Rayner-Canham, 200, p. 496.

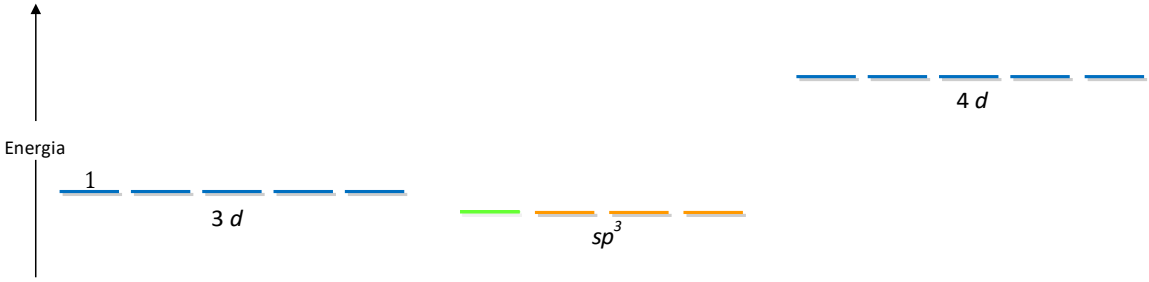
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   V^{4+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   V → [Ar] $3d^3\ 4s^2$
   V^{4+} → [Ar] $3d^1$

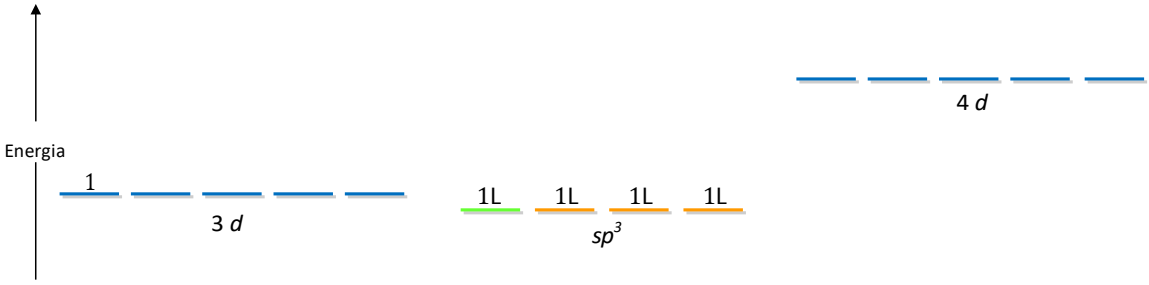
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con el número de ligantes.

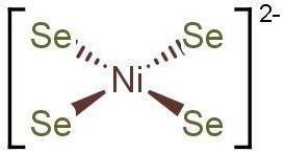


5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación.
   Geometría tetraédrica

5. Propiedad magnética: Diamagnético

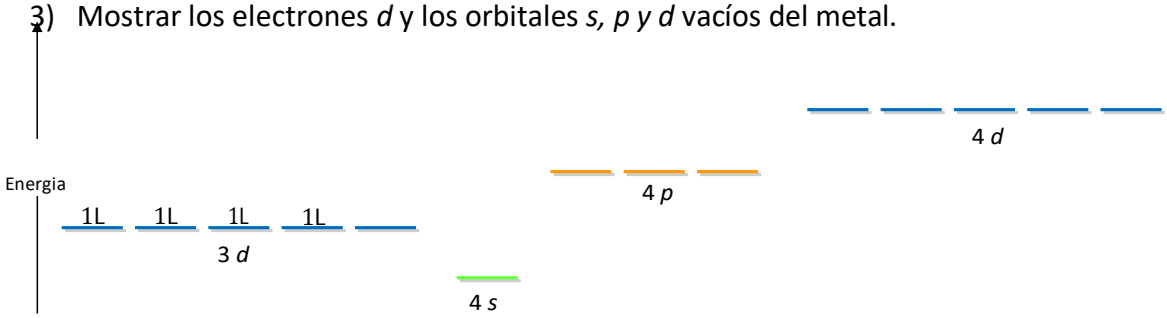


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 453.

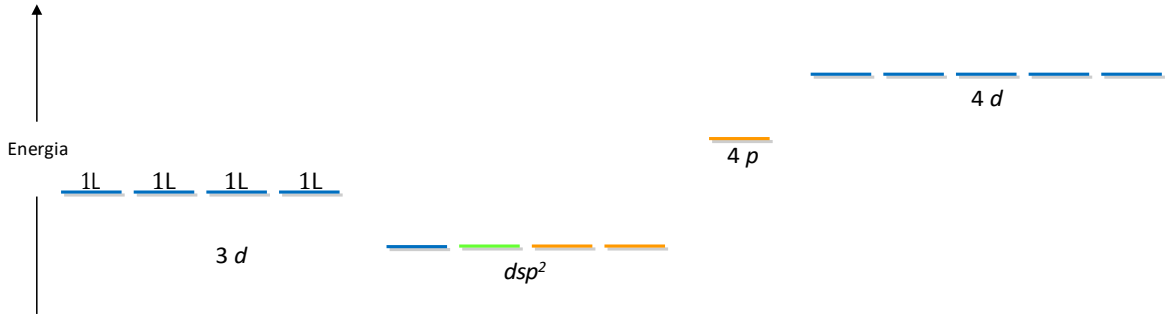
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   Ni^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Ni → [Ar] $3d^8\ 4s^2$
   Ni^{2+} → [Ar] $3d^8$

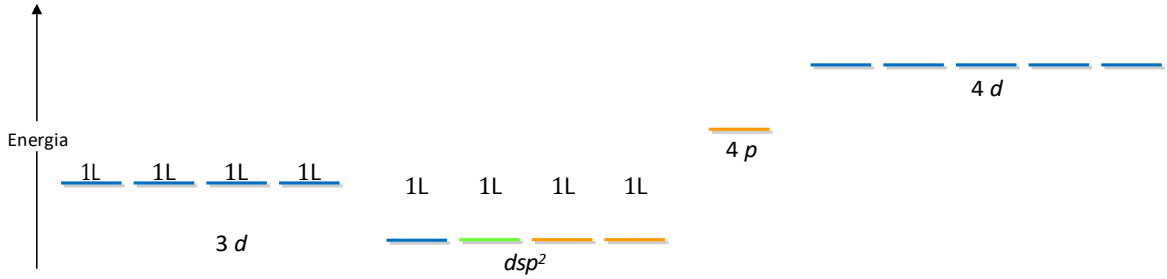
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con el número de ligantes.

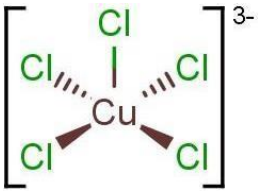


5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



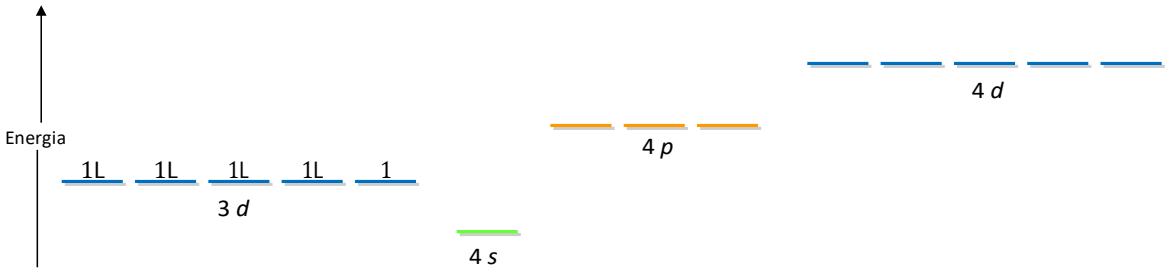
6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación: Geometría cuadrada

6. Propiedad magnética: Paramagnético

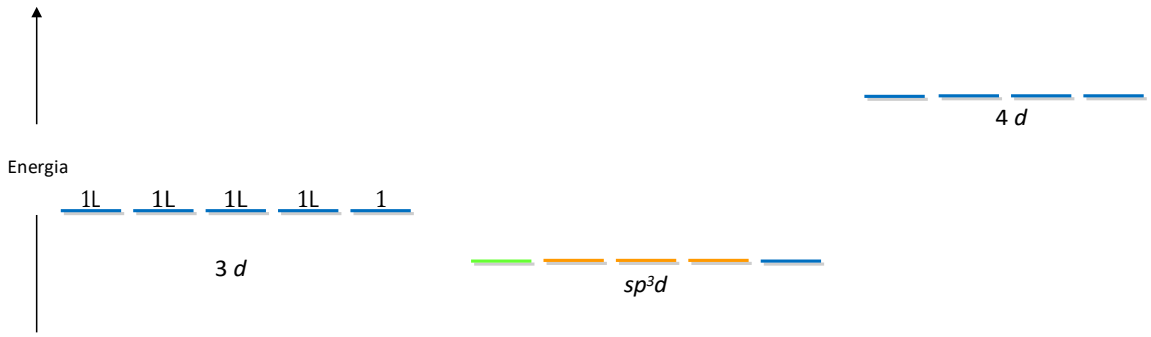


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 453.

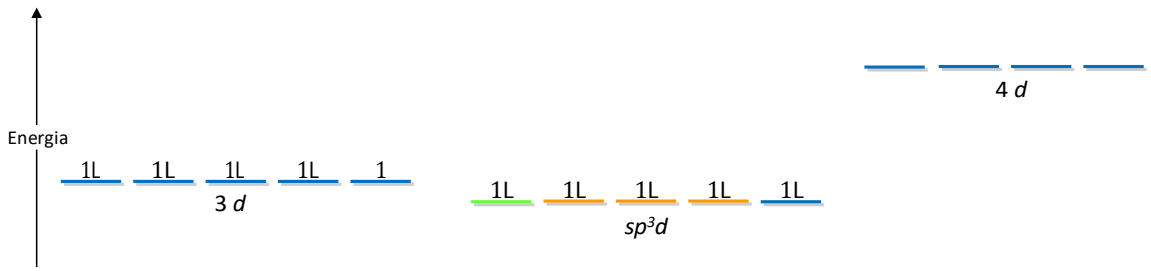
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   Cu^{2+}
2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Cu → [Ar] $3d^{10}\ 4s^{1}$
   Cu^{2+} → [Ar] $3d^{9}$
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con el número de ligantes.

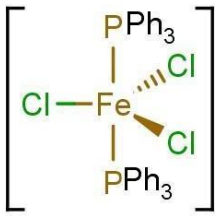


5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación: Geometría pirámide cuadrada. Hay que recordar que dependiendo del orbital *d* que se hibrida es la geometría del complejo (Tabla 9)

7. Propiedad magnética: Paramagnético

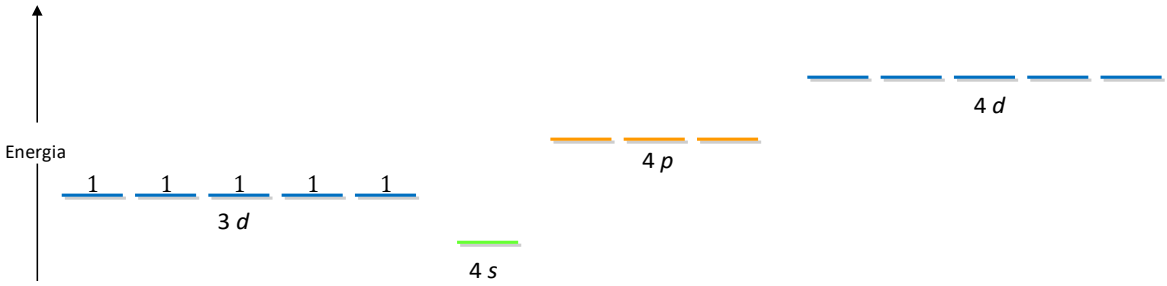


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 453.

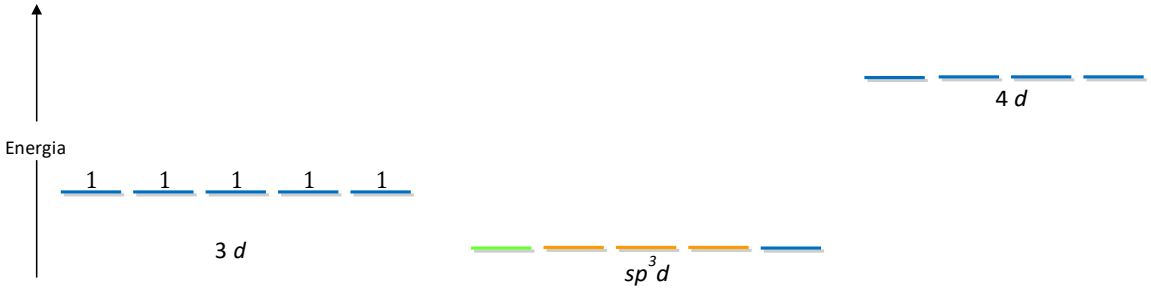
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   Fe^{3+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Fe → [Ar] $3d^6\ 4s^2$
   Fe^{3+} → [Ar] $3d^5$

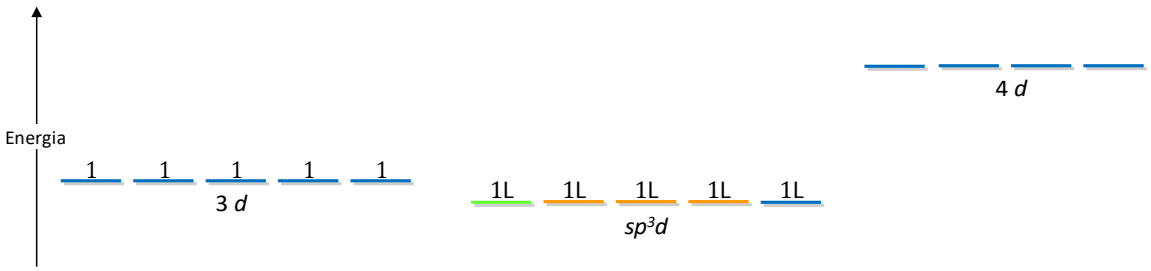
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con el número de ligantes.

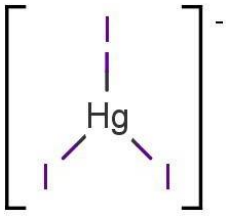


5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación.
   Geometría bipirámide trigonal

8. Propiedad magnética: Diamagnético

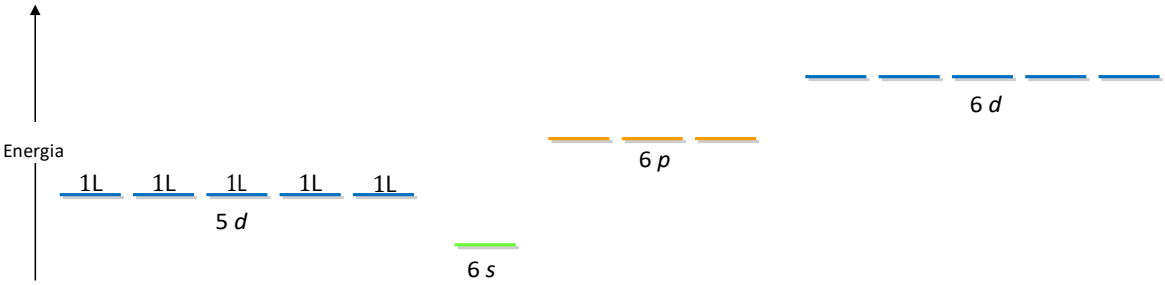


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 476.

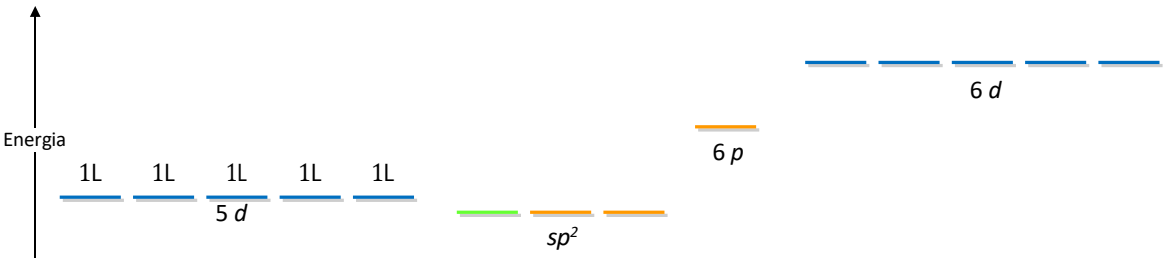
1) Identificar el átomo metálico y su estado de oxidación.
   Hg^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Hg → [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$
   Hg^{2+} → [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}$

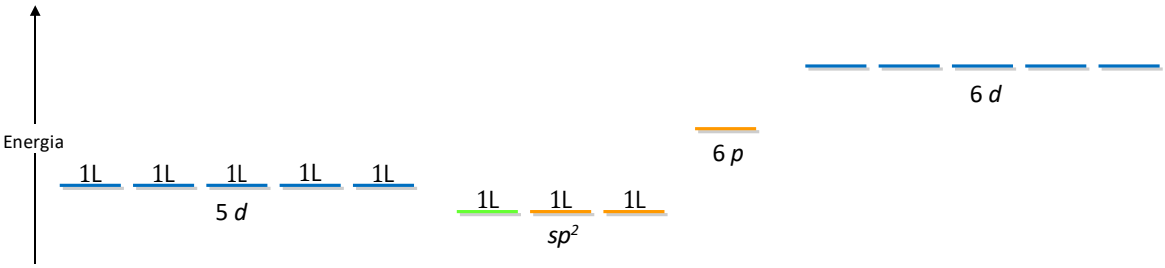
3) Mostrar los electrones *d* y los orbitales *s, p y d* vacíos del metal.



4) Construir orbitales híbridos de acuerdo con el número de ligantes.



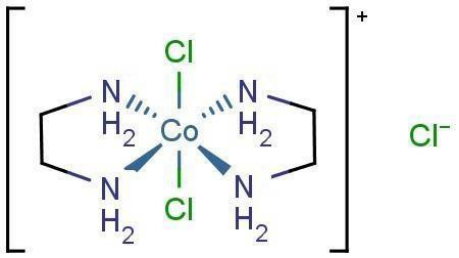
5) Acomodo de los pares de electrones de los ligantes.



6) Indicar la geometría de acuerdo con la hibridación: Geometría trigonal plana

B. Realice el acomodo de electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino e indique la propiedad magnética resultante de dicho acomodo. Utilice la metodología del Diagrama 5.

1. Acomode los electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



Fuente: House, 2013, p. 589.

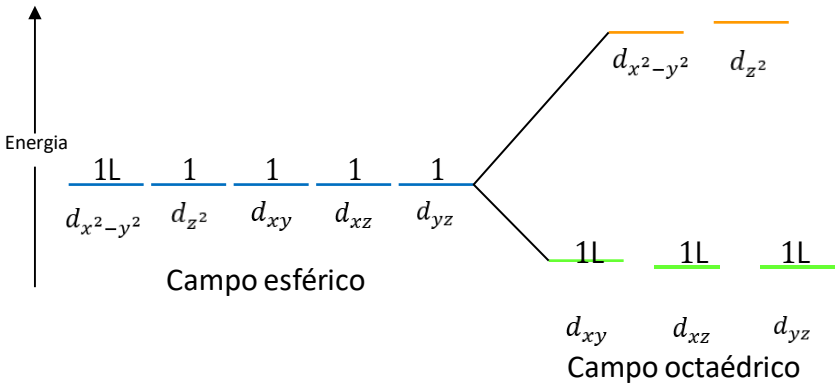
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Co^{3+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Co → [Ar] $3d^7\ 4s^2$
   Co^{3+} → [Ar] $3d^6$

3) Seleccionar el diagrama energético de acuerdo con la geometría.
   Geometría octaédrica

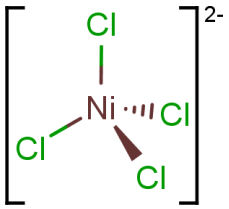
4) Tipo de ligante y su efecto al Δ.
   Cl^- → Ligante de campo débil (↓Δ_o)
   $(en)_2$ → Ligante de campo fuerte (↑Δ_o)
   Situación de bajo espín debido a la mayor cantidad de enlaces Co-en. Y un estado de oxidación alto en el átomo metálico.

5) Acomodo de los electrones *d* en el diagrama energético.



6) Propiedad magnética:
   Diamagnético

2. Acomode los electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

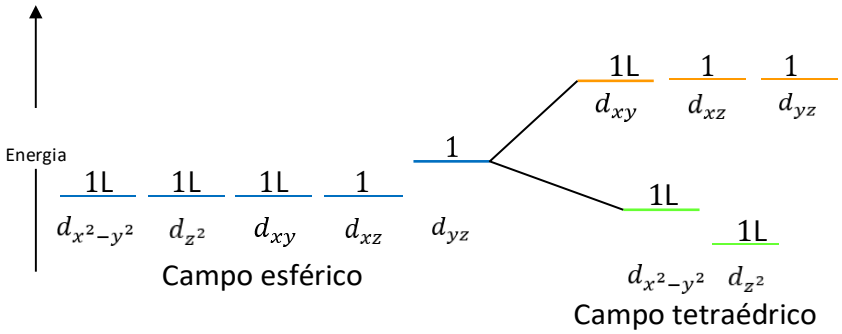
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Ni^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Ni → [Ar] $3d^8\ 4s^2$
   Ni^{2+} → [Ar] $3d^8$

3) Seleccionar el diagrama energético de acuerdo con la geometría.
   Geometría tetraédrica

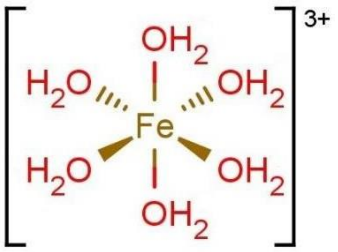
4) Tipo de ligante y su efecto a Δ.
   Cl^- → Ligante de campo débil (↓Δ_t)
   El Δ_t es 4/9 menor que el Δ_o, por lo tanto, el acomodo de electrones es una situación de alto espín.

5) Acomodo de los electrones *d* en el diagrama energético.



6) Propiedad magnética.
   Paramagnético

3. Acomode los electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

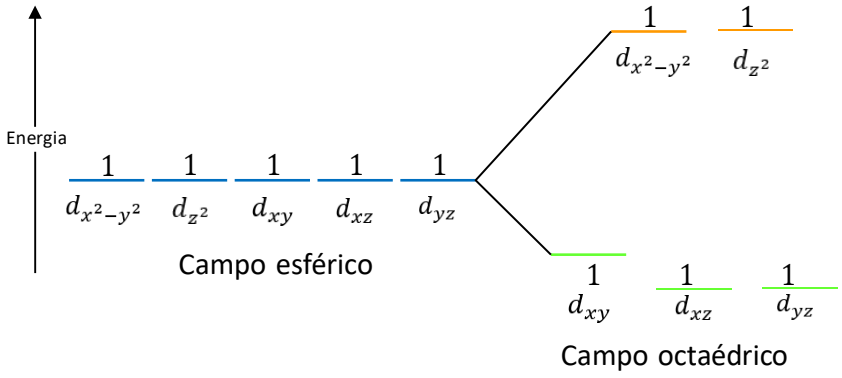
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Fe^{3+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Fe → [Ar] $3d^6\ 4s^2$
   Fe^{3+} → [Ar] $3d^5$

3) Seleccionar el diagrama energético de acuerdo con la geometría.
   Geometría octaédrica

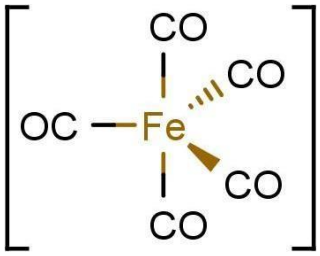
4) Tipo de ligante y su efecto a Δ.
   H_2O → Ligante de campo débil (↓Δ_o)
   Situación de alto espín.

5) Acomodo de los electrones *d* en el diagrama energético.



6) Propiedad magnética.
   Paramagnético

4. Acomode los electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

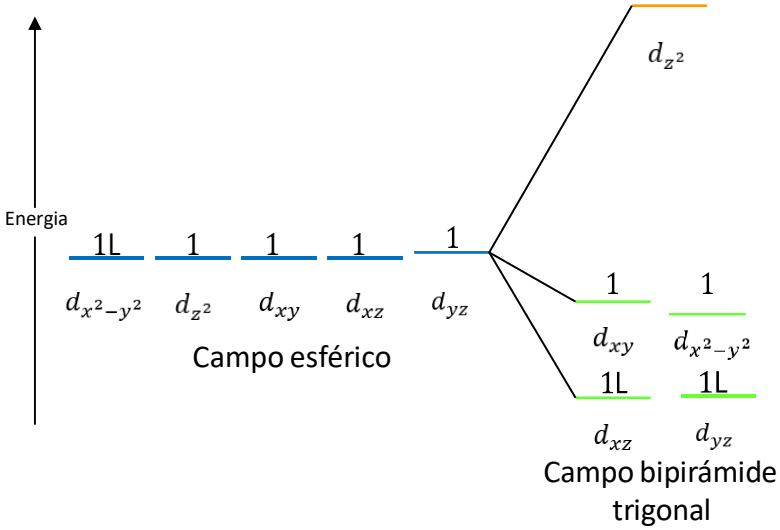
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Fe^0

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   $Fe^0 \rightarrow [Ar]\ 3d^6\ 4s^2$

3) Seleccionar el diagrama energético de acuerdo con la geometría.
   Geometría bipirámide trigonal

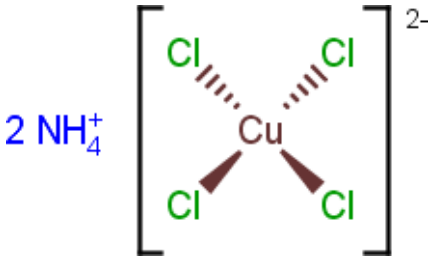
4) Tipo de ligante y su efecto a Δ.
   CO → Ligante de campo fuerte (↑Δ)
   Situación de bajo espín

5) Acomodo de los electrones *d* en el diagrama energético.



6) Propiedad magnética.
   Paramagnético

5. Acomode los electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Cu^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Cu → [Ar] $3d^{10}\ 4s^{1}$
   Cu^{2+} → [Ar] $3d^{9}$

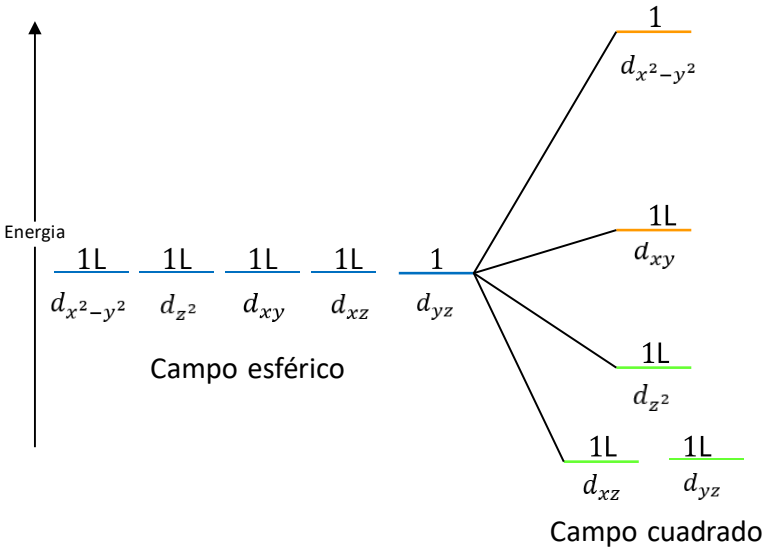
3) Seleccionar el diagrama energético de acuerdo con la geometría.
   Geometría cuadrada

4) Tipo de ligante y su efecto a Δ.

   Cl^{-} → Ligante de campo débil (↓Δ)

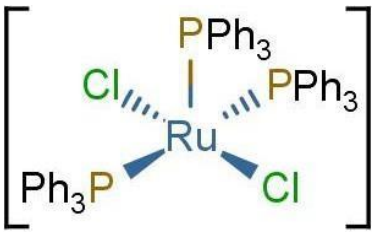
   Situación de alto espín

5) Acomodo de los electrones *d* en el diagrama energético.



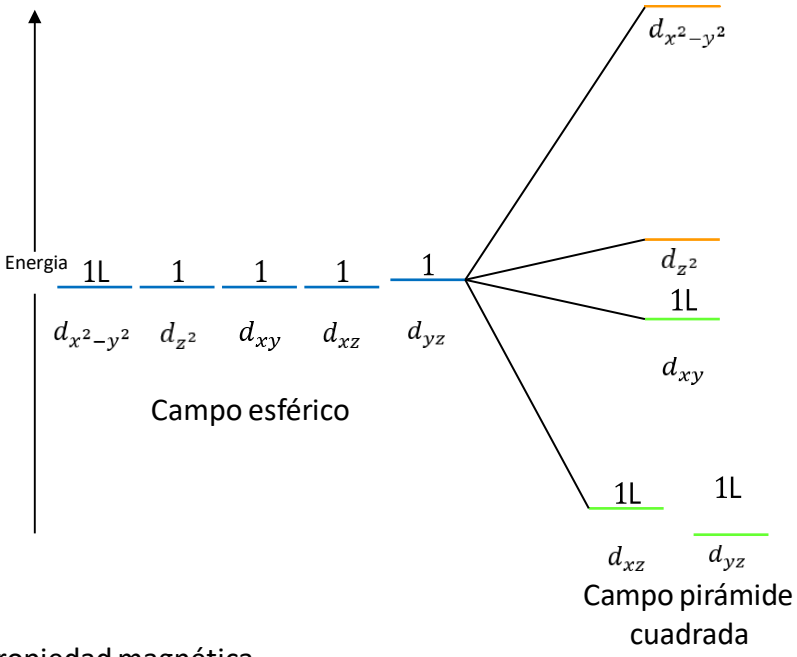
6) Propiedad magnética.
   Paramagnético

6. Acomode los electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



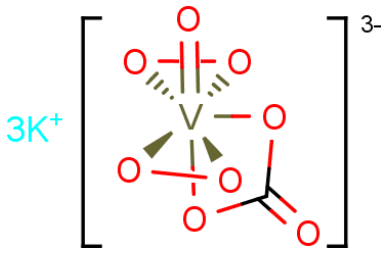
Fuente: Gao et al., 2017, p. 201.

1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Ru^{2+}
2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Ru → [Kr] $4d^7\ 5s^1$
   Ru^{2+} → [Kr] $4d^6$
3) Seleccionar el diagrama energético de acuerdo con la geometría.
   Geometría pirámide cuadrada
4) Tipo de ligante y su efecto a Δ.
   Cl^- → Ligante de campo débil (↓Δ)
   PPh_3 → Ligante de campo fuerte (↓Δ)
   Situación de bajo espín debido al mayor número de ligantes PPh_3
5) Acomodo de los electrones *d* en el diagrama energético.



6) Propiedad magnética.
   Diamagnético

7. Acomode los electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



Fuente: Schwendt et al, 2016, p. 143.

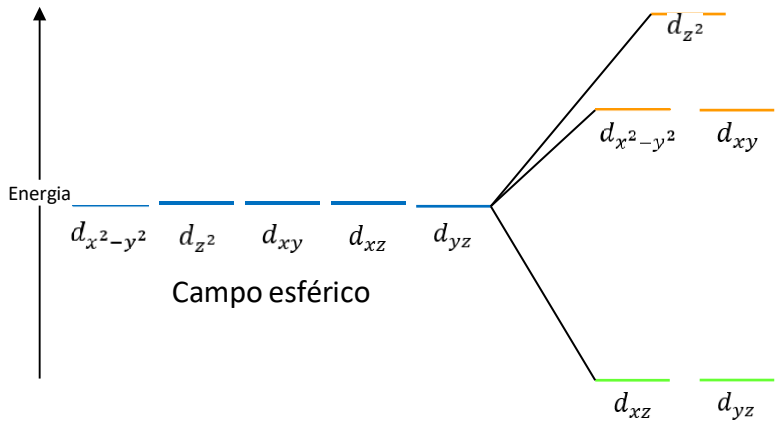
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   V^{5+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   V → [Ar] $3d^3\ 4s^2$
   V^{5+} → [Ar]

3) Seleccionar el diagrama energético de acuerdo con la geometría.
   Geometría bipirámide pentagonal

4) Tipo de ligante y su efecto a Δ.
   O^{2-} → Ligante de campo débil (↓Δ)
   O_2^{2-} → Ligante de campo débil (↓Δ)
   CO_3^{2-} → Ligante de campo débil (↓Δ)
   Situación de alto espín

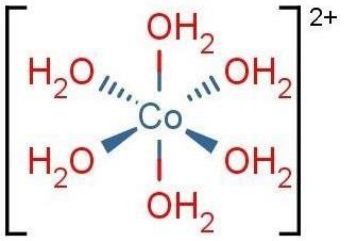
5) Acomodo de los electrones *d* en el diagrama energético.



6) Propiedad magnética.
   Diamagnético

C. Construya los Diagramas de orbital molecular de los siguientes complejos, mostrando el acomodo de electrones y determine su propiedad magnética.

1.



Fuente: House, 2013, p. 616.

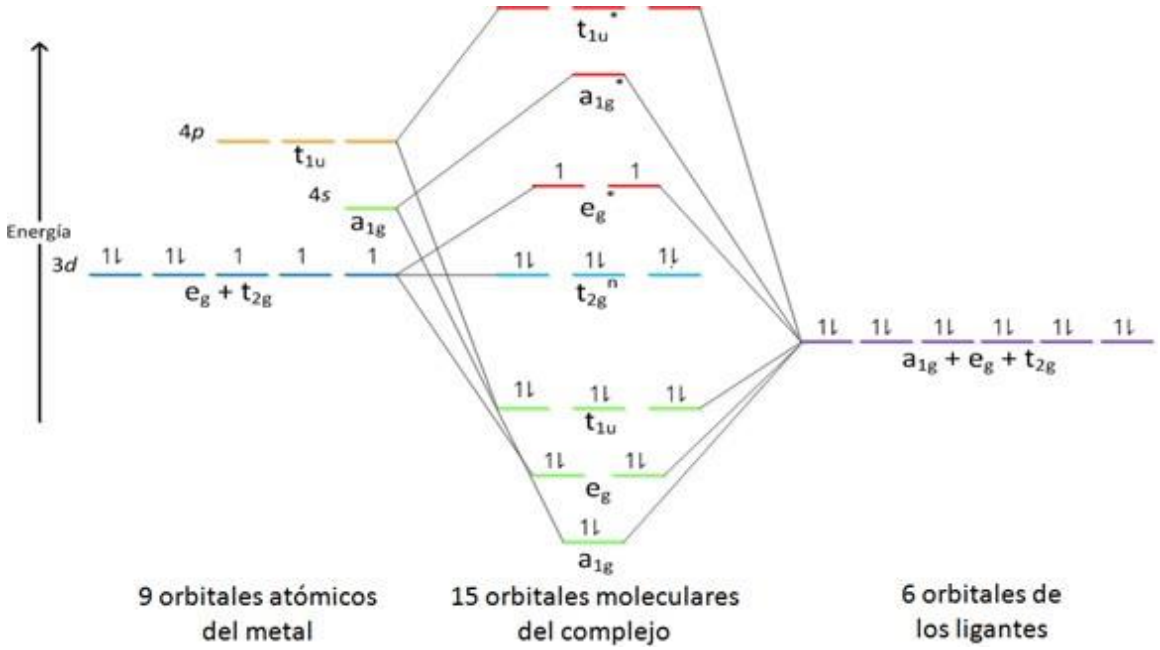
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Co^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Co → [Ar] $3d^7\ 4s^2$
   Co^{2+} → [Ar] $3d^7$

3) Seleccionar el diagrama de orbital molecular de acuerdo con la geometría.
   Geometría octaédrica

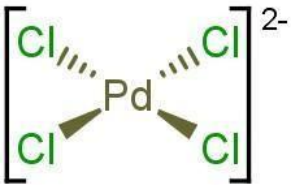
4) Identificar el tipo de ligante y su efecto.
   H_2O → Ligante donador π (↓Δ_o)

5) Realizar el acomodo de los electrones del ligante y del átomo metálico.



6) Determinar la propiedad magnética del compuesto: Paramagnético

2. Construya los Diagramas de orbital molecular de los siguientes complejos, mostrando el acomodo de electrones y determine su propiedad magnética.



Fuente: House, 2013, p. 616.

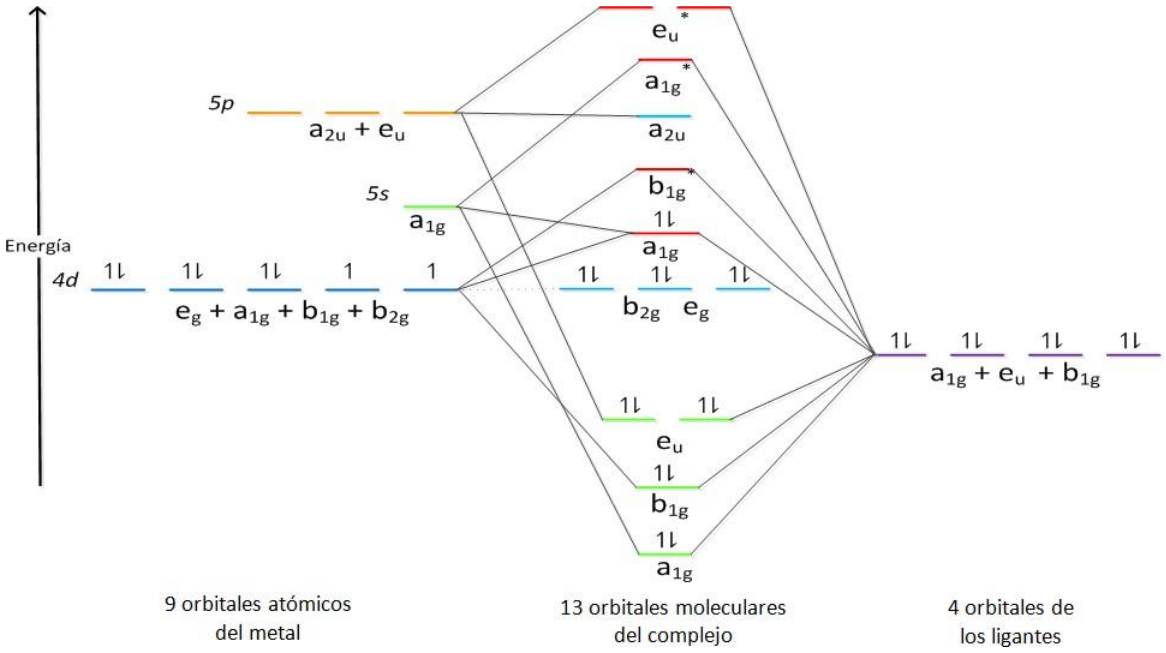
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Pd^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Pd → [Kr] $4d^{10}$
   Pd^{2+} → [Kr] $4d^{8}$

3) Seleccionar el diagrama de orbital molecular de acuerdo con la geometría.
   Geometría cuadrada

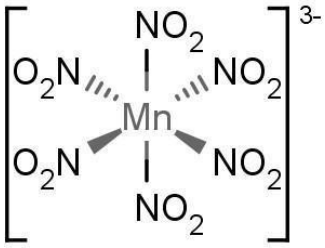
4) Identificar el tipo de ligante y su efecto.
   Cl^- → Ligante donador π (↓Δ)

5) Realizar el acomodo de los electrones del ligante y del átomo metálico.



6) Determinar la propiedad magnética del compuesto.
   Diamagnético

3. Construya los Diagramas de orbital molecular de los siguientes complejos, mostrando el acomodo de electrones y determine su propiedad magnética.



Fuente: House, 2013, p. 616

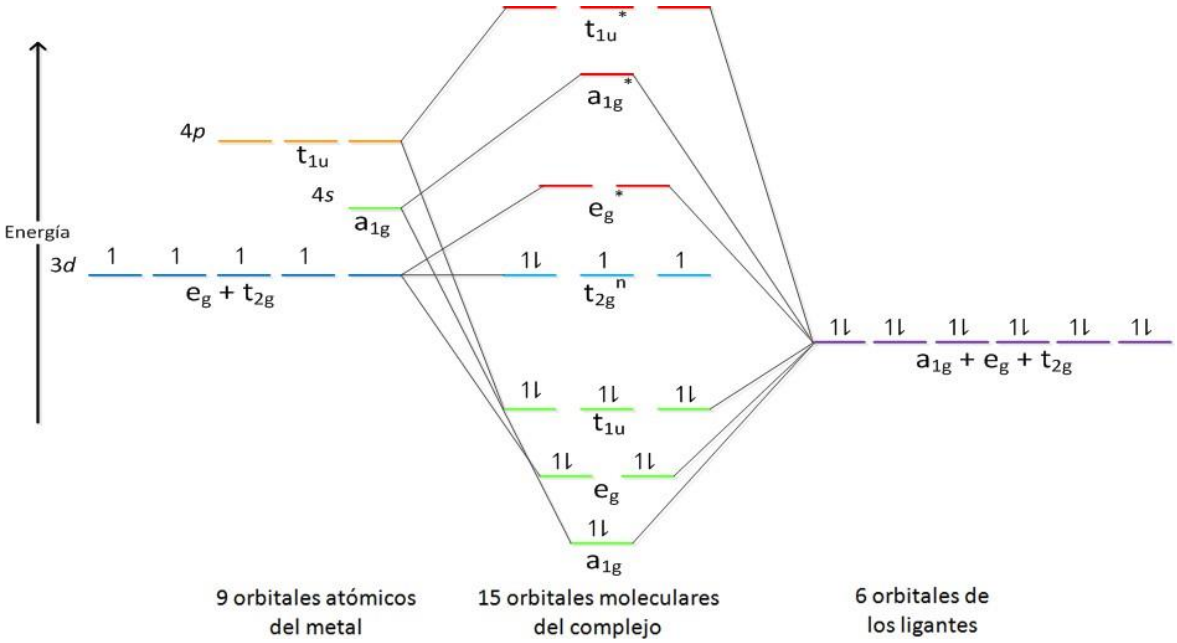
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Mn^{3+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Mn → [Ar] $3d^5\ 4s^2$
   Mn^{3+} → [Ar] $3d^4$

3) Seleccionar el diagrama de orbital molecular de acuerdo con la geometría.
   Geometría octaédrica

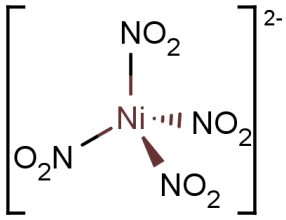
4) Identificar el tipo de ligante y su efecto.
   NO_2^- → Ligante aceptor π (↑Δ_o)

5) Realizar el acomodo de los electrones del ligante y del átomo metálico.



6) Determinar la propiedad magnética del compuesto.
   Paramagnético

4. Construya los Diagramas de orbital molecular de los siguientes complejos, mostrando el acomodo de electrones y determine su propiedad magnética.



Fuente: House, 2013, p. 616.

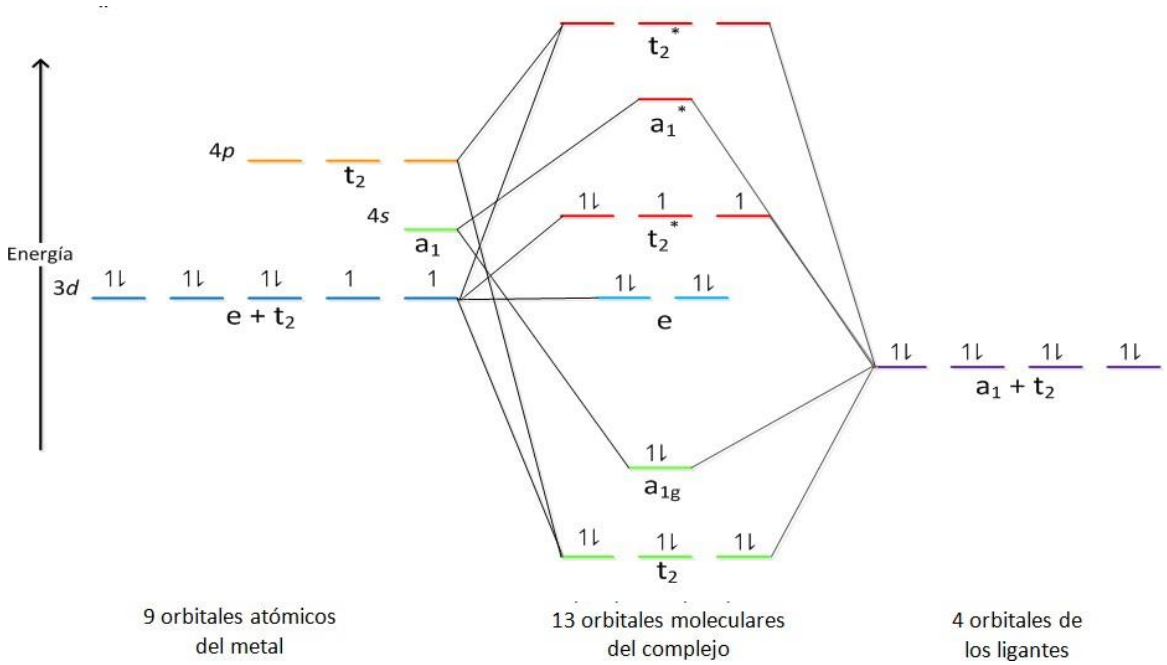
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Ni^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Ni → [Ar] $3d^8\ 4s^2$
   Ni^{2+} → [Ar] $3d^8$

3) Seleccionar el diagrama de orbital molecular de acuerdo con la geometría.
   Geometría tetraédrica

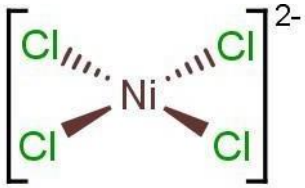
4) Identificar el tipo de ligante y su efecto.
   NO_2^- → Ligante aceptor π (↑Δ_t)

5) Realizar el acomodo de los electrones del ligante y del átomo metálico.



6) Determinar la propiedad magnética del compuesto.
   Paramagnético

5. Construya los Diagramas de orbital molecular de los siguientes complejos, mostrando el acomodo de electrones y determine su propiedad magnética.



Fuente: House, 2013, p. 616.

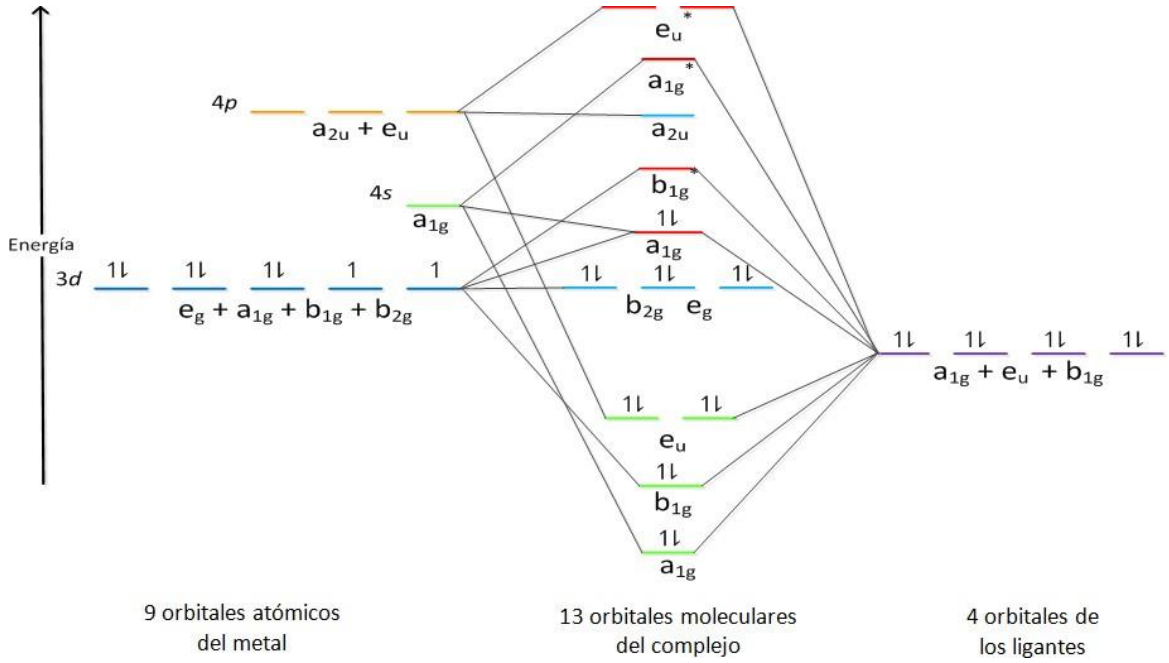
1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Ni^{2+}

2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Ni → [Ar] $3d^8\ 4s^2$
   Ni^{2+} → [Ar] $3d^8$

3) Seleccionar el diagrama de orbital molecular de acuerdo con la geometría.
   Geometría cuadrada

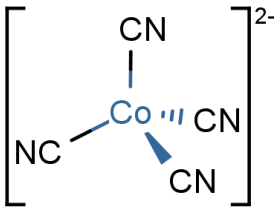
4) Identificar el tipo de ligante y su efecto.
   Cl^- → Ligante donador π (↓Δ)

5) Realizar el acomodo de los electrones del ligante y del átomo metálico.



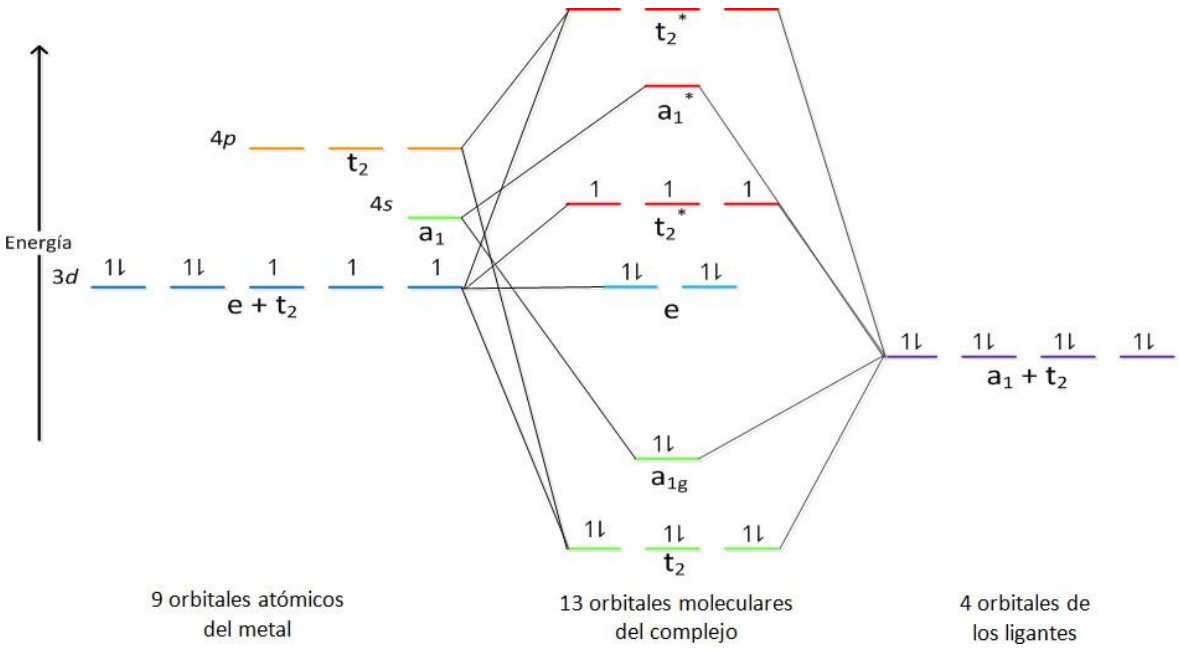
6) Determinar la propiedad magnética del compuesto.
   Diamagnético

6. Construya los Diagramas de orbital molecular de los siguientes complejos, mostrando el acomodo de electrones y determine su propiedad magnética.



Fuente: House, 2013, p. 616.

1) Identificar el átomo metálico central y su estado de oxidación.
   Co^{2+}
2) Indicar la configuración electrónica del átomo central.
   Co → [Ar] $3d^7\ 4s^2$
   Co^{2+} → [Ar] $3d^7$
3) Seleccionar el diagrama de orbital molecular de acuerdo con la geometría.
   Geometría tetraédrica
4) Identificar el tipo de ligante y su efecto.
   CN^- → Ligante aceptor π (↑Δ_t)
5) Realizar el acomodo de los electrones del ligante y del átomo metálico.



6) Determinar la propiedad magnética del compuesto.
   Paramagnético

7. Determine el valor de Δ_o y explique lo que se le pide.

1. Para 3 complejos de Ni(II) se obtuvo un espectro electrónico, dando como resultados la absorción máxima en las siguientes regiones:

Complejo	$\lambda(nm)$
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	1180
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	926
$[Ni(en)_3]^{2+}$	869

Calcule el valor de Δ_o en kJ/mol y explique si los resultados concuerdan con la serie espectroquímica.

- $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.636x10^{-34}Js)(2.99x10^{8}m\ s^{-1})}{(1180\ nm)\left(\frac{1x10^{-9}m}{1\ nm}\right)} = 1.68x10^{-19}J$$

$$\Delta = (1.68x10^{-19}J/ion)(N_A) = (1.68x10^{-19}J/ion)(6.022x10^{23}iones/mol)$$

$$\Delta = 101259.62\ J/mol = 101.26\ kJ/mol$$

- $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.636x10^{-34}Js)(2.99x10^{8}m\ s^{-1})}{(926\ nm)\left(\frac{1x10^{-9}m}{1\ nm}\right)} = 2.14x10^{-19}J$$

$$\Delta = (2.14J/ion)(N_A) = (2.14x10^{-19}J/ion)(6.022x10^{23}iones/mol)$$

$$\Delta = 129044.70\ J/mol = 129.04\ kJ/mol$$

- $[Ni(en)_3]^{2+}$

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.636x10^{-34}Js)(2.99x10^{8}m\ s^{-1})}{(869.57\ nm)\left(\frac{1x10^{-9}m}{1\ nm}\right)} = 2.28x10^{-19}J$$

$$\Delta = (2.28x10^{-19}J/ion)(N_A) = (2.28x10^{-19}J/ion)(6.022x10^{23}iones/mol)$$

$$\Delta = 137408.55\ J/mol = 137.41\ kJ/mol$$

Dado que la absorción máxima está asociado a una transición de un electrón a un nivel de mayor energía, esta energía puede ser mayor o menor de acuerdo a la separación entre los campos (Δ_o), como la etilendiamina está más arriba en la serie espectroquímica produce una mayor separación, el amoniaco produce una menor separación, pero mayor a la que produce el ligante acuo, por lo que estos resultados concuerdan con la serie espectroquímica de la Figura 33.

2. Se sintetizaron dos complejos octaédricos entre el ligante cianuro y los iones férrico y ferroso respectivamente; entre los resultados de sus estudios se encontró que presentan un máximo de absorbancia a una λ de 285.7 nm y a 295,9 nm para uno y otro compuesto. Calcule el Δ_o en kJ/mol y asigne cada λ al complejo correspondiente.

- λ=285.7 nm

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.636x10^{-34}Js)(2.99x10^{8}m\ s^{-1})}{(285.7\ nm)\left(\frac{1x10^{-9}m}{1\ nm}\right)} = 6.94x10^{-19}J$$

$$\Delta = (6.94x10^{-19}J/ion)(N_A) = (6.94x10^{-19}J/ion)(6.022x10^{23}iones/mol)$$

$$\Delta = 418223.16\ J/mol = 418.22\ kJ/mol$$

- λ=295.9 nm

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.636x10^{-34}Js)(2.99x10^{8}m\ s^{-1})}{(869.57\ nm)\left(\frac{1x10^{-9}m}{1\ nm}\right)} = 6.71x10^{-19}J$$

$$\Delta = (6.71x10^{-19}J/ion)(N_A) = (6.71x10^{-19}J/ion)(6.022x10^{23}iones/mol)$$

$$\Delta = 403806.54\ J/mol = 403.81\ kJ/mol$$

La λ de 285.7 nm corresponde al complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y la λ de 295.9 nm al complejo $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Debido a que un estado de oxidación alto en el ion metálico provoca una mayor separación del Δ_o.

8. Resuelva los siguientes ejercicios de propiedades magnéticas.

1. En una balanza de Göuy, una masa de 0.163 gramos tiene que ser agregada para restituir una muestra de área seccional de 0250 cm^2 a su posición original después de que se ha medido un campo magnético que produce una densidad de flujo de 1 tesla. Calcule la susceptibilidad magnética (*X*) de la muestra.

Primero calculamos la fuerza que actúa sobre la muestra (F) a partir de la densidad de flujo producida por el campo magnético, multiplicada por la aceleración estándar debida a la gravedad (*g*):

$$F = (1.63x10^{-4}kg)(9.81ms^{-2}) = 1.60x10^{-3}kg\ m\ s^{-2} = 1.60x10^{-3}N$$

Usando este valor, junto con los valores de A=2.5x10^{-5} m^2 y B=1T=1 kg s^{-2} A^{-1} en la ecuación de susceptibilidad magnética:

$$X = \frac{2F\mu_0}{AB_0^2} = \frac{2(1.6x10^{-3}N)[(4\pi)(10^{-7}Kg\ m\ s^{-2}A^{-1})}{(2.5x10^{-5}m^2)(1\ kg\ s^{-2}A^{-1})^2}$$

$$X = 1.61x10^{-4}\ \frac{kg\ m\ s^{-2} * kg\ m\ s^{-2}\ A^{-2}}{m^2\ kg^2\ s^{-4}\ A^{-2}} = 1.61x10^{-4}$$

El valor calculado de susceptibilidad magnética para la muestra es de 1.61x10^{-4}.

2. A 293 K el valor observado de μ_{ef} para el complejo $[VCl_4(MeCN)_2]$ es 1.77 μ_B, deducir el número de electrones desapareados y confirmar que concuerda con el estado de oxidación del átomo de V usando la fórmula de sólo contribución de espín (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 701).

El átomo de V en el complejo posee un estado de oxidación 4+, el cual corresponde a una configuración d^1 en una geometría octaédrica. Esto da lugar a un mismo acomodo del electrón tanto para una configuración de alto y bajo espín, en donde, el electrón se encuentra desapareado.

$$\mu(contribucion\ solo\ espin) = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73\mu_B$$

El valor obtenido de 1.73 μ_B se acerca al valor registrado de 1.77 $\mu_{B,}$ por lo que concuerda con el estado de oxidación del átomo de V^{4+}.

3. Para el Pr^{3+}, que posee un término de estado fundamental $^3H_4$ (esto es, L=5, S=1, J=4), el valor de μ_{ef} obtenido por experimentación es casi 3.6 μ_B. Verifique este valor usando la ecuación (9) y (10).

Para este caso primero se calcula el factor g usando los valores de L, S y J, en la ecuación (10):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{4(4+1) + 1(1+1) - 5(5+1)}{2(4)(4+1)}$$

$$g = 0.80$$

Después sustituyendo en la ecuación (9):

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 0.80\sqrt{4(4+1)}\mu_B = 3.58\mu_B$$

Este valor de 3.58 μ_B se acerca mucho al valor experimental de 3.6 μ_B, por lo que este modelo ofrece una buena aproximación.

4. Calcule μ_{ef} para el ion Co^{2+} con un término de estado fundamental $^4F_{9/2}$ (esto es, L=3, S=3/2, J=9/2). Utilice para este cálculo la ecuación (12).

Aplicando los valores S y L en la ecuación (12):

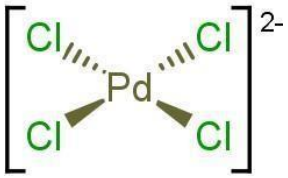
$$\mu_{ef} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}\mu_B = \sqrt{4(1.5)(1.5+1) + (3)(3+1)}\mu_B = 5.20\mu_B$$

El valor calculado de susceptibilidad magnética para Co^{2+} es de $5.20\mu_B$

6.3.7. Ejercicios propuestos

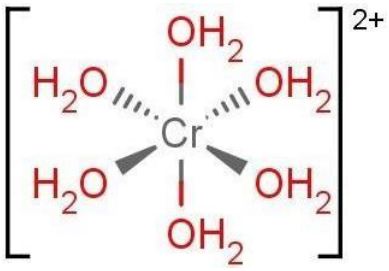
A. Construya los orbitales híbridos de acuerdo con la teoría de enlace valencia que justifique la estructura y que explique la propiedad magnética obtenida experimentalmente que se menciona al inicio de cada ejercicio. Use la metodología del Diagrama 3.

A. Propiedad magnética: Diamagnético



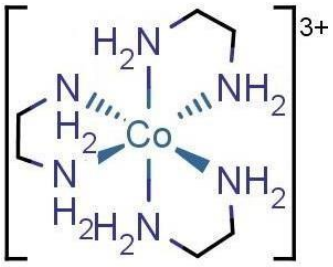
Fuente: House, 2013, p. 616.

B. Propiedad magnética: Paramagnético



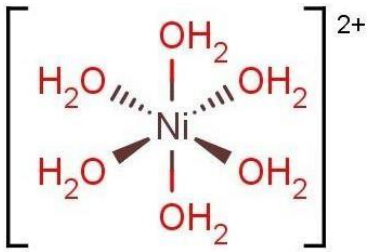
Fuente: House, 2013, p. 616.

C. Propiedad magnética: Paramagnético



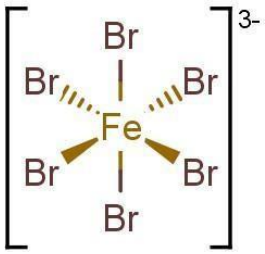
Fuente: House, 2013, p. 616.

D. Propiedad magnética: Paramagnético



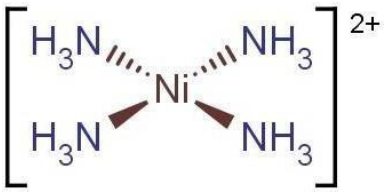
Fuente: House, 2013, p. 616.

E. Propiedad magnética: Paramagnético



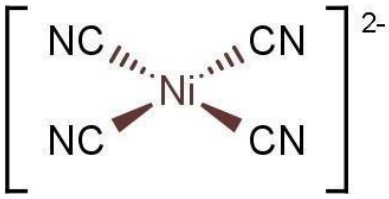
Fuente: House, 2013, p. 616.

F. Propiedad magnética: Diamagnético



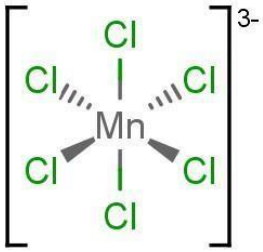
Fuente: House, 2013, p. 616.

G. Propiedad magnética: Diamagnético



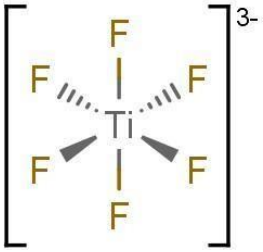
Fuente: House, 2013, p. 616.

H. Propiedad magnética: Paramagnético

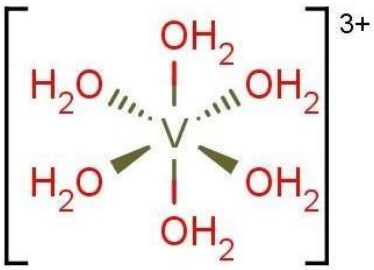


Fuente: House, 2013, p. 616.

I. Propiedad magnética: Paramagnético

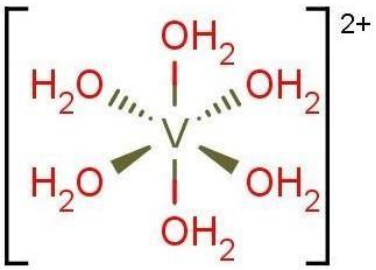


J. Propiedad magnética: Paramagnético



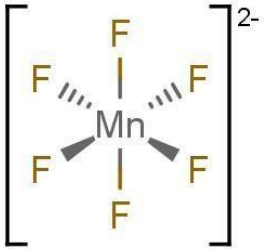
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 462.

K. Propiedad magnética: Paramagnético

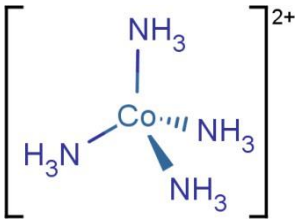


Fuente: Rayner-Canham, 2000, p.462

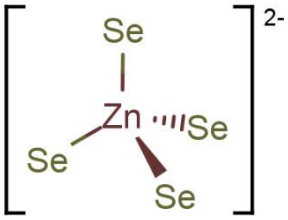
L. Propiedad magnética: Paramagnético



M. Propiedad magnética: Paramagnético



N. Propiedad magnética: Paramagnético



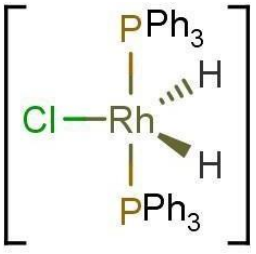
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 453.

O. Propiedad magnética: Diamagnético



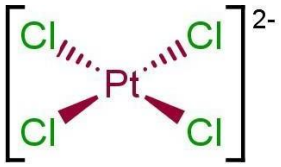
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 453.

P. Propiedad magnética: Paramagnético



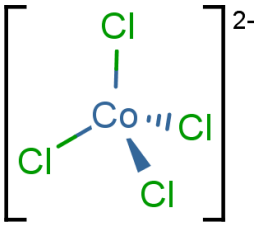
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 448.

Q. Propiedad magnética: diamagnético



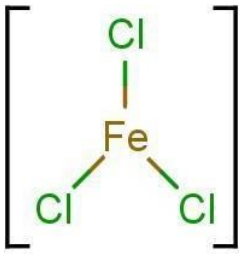
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 427.

R. Propiedad magnética: Paramagnético



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 434.

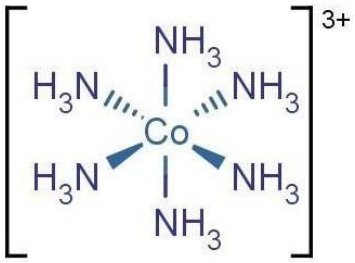
S. Propiedad magnética: Paramagnético



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 476.

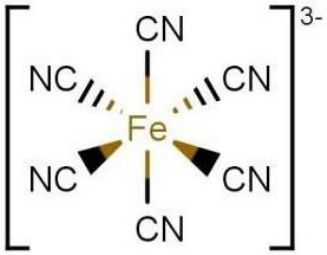
A. Realice el acomodo de electrones en los diagramas energéticos de los orbitales *d* de acuerdo con la teoría de campo cristalino e indique la propiedad magnética resultante de dicho acomodo. Utilice la metodología del Diagrama 5.

1.



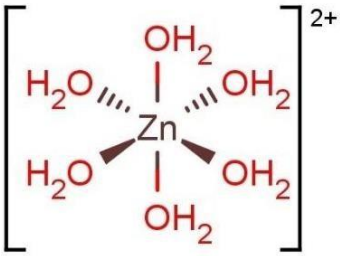
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

2.



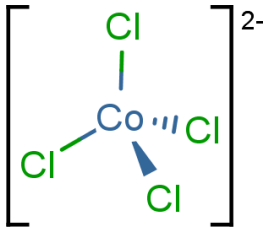
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

3.



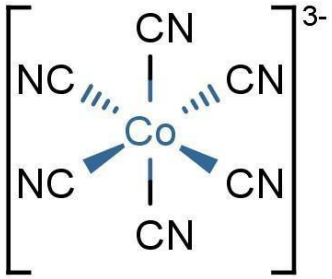
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

4.



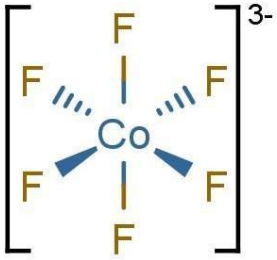
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

5.



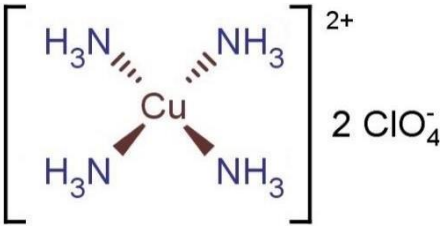
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

6.



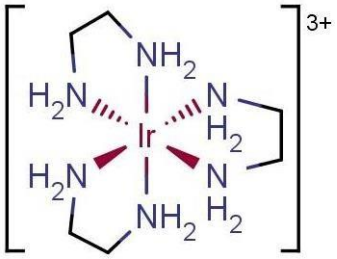
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 695.

7.



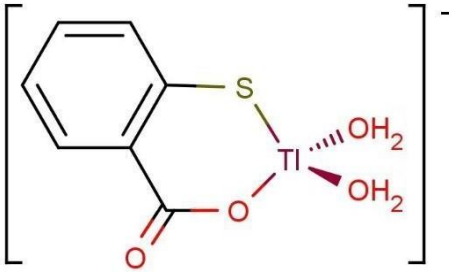
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

8.



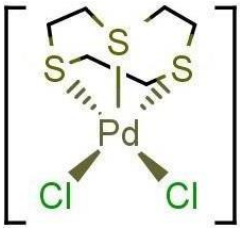
Fuente: Atkins y Jones, 2008, p. 694.

9.



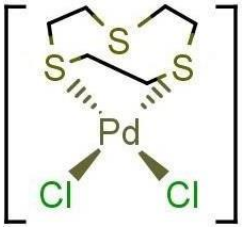
Fuente: Wehr-Candler y Henderson, 2016, p. 115.

10.



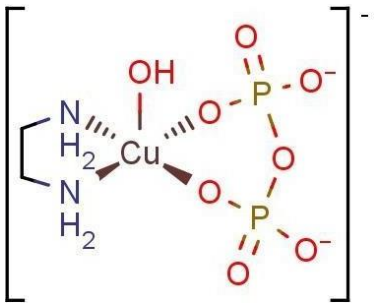
Fuente: Tidey et al., 2014, p. 192.

11.



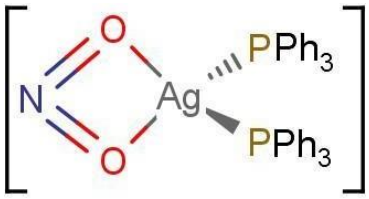
Fuente: Tidey et al., 2014, p. 192.

12.



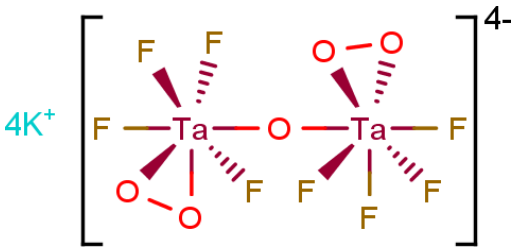
Fuente: Ikotun et al, 2010, p. 894.

13.



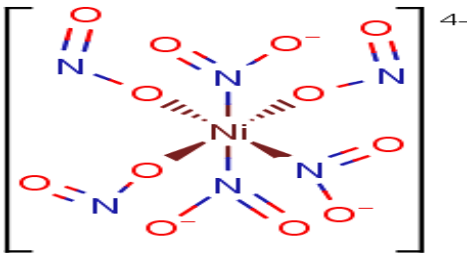
Fuente: Meijbooma et al., 2009, p. 328.

14.



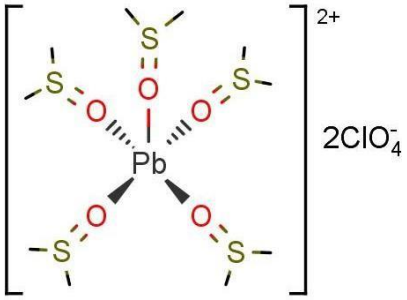
Fuente: Bayot y Devillers, 2006, p. 2611.

15.



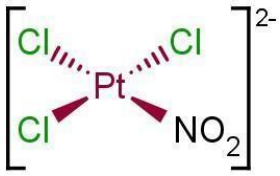
Fuente: Bayot y Devillers, 2006, p. 2611.

16.



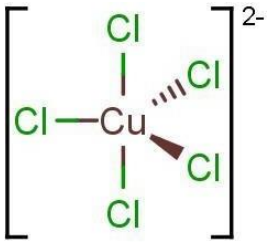
Fuente: Davidovich et al., 2009, p.1319.

17.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 982.

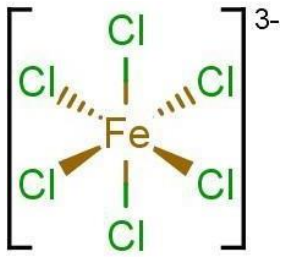
18.



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 453.

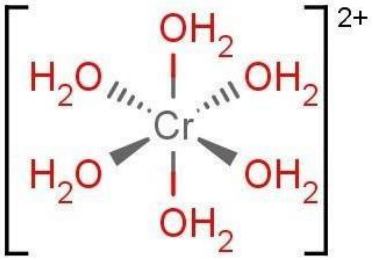
B. Construya los diagramas de orbital molecular de los siguientes complejos, mostrando el acomodo de electrones y determine su propiedad magnética.

1.



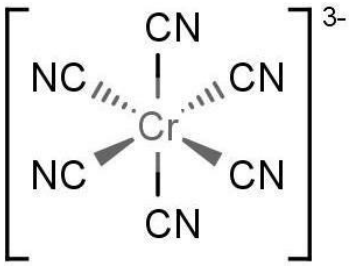
Fuente: House, 2013, p. 616.

2.



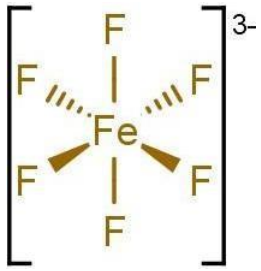
Fuente: House, 2013, p. 616.

3.



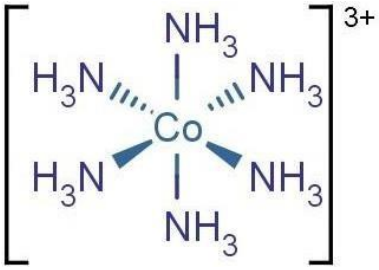
Fuente: House, 2013, p. 616.

4.



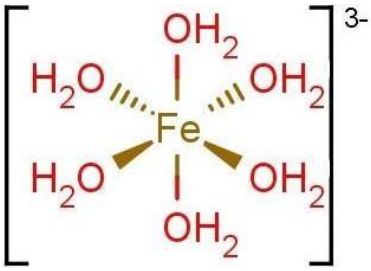
Fuente: House, 2013, p. 616.

5.



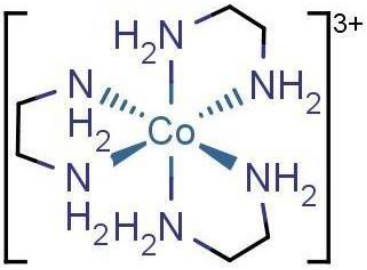
Fuente: House, 2013, p. 616.

6.



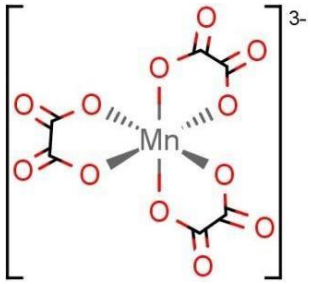
Fuente: House, 2013, p. 616.

7.



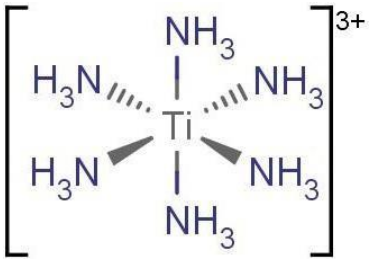
Fuente: House, 2013, p. 616.

8.



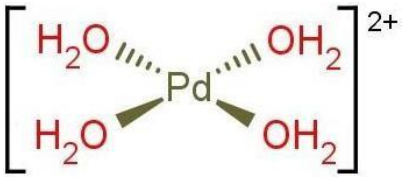
Fuente: House, 2013, p. 616.

9.



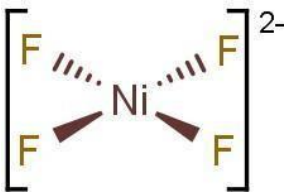
Fuente: House, 2013, p. 616.

10.



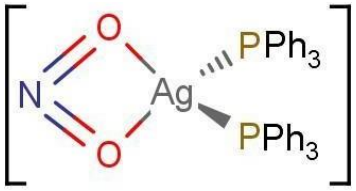
Fuente: House, 2013, p. 616.

11.



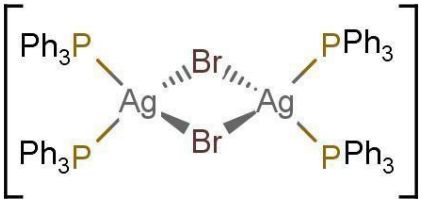
Fuente: House, 2013, p. 616.

12.



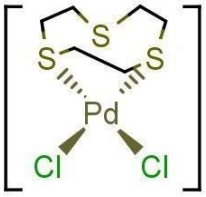
Fuente: Meijboom et al., 2009, p. 328.

13.



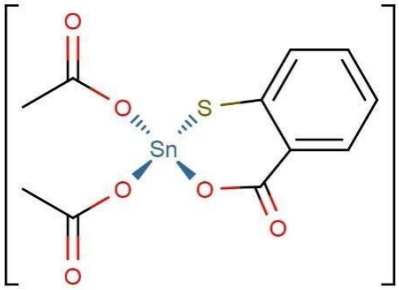
Fuente: Meijboom et al., 2009, p. 328.

14.



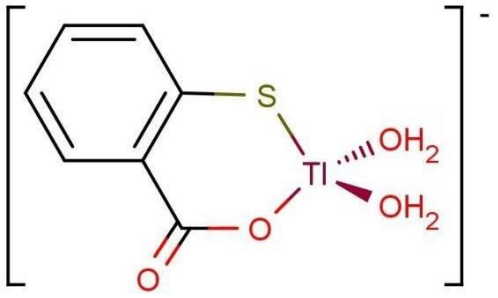
Fuente: Tidey et al., 2014, p. 192.

15.



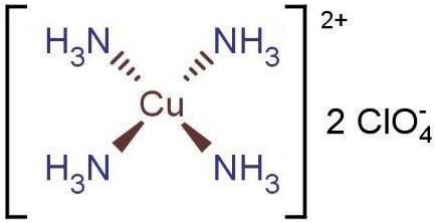
Fuente: Wehr-Candler y Henderson, 2016, p. 118

16.



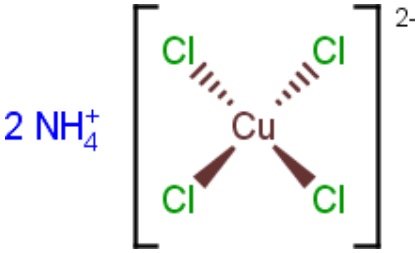
Fuente: Wehr-Candler y Henderson, 2016, p. 115.

17.



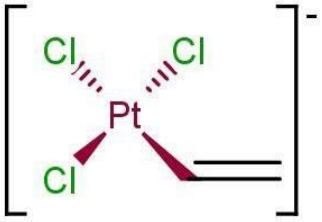
Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

18.



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 452.

19.



Fuente: House, 2013, p. 589.

C. Determine el valor de Δ_o y explique lo que se te pide.

1. Un trabajo experimental arrojó como resultado que el complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ y $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ presentan un máximo de absorción a 436.7 nm y 980.4 nm respectivamente. Obtenga el valor de Δ_o y explique las razones de la energía asociada al Δ_o y la diferencia en los valores del máximo de absorbancia.

2. El estudio de complejos de Ti (III) arrojó entre muchos otros resultados que el complejo $[TiF_6]^{3-}$ presenta un máximo de absorción a 492 nm, y el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ a 588 nm. Explique por qué la diferencia entre estos dos valores si se trata del mismo ion metálico.

3. Calcule el Δ_o en kJ/mol para las longitudes de onda de 560.2 nm y 806.5 nm y asócielas a los complejos $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y $[V(H_2O)_6]^{2+}$ respectivamente.

4. Para los complejos hexacoordinados de Fe(II) y Fe(III) con moléculas de H_2O se encontró en su espectro de absorción una longitud de máxima absorbancia en 1063 nm y 730 nm. Calcule el valor de 10 Dq en kJ/mol y asigne su valor al complejo correspondiente y explique la diferencia.

5. Dos complejos de V(VI), el $[VCl_6]^{2-}$ y el $[VCl_4]$, los cuales presentan un máximo de absorción a 1265 nm y 649 nm. Calcule el valor de 10 Dq en kJ/mol e indique a que complejo corresponde cada valor con base en la serie espectroquímica.

6. Calcule el valor de Δ_t para el complejo $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ si presenta una absorbancia máxima a 1694.9 nm. ¿Este valor será menor o mayor al valor del Δ_o para el complejo $[Co(NH_3)_6]^{2+}$?.

D. Resuelva los siguientes ejercicios de propiedades magnéticas.

7. Una substancia contenida en el tubo de una balanza de Göuy para el cual A=3.2x10^{-4} m^2 necesita una masa de 235 mg colocada en el platillo opuesto de la balanza para restituir el tubo a su posición original después de haber sido sometido a una densidad de flujo magnético de 2 teslas. Calcule el valor de la susceptibilidad magnética (*X*) para esta substancia.

8. A una temperatura de 298 K, el valor observado de μ_{ef} para el complejo $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$ en 4.85 μ_B. Confirme, usando la fórmula de contribución de solo espín, que el complejo es de alto espín (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 701).

9. A 300 K, el valor observado de μ_{ef} para el compuesto $[V(NH_3)_6]Cl_2$ es 3.9 μ_B. Confirmar, mediante la fórmula de contribución de un solo espín, que esto corresponde a lo que se espera para un complejo d^3 octaédrico (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 701).

10. Para el Er^{3+} en el estado fundamental L=6, S=3/2 y J=7.5. Use las ecuaciones (9) y (10) para calcular μ_{ef}.

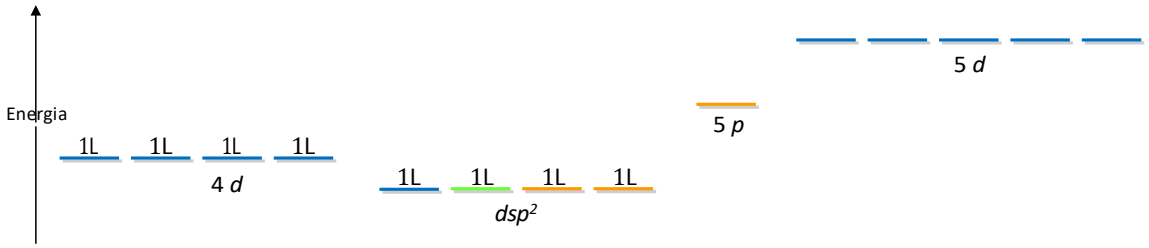
11. Para el Yb^{3+} el termino de estado fundamental $^2F_{7\,½}$ (esto es, L=3, S=0.5, J=7/2). Calcule μ_{ef} usando las ecuaciones (9) y (10).

12. El momento magnético observado para $K_3[TiF_6]$ es 1.70μ_B. Calcular μ_{ef} usando la fórmula de contribución de solo espín (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 713).

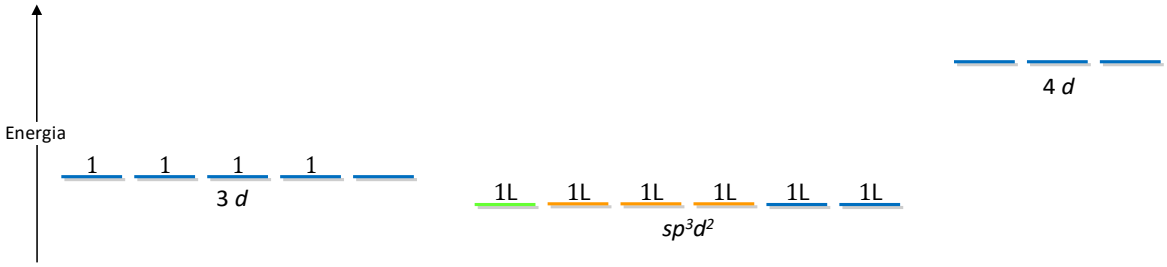
6.3.8. Solución a los ejercicios propuestos

A. Solución de ejercicios de construcción de orbitales de complejos de acuerdo con la teoría de unión valencia.

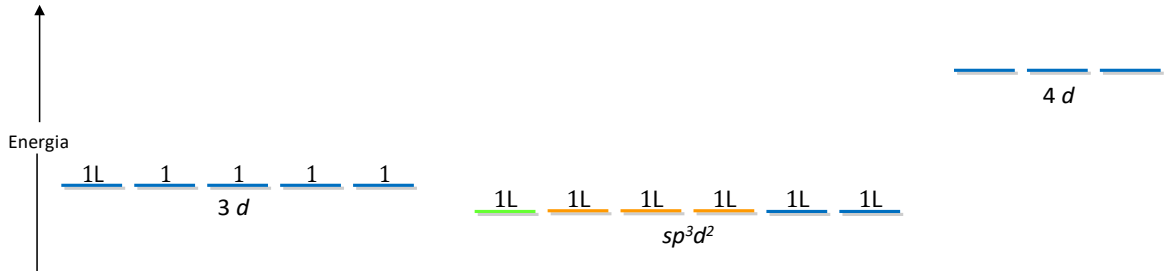
1. Geometría cuadrada



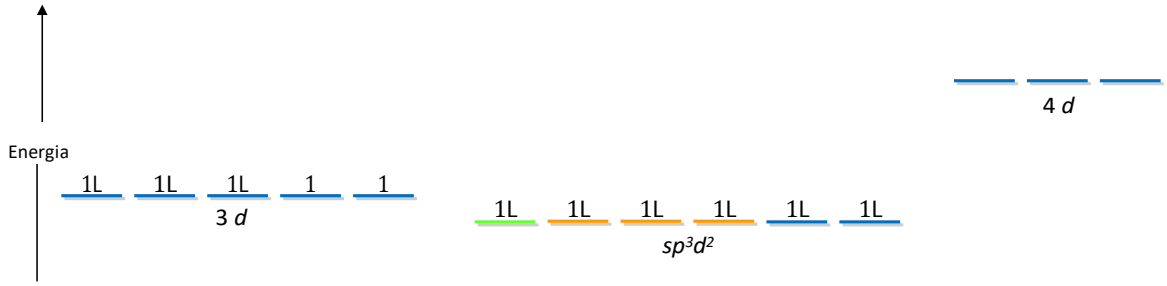
2. Geometría octaédrica



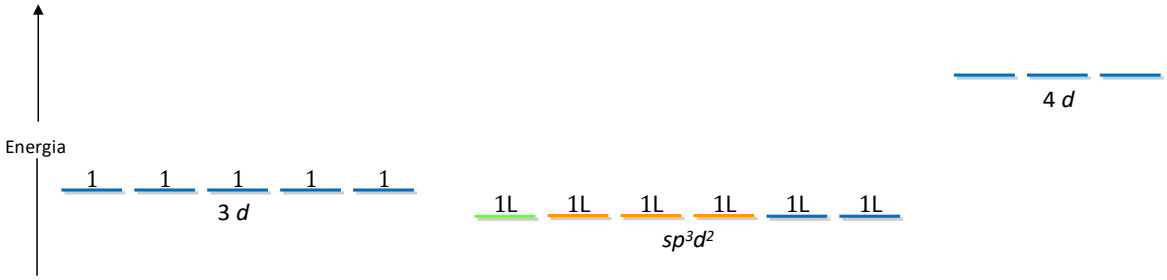
3. Geometría octaédrica



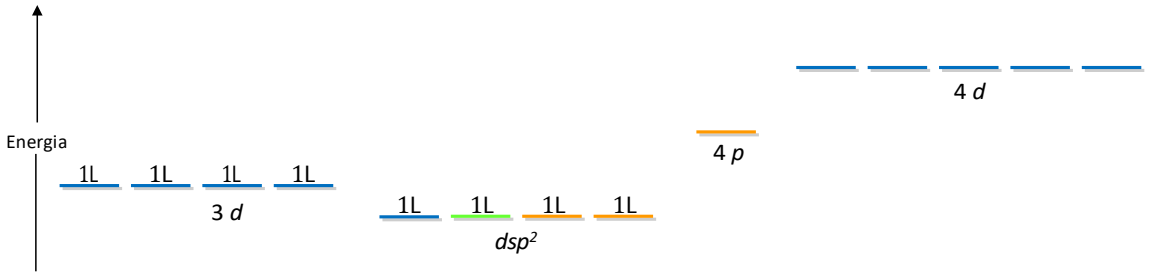
4. Geometría octaédrica



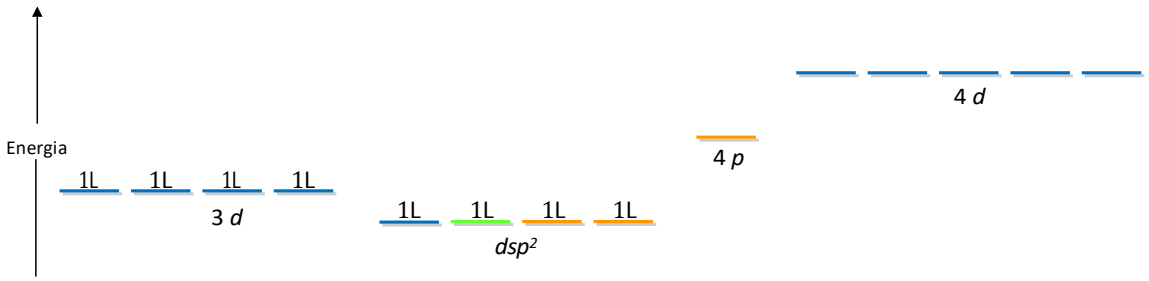
5. Geometría octaédrica



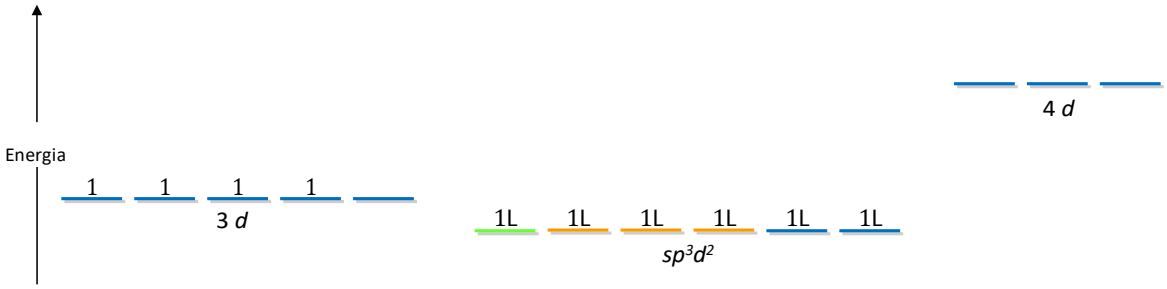
6. Geometría cuadrada



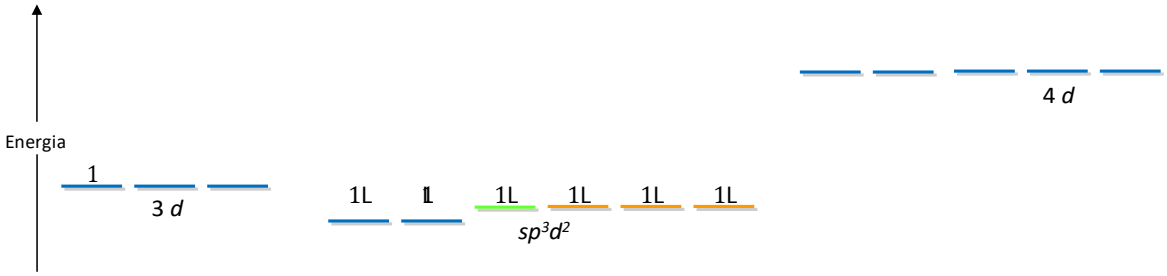
7. Geometría cuadrada



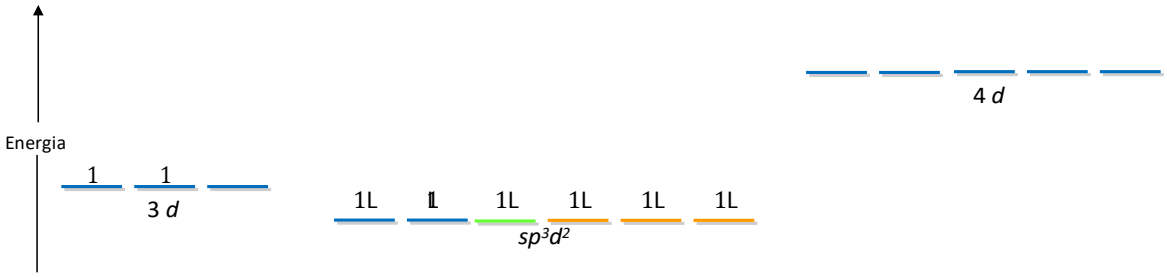
8. Geometría octaédrica



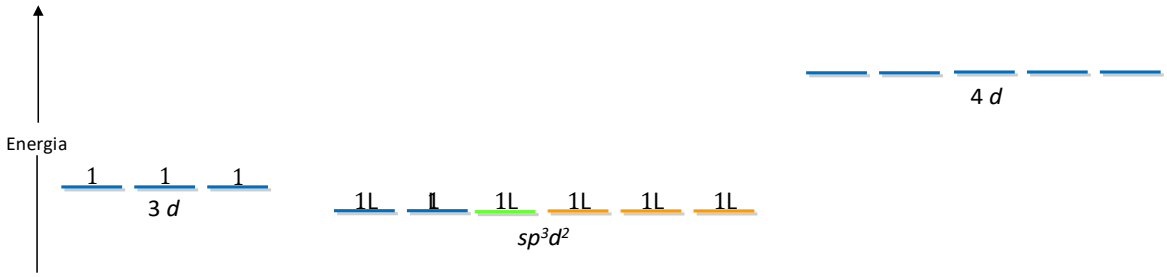
9. Geometría octaédrica



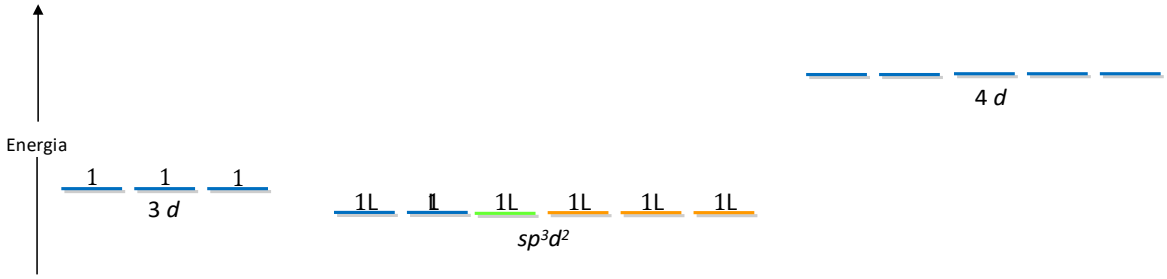
10. Geometría octaédrica



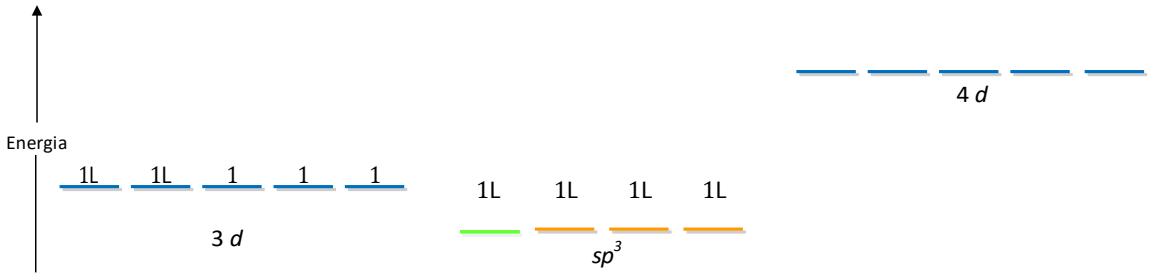
11. Geometría octaédrica



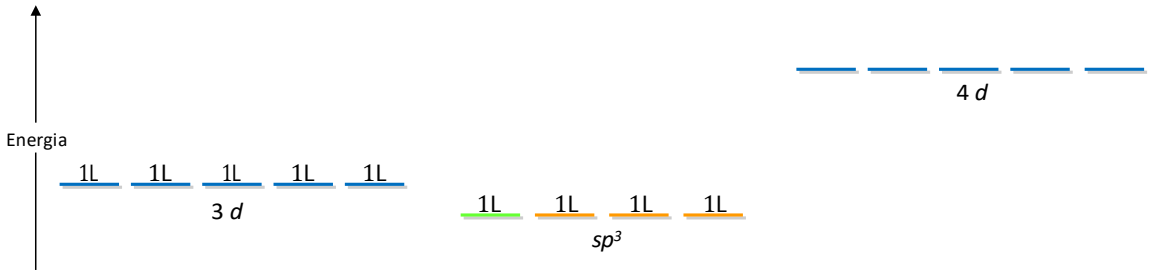
12. Geometría octaédrica



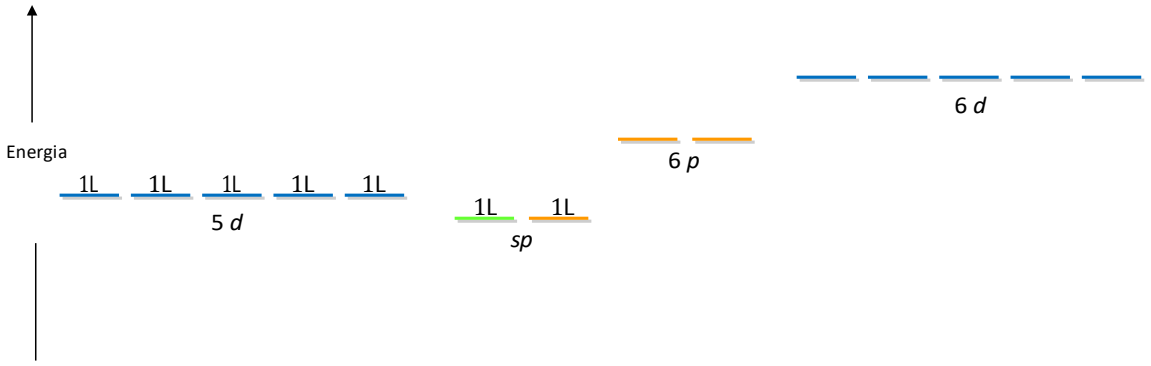
13. Geometría tetraédrica



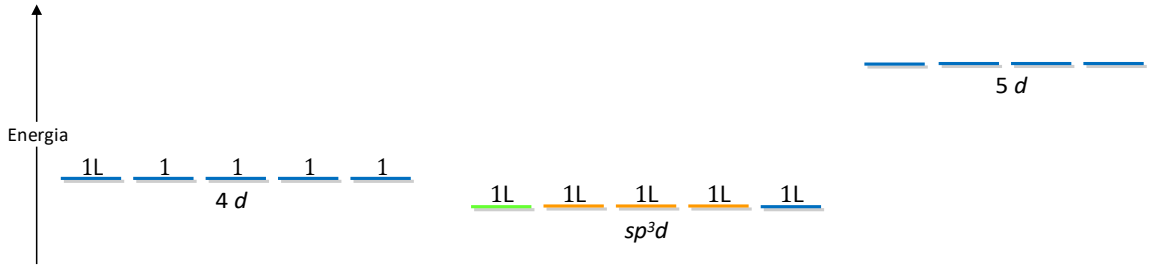
14. Geometría tetraédrica



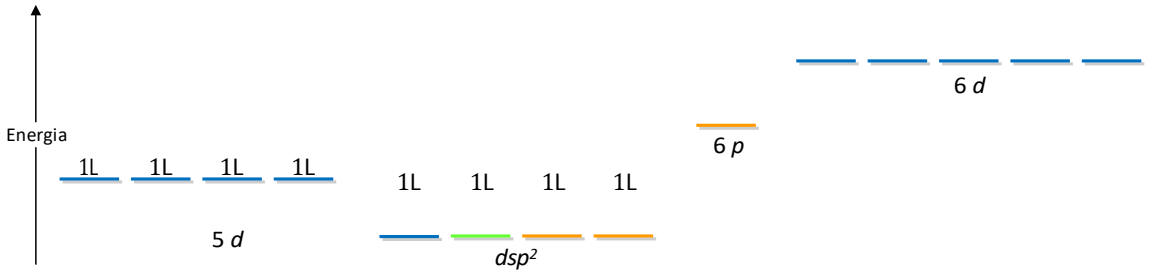
15. Geometría lineal



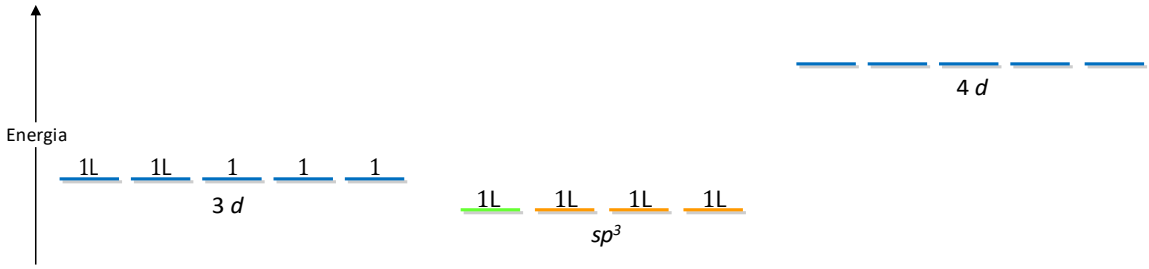
16. Geometría bipiramidal trigonal



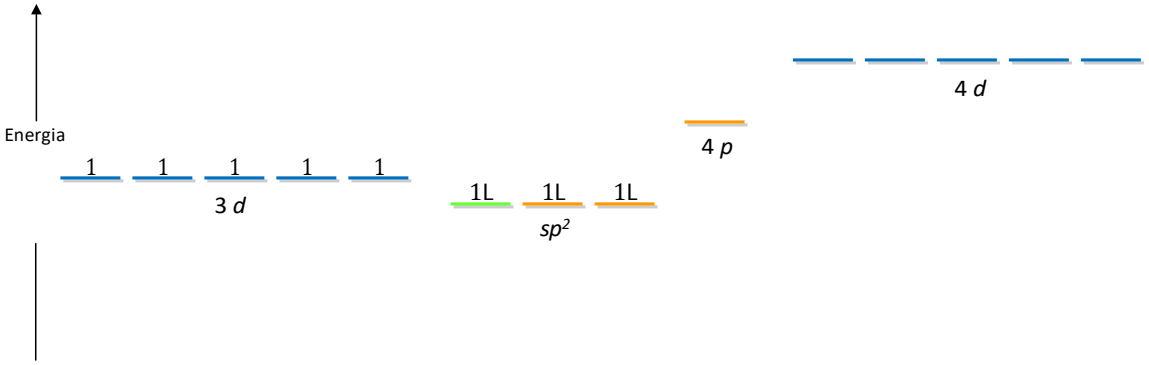
17. Geometría cuadrada



18. Geometría tetraédrica

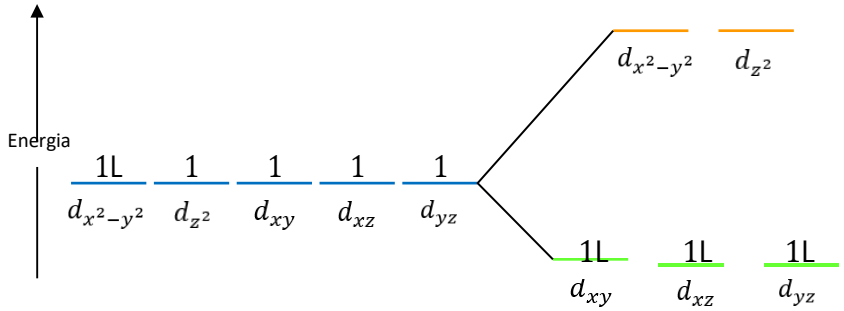


19. Geometría trigonal

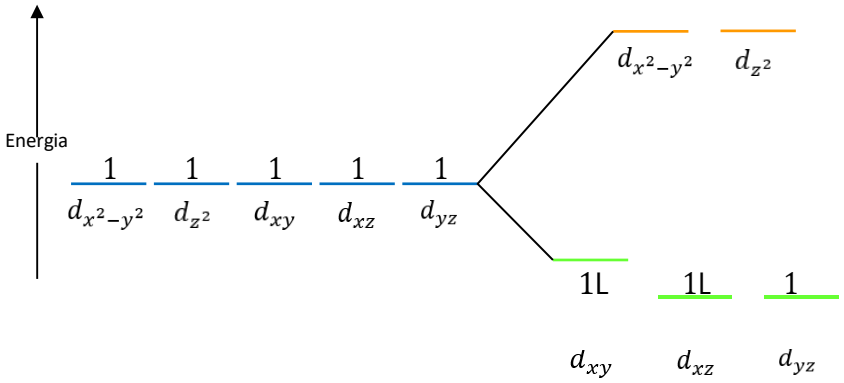


B. Solución de ejercicios de construcción de orbitales de complejos de acuerdo con la teoría de campo cristalino.

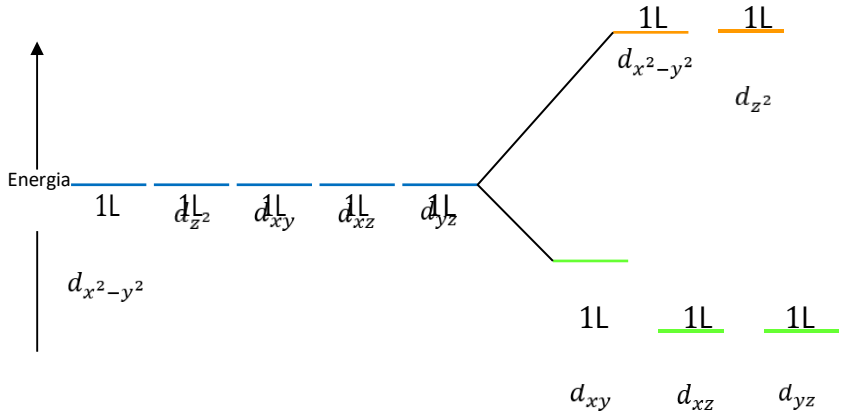
1. Diamagnético



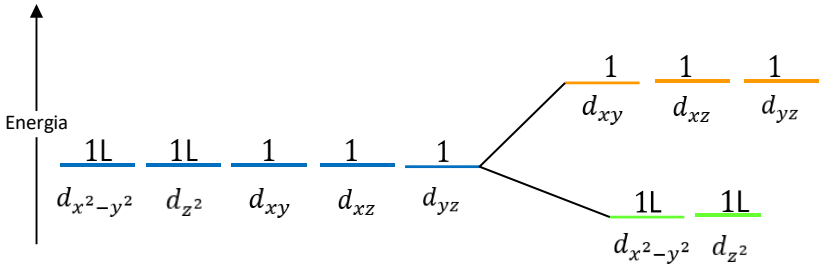
2. Paramagnético



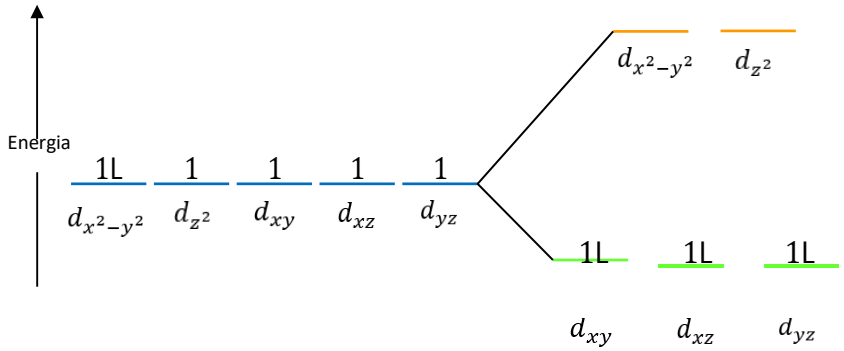
3. Diamagnético



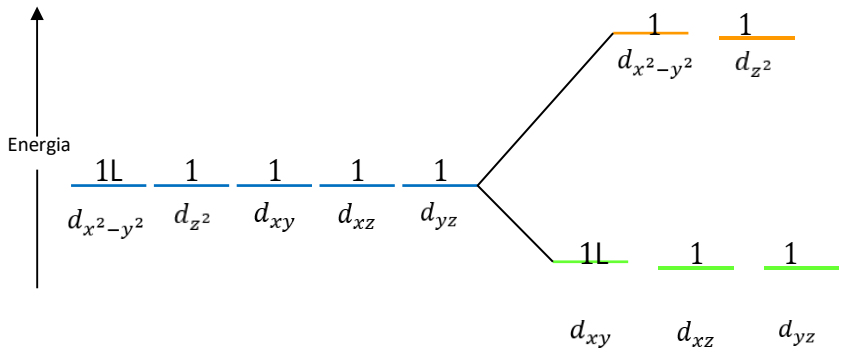
4. Paramagnético



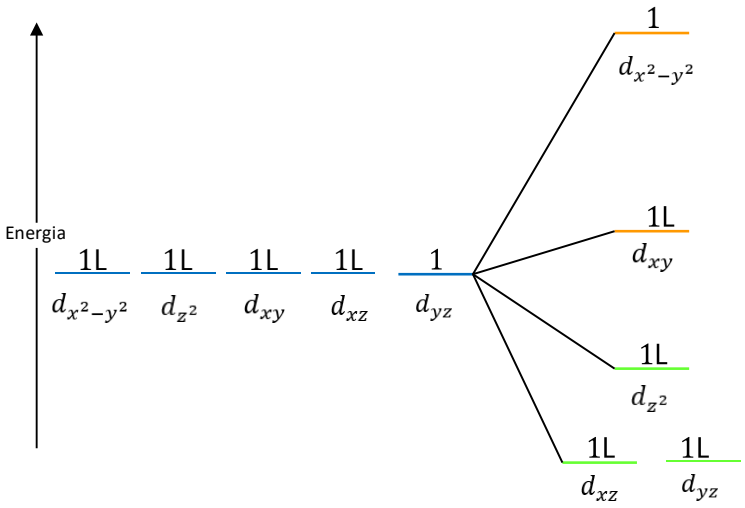
5. Diamagnético



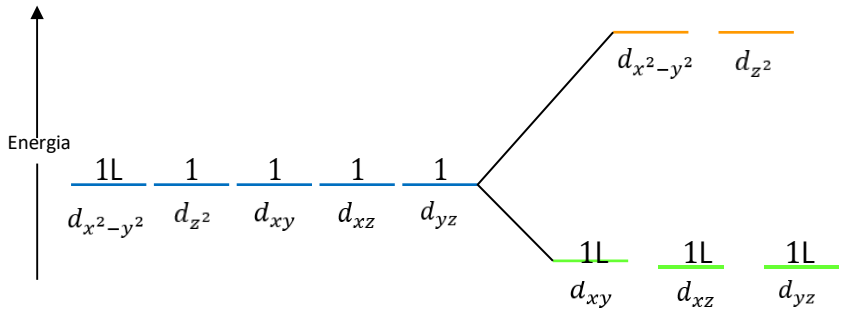
6. Paramagnético



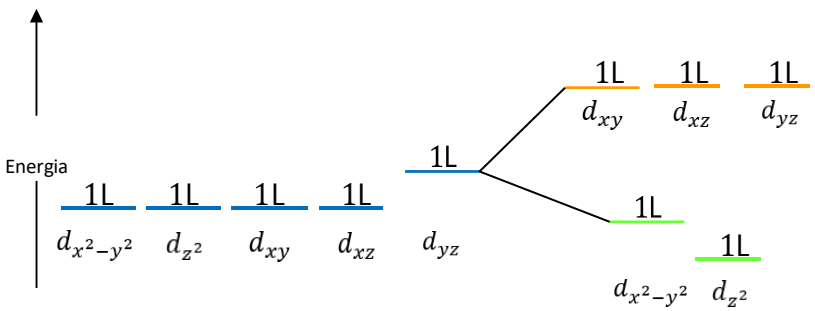
7. Paramagnético



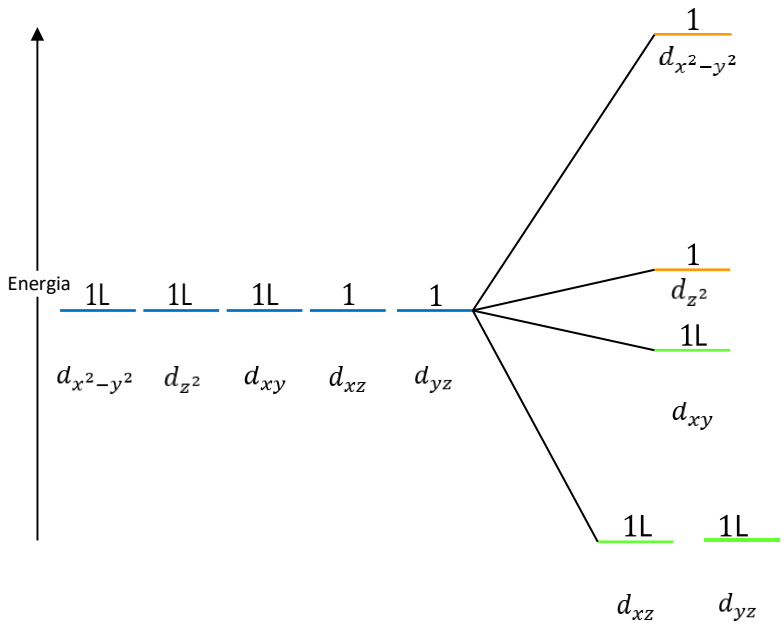
8. Diamagnético



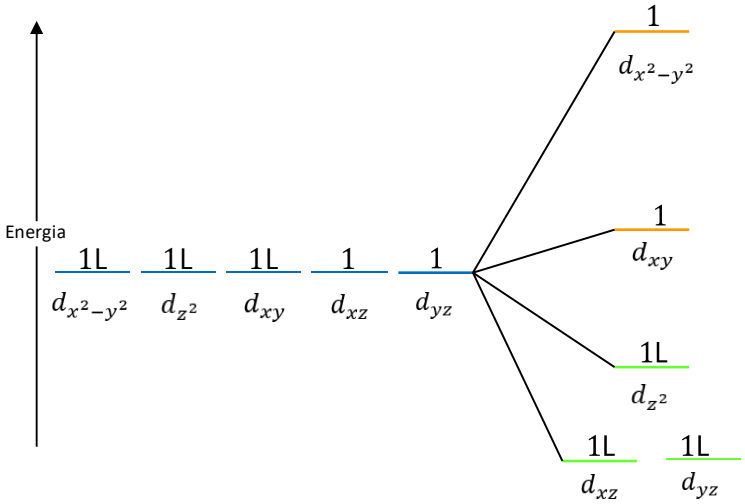
9. Diamagnético



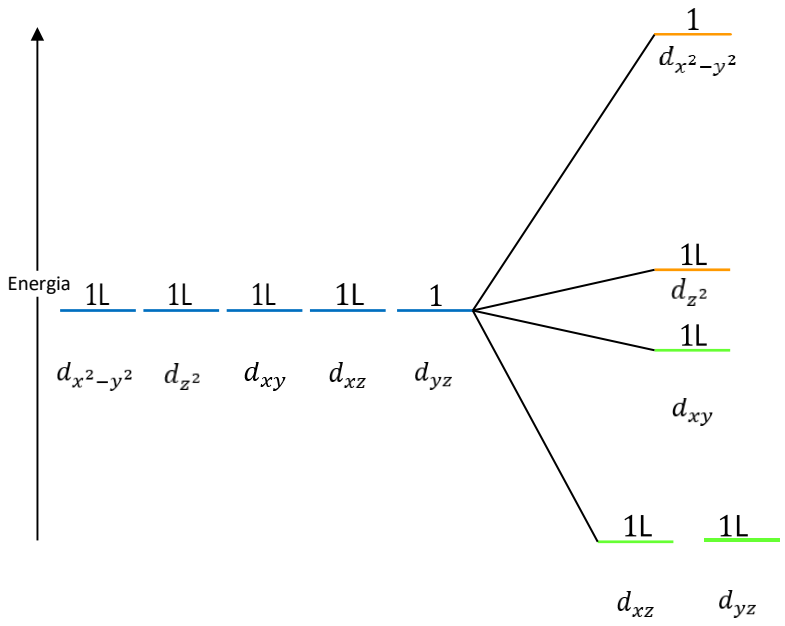
10. Paramagnético



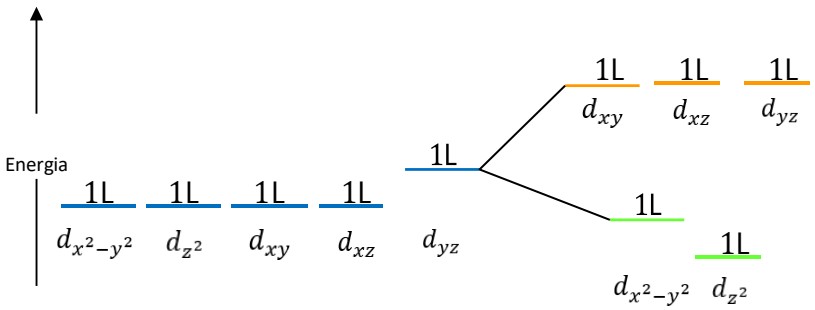
11. Paramagnético



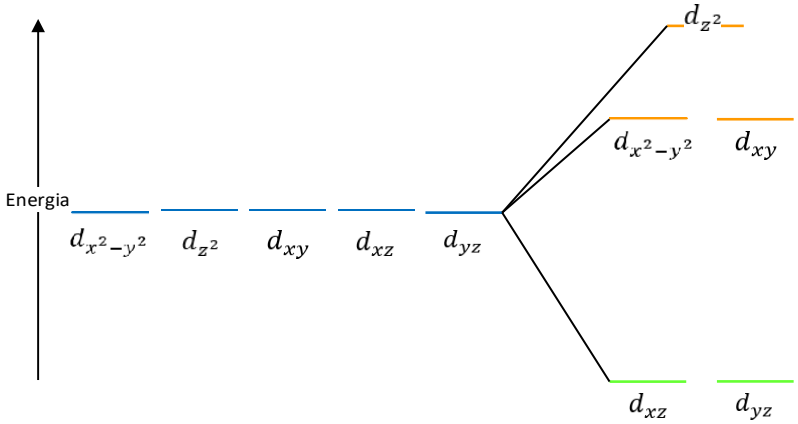
12. Paramagnético



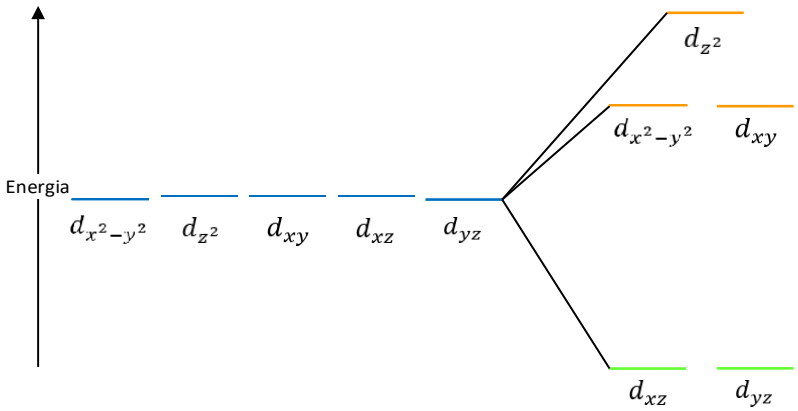
13. Diamagnético



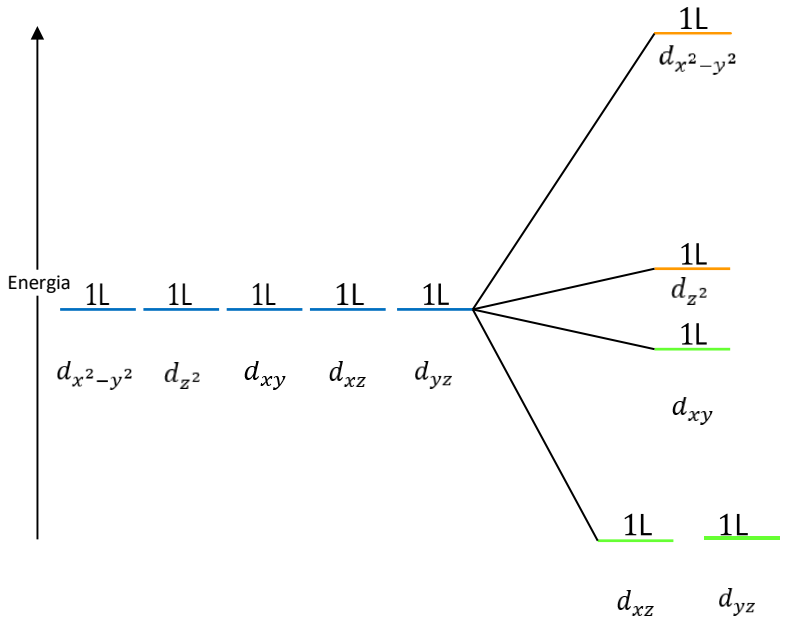
14. Diamagnético



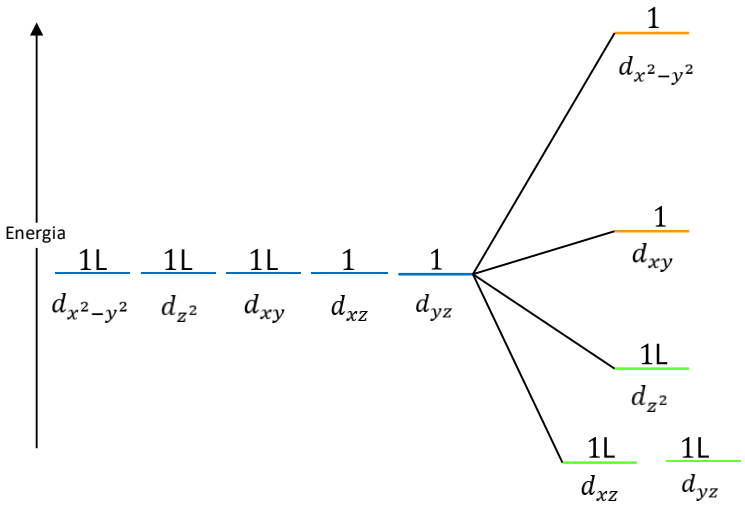
15. Diamagnético



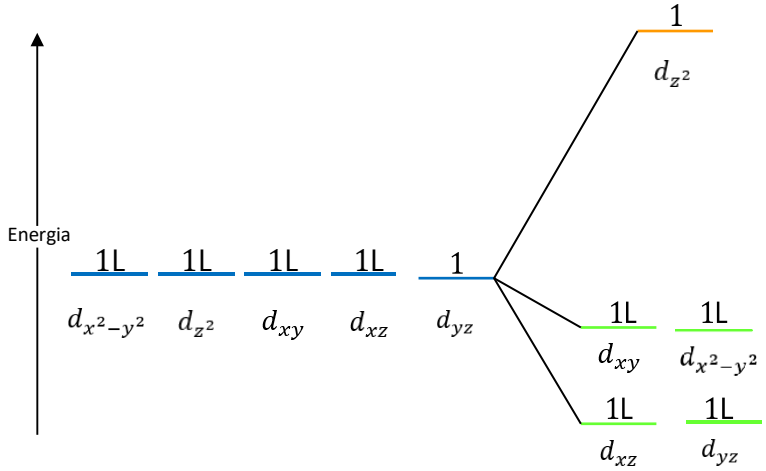
16. Diamagnético



17. Paramagnético

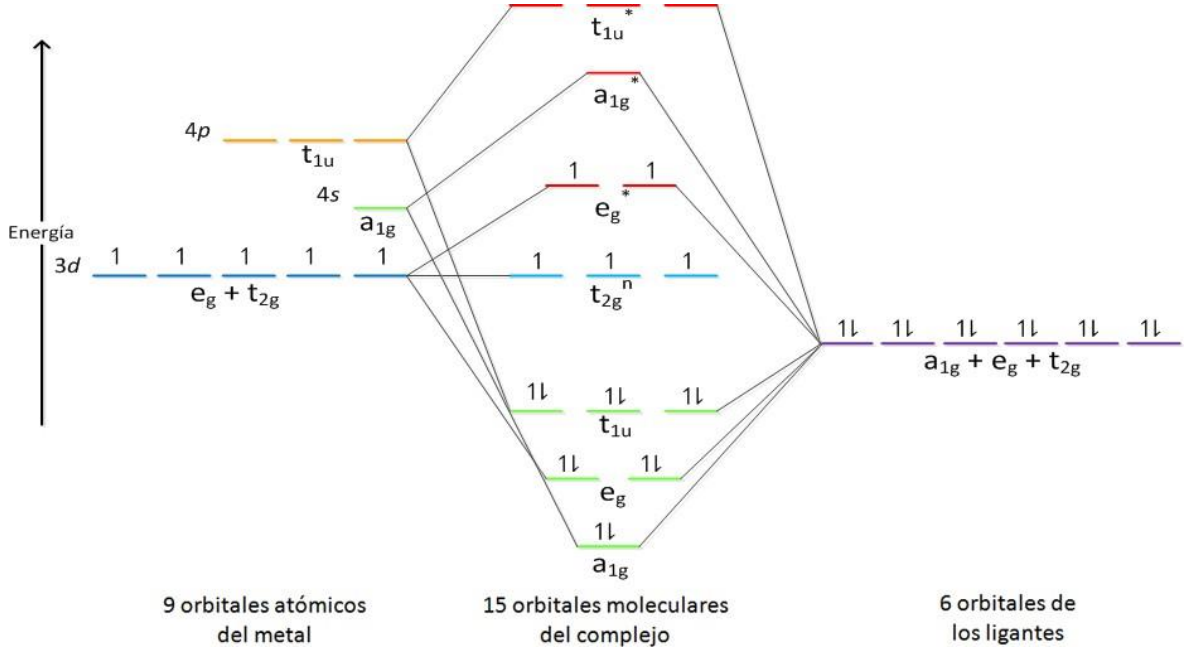


18. Paramagnético

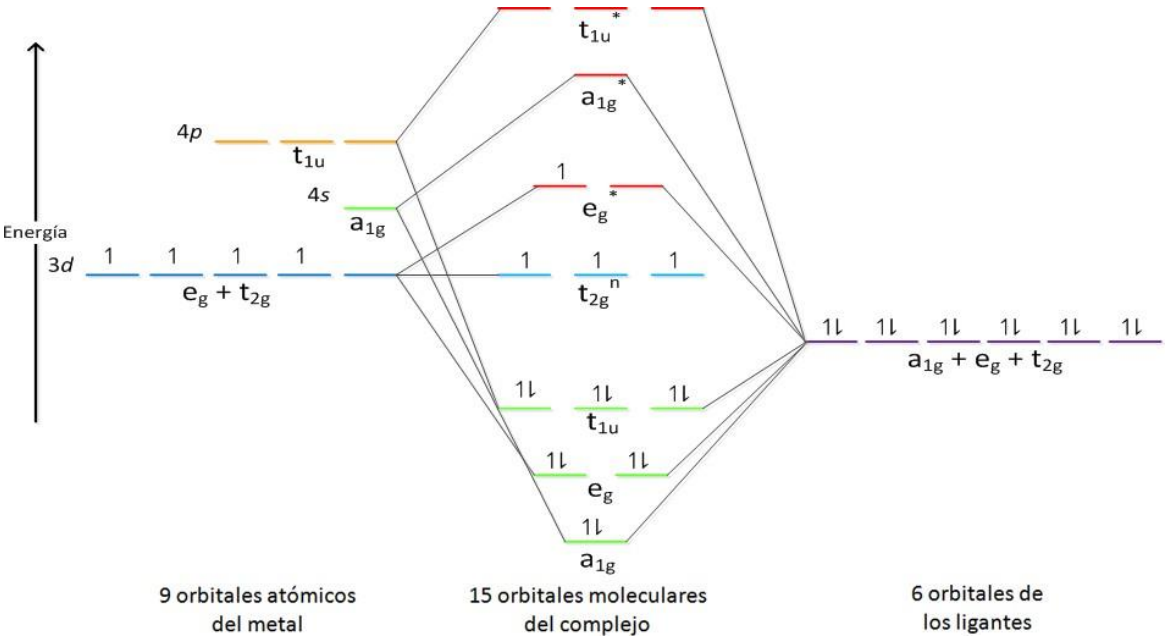


C. Solución de ejercicios de construcción de orbitales de complejos de acuerdo con la teoría de orbital molecular.

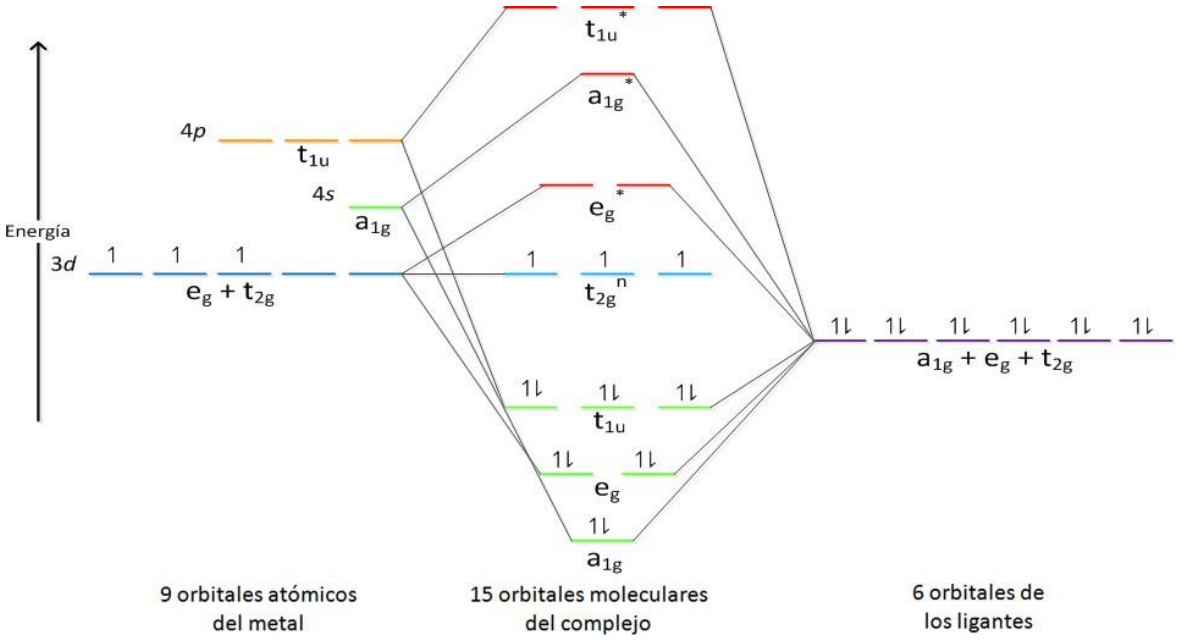
1. Paramagnético



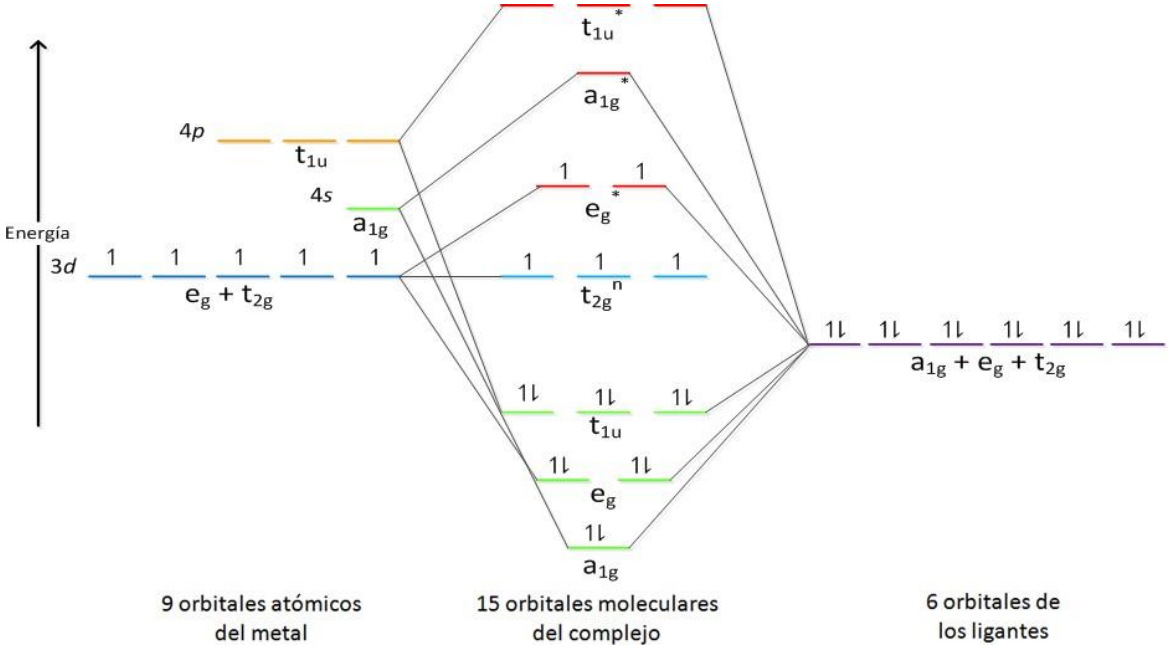
2. Paramagnético



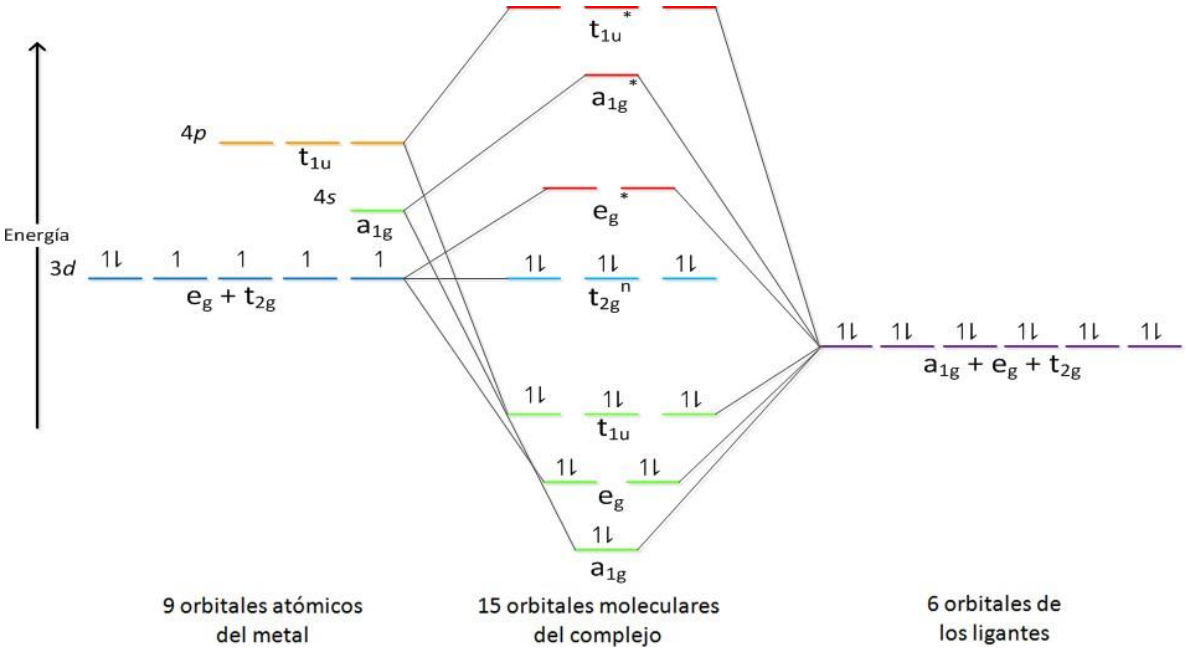
3. Paramagnético



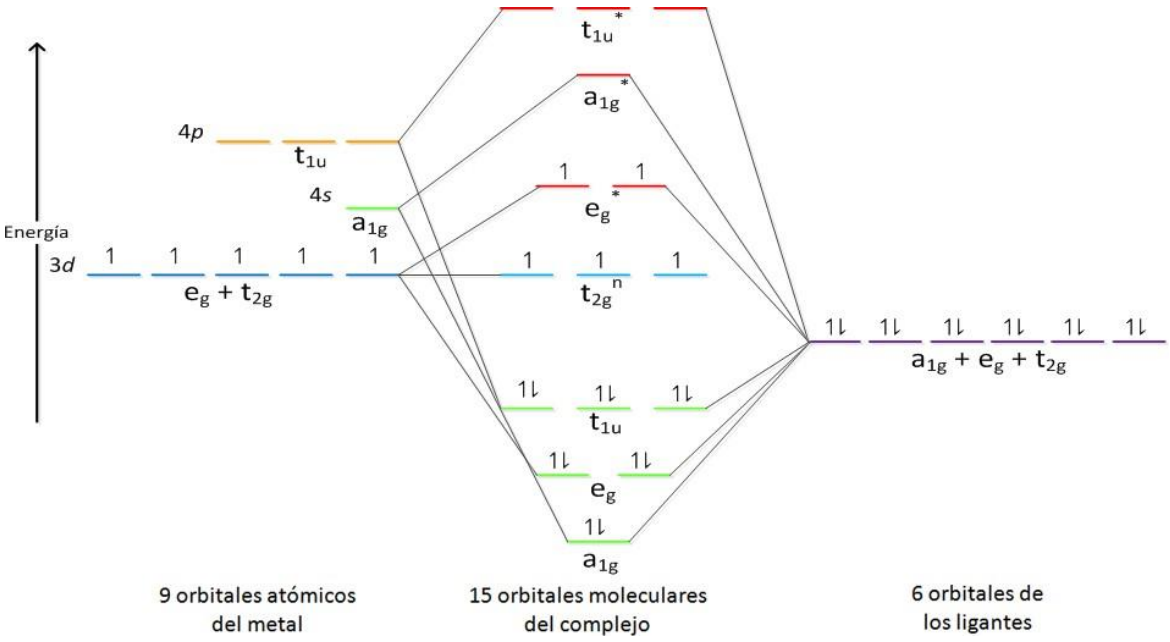
4. Paramagnético



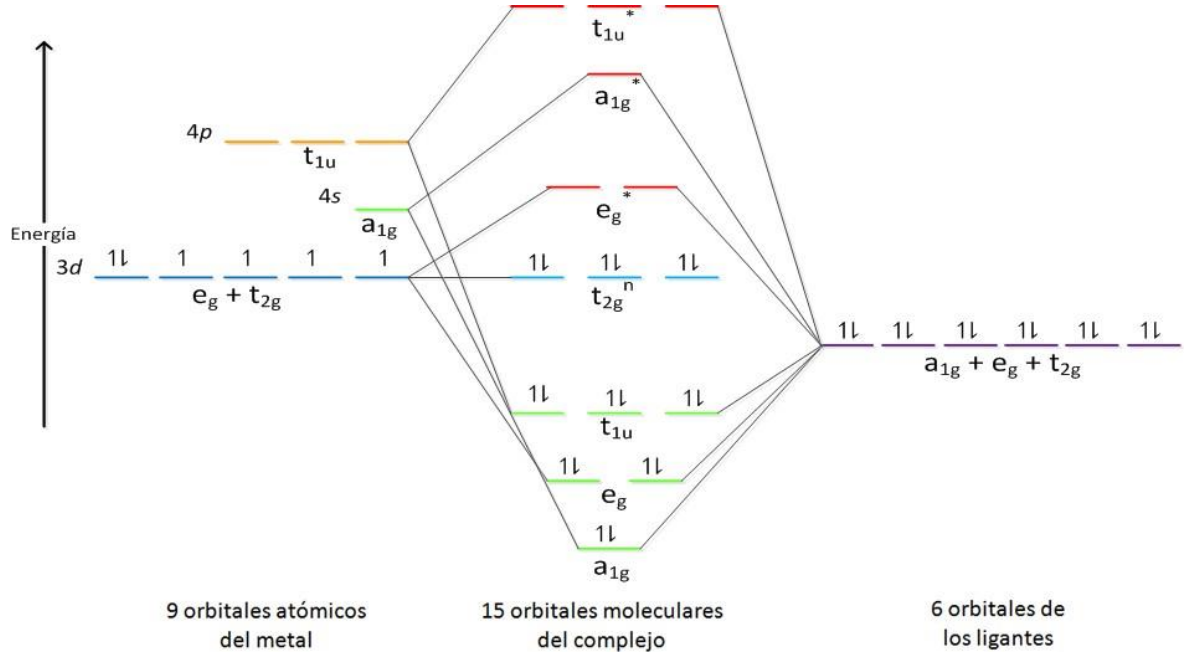
5. Diamagnético



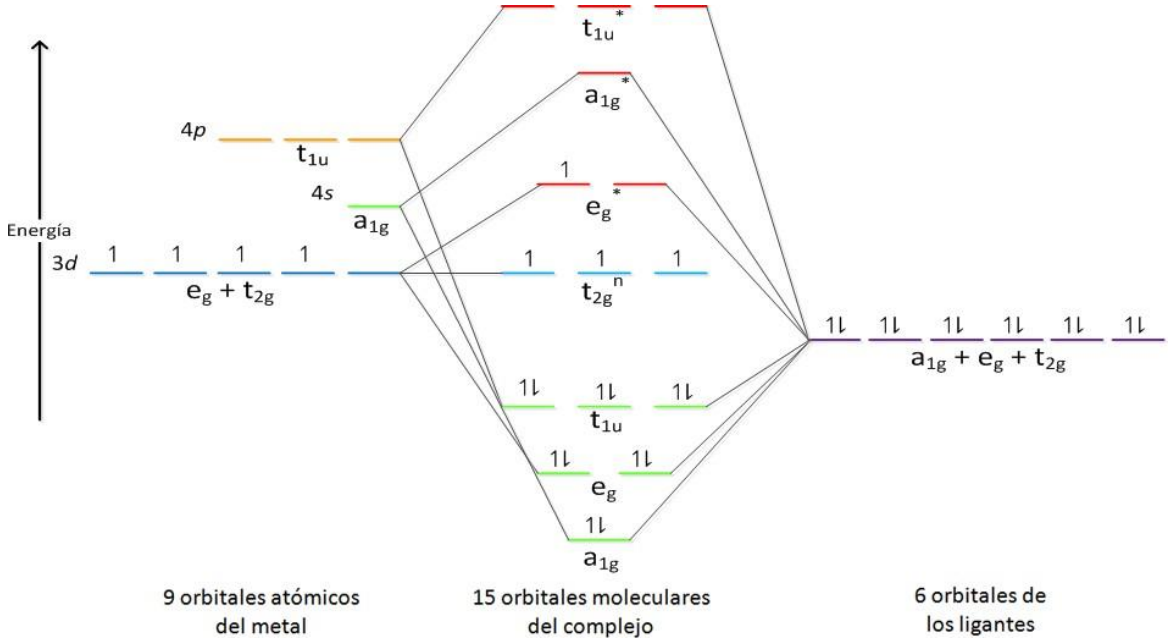
6. Paramagnético



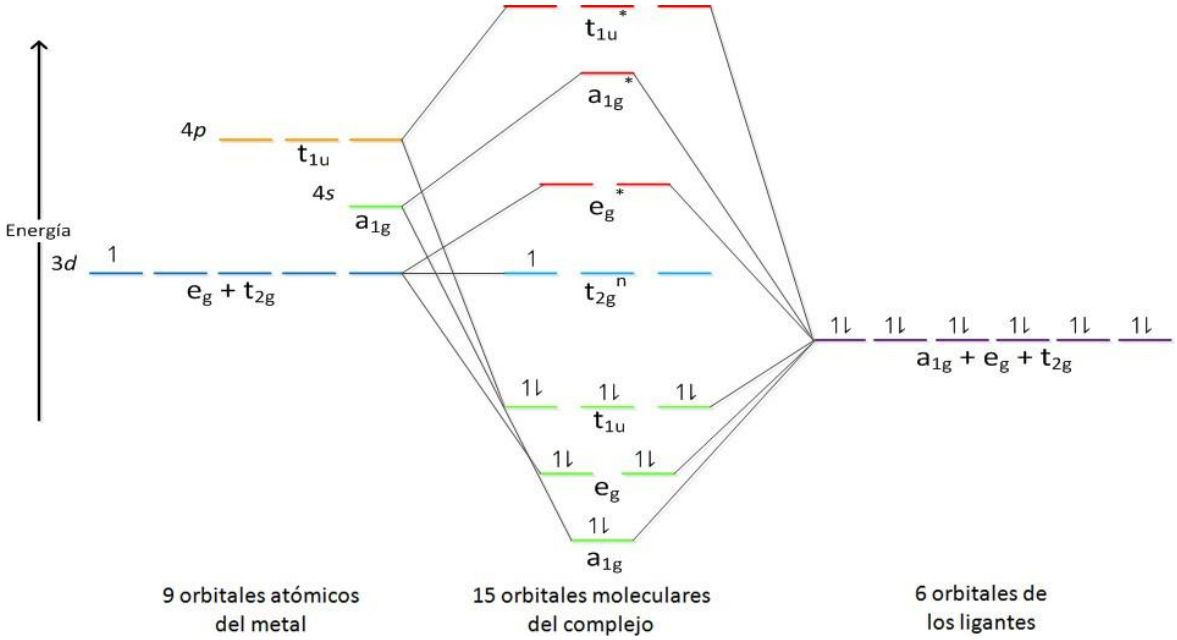
7. Diamagnético



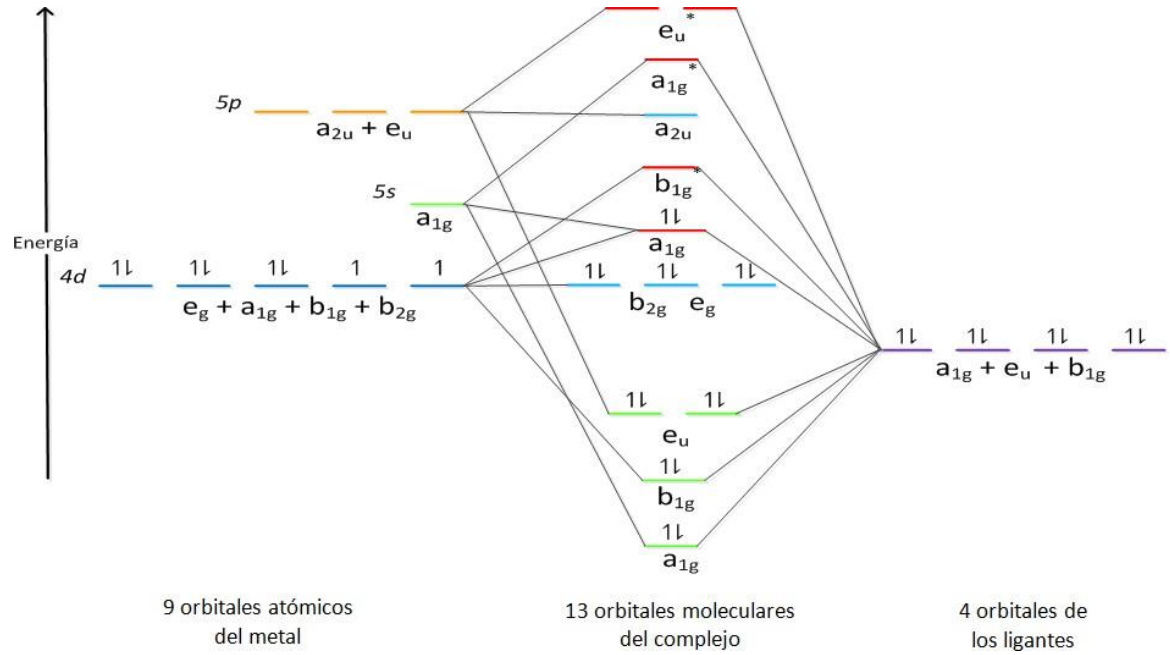
8. Paramagnético



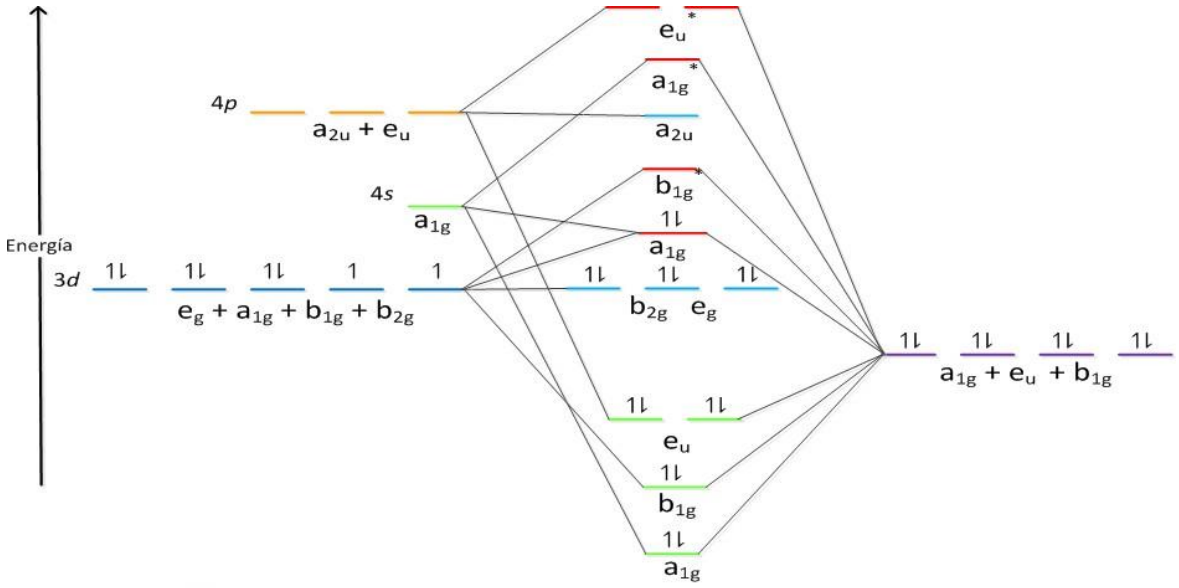
9. Paramagnético



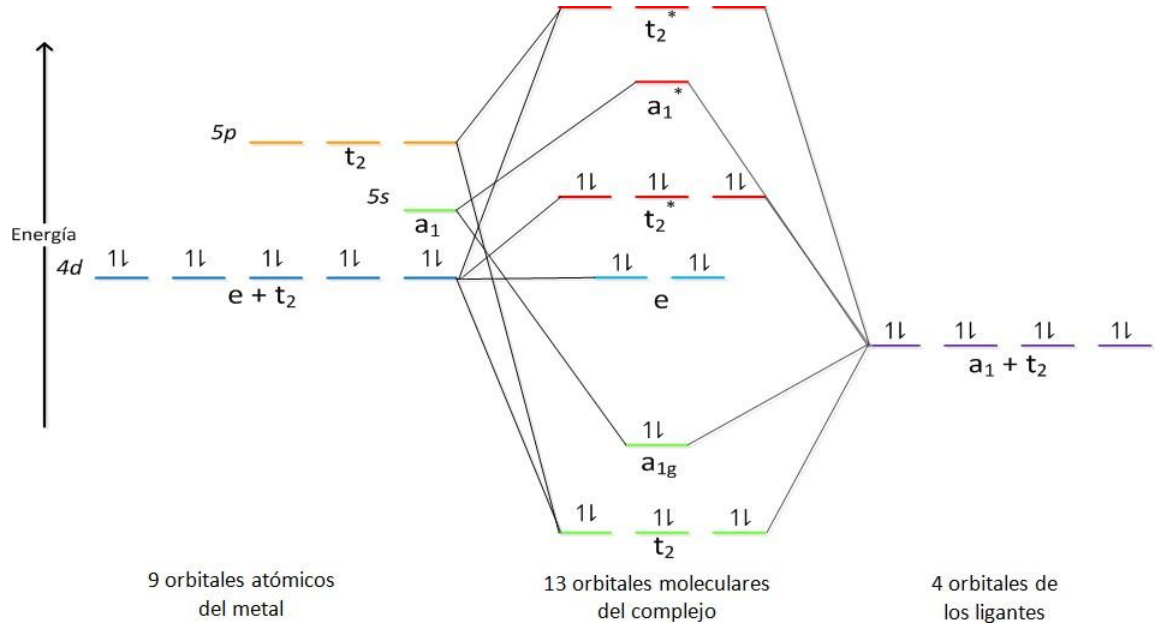
10. Diamagnético



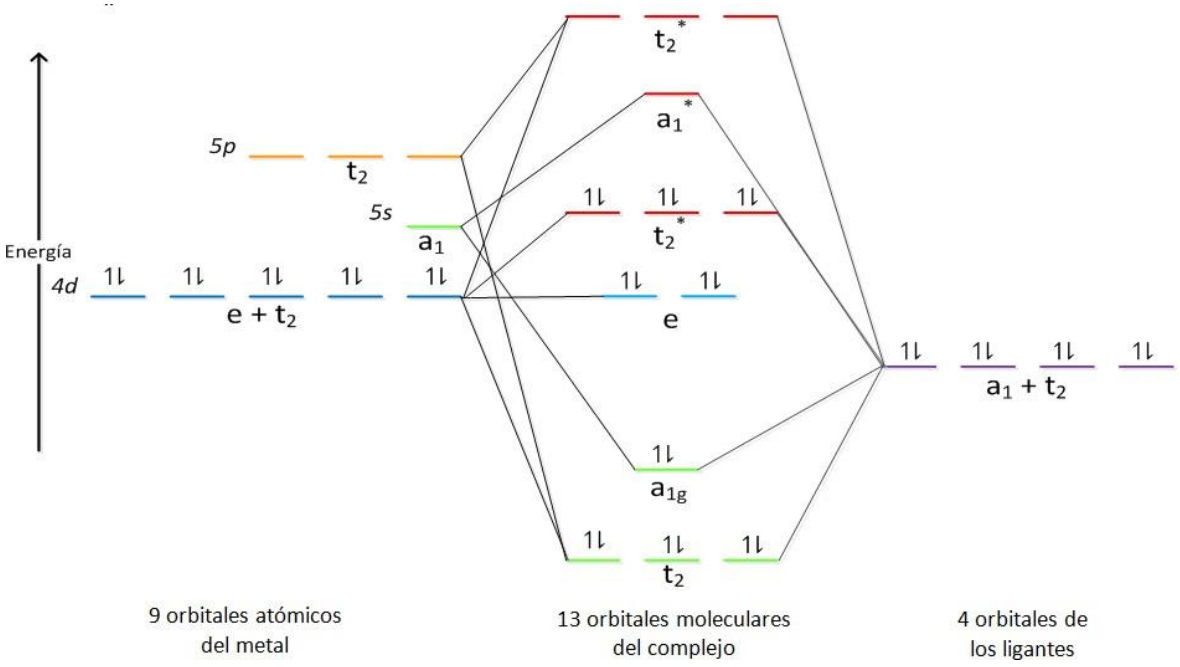
11. Diamagnético



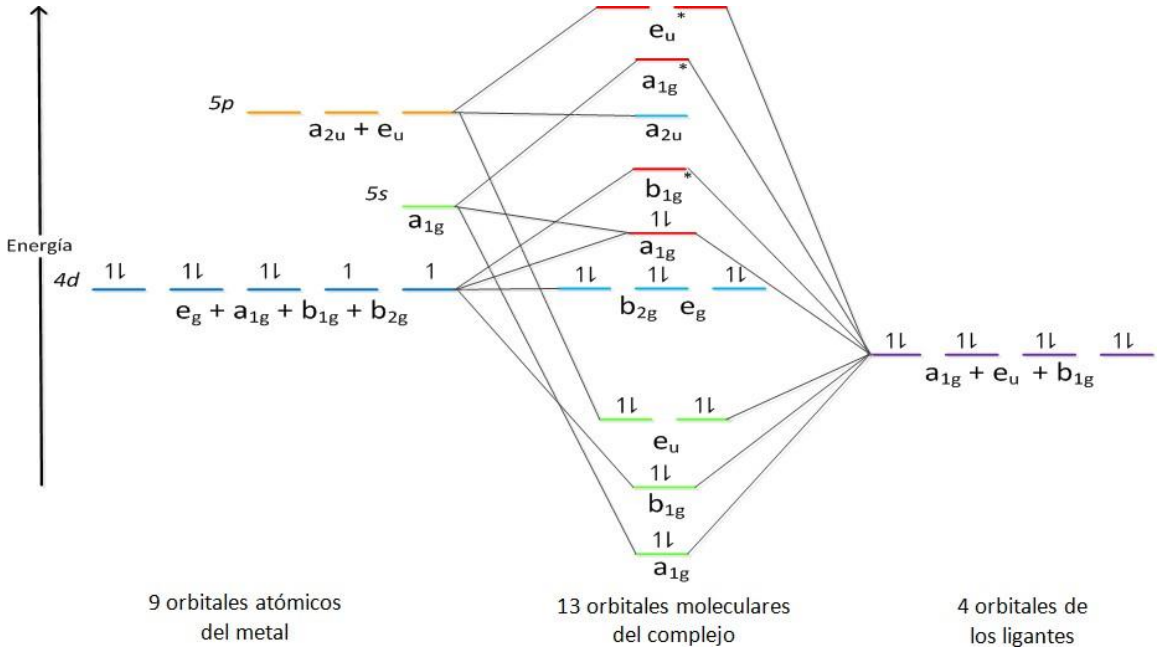
12. Diamagnético



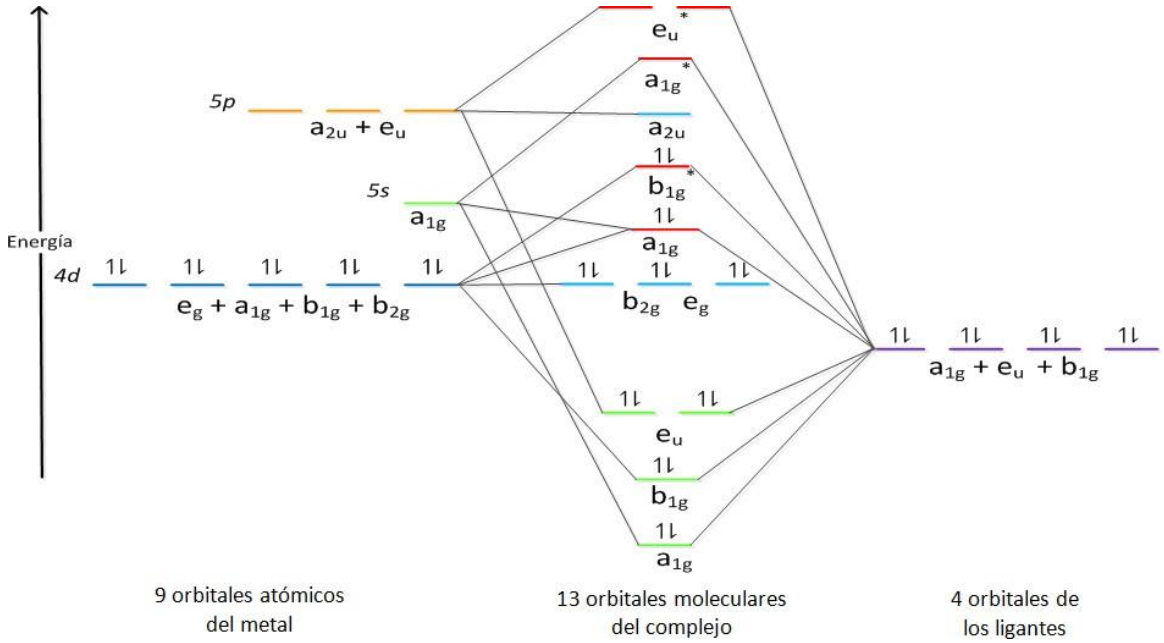
13. Diamagnético



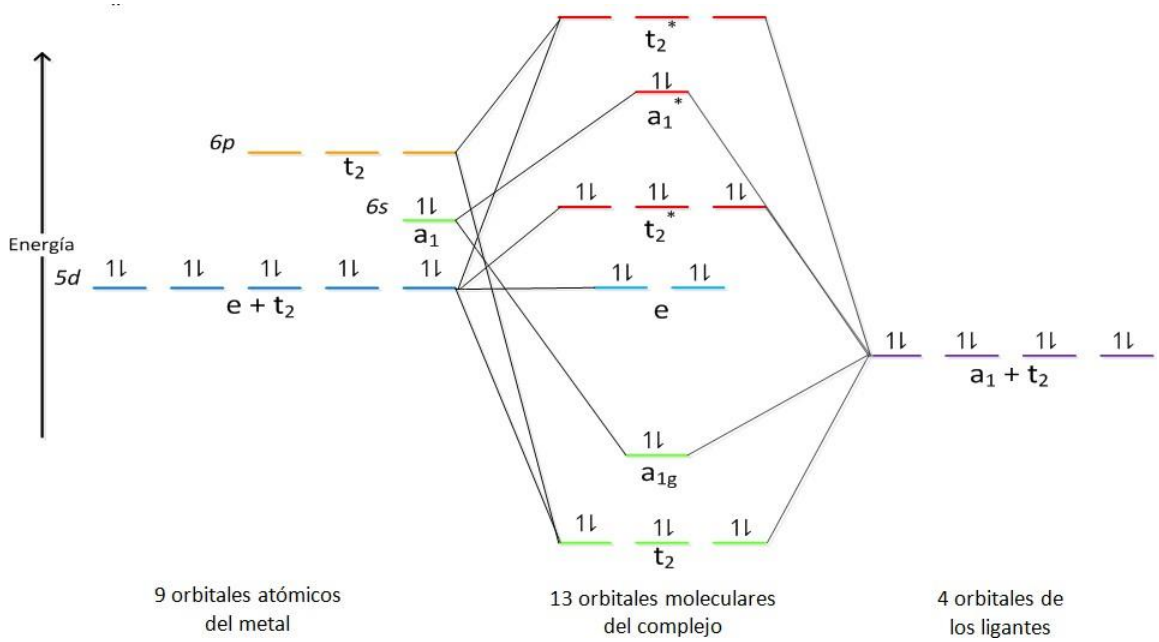
14. Diamagnético



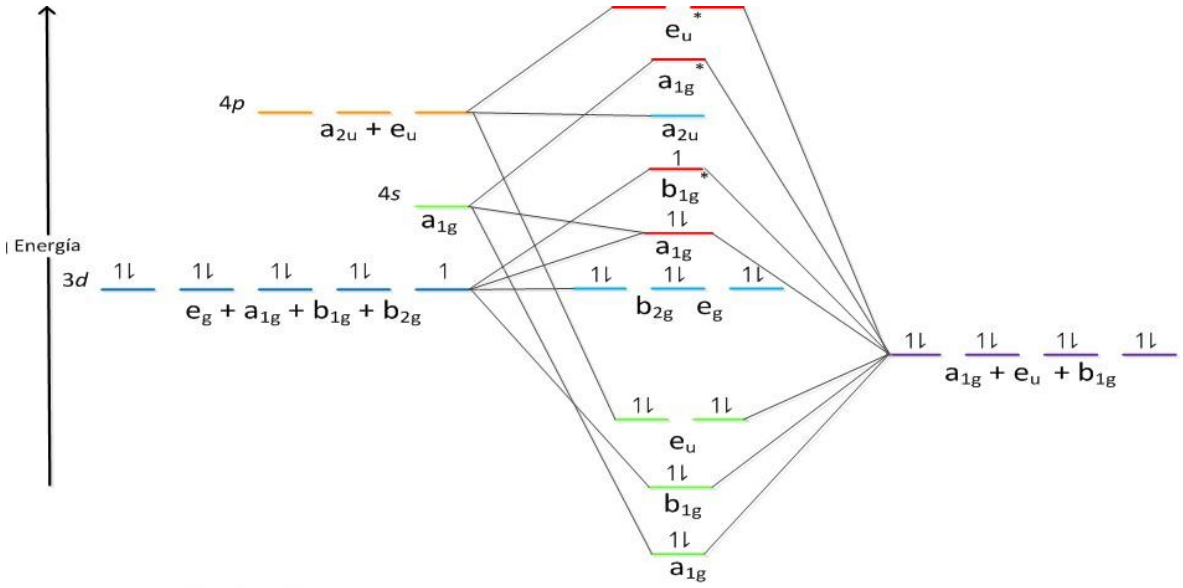
15. Diamagnético



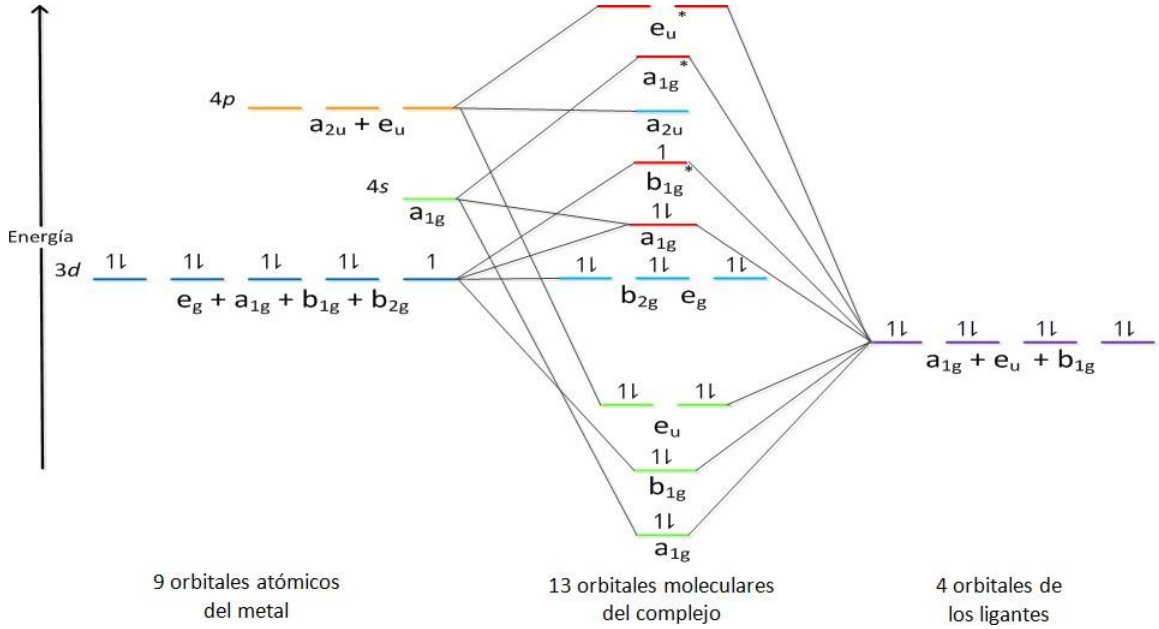
16. Diamagnético



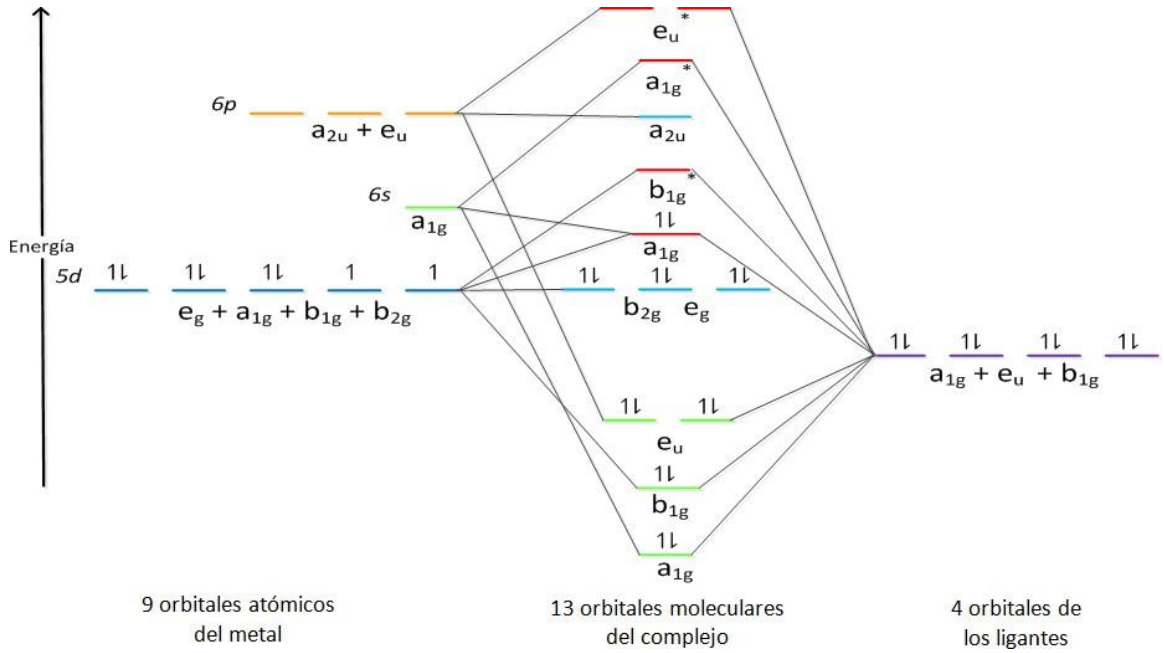
17. Paramagnético



18. Paramagnético



19. Diamagnético



D. Solución de los ejercicios sobre cálculo de 10 Dq.

1.

- $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

$$10Dq = 273.61\,\frac{kJ}{mol}$$

- $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

$$10Dq = 121.87\,\frac{kJ}{mol}$$

Dado que se trata del mismo ligante en ambos complejos, la diferencia se debe al estado de oxidación de los átomos metálicos, ya que a mayor estado de oxidación mayor será la separación del Δ_o, lo cual concuerda con los valores obtenidos.

2.

- $[TiF_6]^{3-}$

$$10Dq = 242.56\,\frac{kJ}{mol}$$

- $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

$$10Dq = 203.12\frac{kJ}{mol}$$

Dado que el ligante acuo se encuentra en una posición más a campo fuerte respecto al fluoruro en la serie espectroquímica, por lo cual debe de producir una mayor separación del Δ_o y por lo tanto una mayor energía debido a la transición de e^- en comparación con el complejo de Ti-F, por lo tanto, estos resultados son incorrectos.

3.

- 560.2 nm

$$10Dq = 213.3\,\frac{kJ}{mol}$$

- 806.5 nm

$$10Dq = 148.15\,\frac{kJ}{mol}$$

Dado que en ambos complejos se trata del mismo ligante, pero la diferencia se encuentra en el estado de oxidación del V, es este factor el que repercute en la

diferencia de longitudes de onda, por lo que la mayor energía que es de 213.3 kJ/mol corresponde al complejo $[V(H_2O)_6]^{3+}$, ya que debido a que posee un mayor estado de oxidación, esto aumentará la separación en el Δ_o. Con lo que la energía de 148.15 kJ/mol corresponde al complejo $[V(H_2O)_6]^{2+}$.

4.

- 9400 cm^{-1}

$$10Dq = 112.32\,\frac{kJ}{mol}$$

- 13700 cm^{-1}

$$10Dq = 163.7\,\frac{kJ}{mol}$$

Debido a que un mayor estado de oxidación en el metal provoca un aumento en el Δ_{oct}, por lo tanto, el valor de 112.32 kJ/mol corresponde al complejo $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ y el valor de 163.7 kJ/mol corresponde al complejo $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

5.

- 7900 cm^{-1}

$$10Dq = 94.39\,\frac{kJ}{mol}$$

- 15400 cm^{-1}

$$10Dq = 184.01\frac{kJ}{mol}$$

Debido a que el Δ_t es siempre menor al Δ_o, el valor de 94.48 kJ/mol corresponde al complejo $[VCl_4]$ y el valor de 184.17 kJ/mol al complejo $[VCl_6]^{2-}$.

6.

- $[Co(NH_3)_4]^{2+}$

$$\Delta_{tet} = 70.5\,\frac{kJ}{mol}$$

El valor que se esperaría para el complejo $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ sería mayor, pues el Δ_t es aproximadamente 4/9 el valor de Δ_o.

E. Solución de los ejercicios de propiedades magnéticas.

1. Primero calculamos la fuerza que actúa sobre la muestra (F) a partir de la densidad de flujo producida por el campo magnético, multiplicada por la aceleración estándar debida a la gravedad (*g*):

$$F = (2.35x10^{-4}kg)(9.81ms^{-2}) = 2.305x10^{-3}kg\ m\ s^{-2} = 2.305x10^{-3}N$$

Usando este valor, junto con los valores de A=3.2x10^{-4} m^2 y B=2T=2 kg s^{-2} A^{-1} en la ecuación de susceptibilidad magnética:

$$X = \frac{2F\mu_0}{AB_0^2} = \frac{2(2.305x10^{-3}N)[(4\pi)(10^{-7}Kg\ m\ s^{-2}A^{-1})}{(3.2x10^{-4}m^2)(2\ kg\ s^{-2}A^{-1})^2}$$

$$X = 4.53x10^{-6}\ \frac{kg\ m\ s^{-2} * kg\ m\ s^{-2}\ A^{-2}}{m^2\ kg^2\ s^{-4}\ A^{-2}} = 4.53x10^{-6}$$

El valor calculado de susceptibilidad magnética para la muestra es de 4.53x10^{-6}.

2. El estado de oxidación del átomo de Cr es 2+, que corresponde a una configuración d^4. Para una geometría octaédrica el acomodo de alto espín posee 4 electrones desapareados, mientras que el acomodo de bajo espín posee 2 electrones desapareados. Por lo tanto:

Alto espín

$$\mu_{ef}(contribucion\ solo\ espin) = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{4(4+2)} = 4.9\ \mu_B$$

Bajo espín

$$\mu_{ef}(contribucion\ solo\ espin) = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2(2+2)} = 2.83\ \mu_B$$

El valor de 4.9 μ_B está más cercano al valor observado de 4.85 μ_B, por lo que se confirma que el complejo es de alto espín.

El átomo de V con estado de oxidación 2+ posee una configuración d^3. Para un acomodo de alto espín y de bajo espín el número de electrones es el mismo para ambos, siendo este 3. Aplicando la fórmula de contribución de solo espín:

$$\mu_{ef}(contribucion\ solo\ espin) = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = 3.87\ \mu_B$$

El valor de 3.87 μ_B se acerca al valor observado de 3.9 μ_B, por lo que si concuerda para un complejo octaédrico d^3.

3. Usando los términos L, S y J en la ecuación (10) y después sustituyendo el factor g en la ecuación (9):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1.2$$

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 9.58\mu_B$$

El valor de μ_{ef} calculado para Er^{3+} es de 9.58 μ_B.

4. Usando los términos L, S y J en la ecuación (10) y después sustituyendo el factor g en la ecuación (9):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1.14$$

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 4.52\mu_B$$

El valor de μ_{ef} calculado para Yb^{3+} es de 4.52 μ_B.

5. Tomando en cuenta que el átomo de Ti^{3+} tiene una configuración d^1, entonces aplicando a ecuación de contribución de un solo espín:

$$\mu_{ef}(contribucion\ solo\ espin) = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1(1+2)} = 1.73\ \mu_B$$

El valor de calculado de 1.73μ_B es muy cercano al valor observado de 1.70μ_B.

6.3.9. Referencias.

Alcañiz, E. de J., (2003) *Tema 4. Magnetismo.* Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alcalá. Recuperado de: http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/. Consultado el 01/08/2019.

Atkins, P., & Jones, L. (2008). *Chemical Principles. The Quest for Insight.* Basingstoke, England: W. H. Freeman and Company.

Bayot, D., & Devillers, M. (2006). Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). *Coord. Chem. Rev.*, 250 (19-20), 2610-2626.

Chang, R., & Williams, C. (2002). *Química.* México: Mc Graw-Hill.

Davidovich, R. L., Stavila, V., Marinin, D. V., Voit, E. I., & Whitmire, K. H. (2009). Stereochemistry of lead(II) complexes with oxygen donor ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 253 (9-10), 1316-1352.

Gao, L.-b., Sun, X.-z., Li, L., & Li, J.-Z. (2017). Preparation, structure and electrochemistry of heterometallic Ru(II) and Fe(II) complexes. *Polyhedron*, 124, 200-205.

House, J. E. (2013). *Inorganic Chemistry.* Oxford, U. K.: Academic Press.

Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2012). *Inorganic Chemistry.* Harlow, England: Pearson Education Limited.

HyperPhysics (2017). Acoplamiento Russell-Saunders o L-S. Departament of Physics and Astronomy, Georgia State University. Recuperado de: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Atomic/lcoup.html. Consultado el: 5 de agosto de 2019.

Ikotun, O. F., Marino, N., Kruger, P. E., Julve, M., & Doyle, R. P. (2010). Coordination complexes incorporating pyrophosphate: Structural overview and exploration of their diverse magnetic, catalytic and biological properties. *Coord. Chem. Rev.*, 254 (7-8), 890-915.

Meijboom, R., Bowen, R. J., & Berners-Price, S. J. (2009). Coordination complexes of silver(I) with tertiary phosphine and related ligands. *Coord. Chem.y Rev.*, 253 (3-4), 325-342.

Rayner-Canham, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva.* México, México: Pearson Educación.

Schwendt, P., Tatiersky, J., Krivosudský, L., & Šimuneková, M. (2016). Peroxido complexes of vanadium. *Coord. Chem. Rev.*, 318, 135-157.

Solano, A. & Vega, O. (2010) Manual de Prácticas: Química de Coordinación. 3° edición. México. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Tidey, J. P., Wong, H. L., Schröder, M., & Blake, A. J. (2014). Structural chemistry of metal coordination complexes at high pressure. *Coord. Chem. Rev.*, 187-207.

Wehr-Candler, T., & Henderson, w. (2016). Coordination chemistry of the thiosalicylate ligand. *Coord. Chem. Rev.*, 277-278, 111-155.

Unidad 3

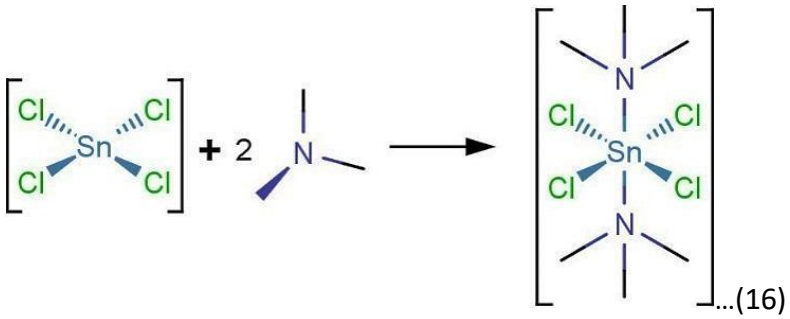
Estabilidad y reactividad de los compuestos de coordinación

6.4. Unidad 3. Estabilidad y reactividad de los compuestos de coordinación

6.4.1. Reacciones de los compuestos de coordinación.

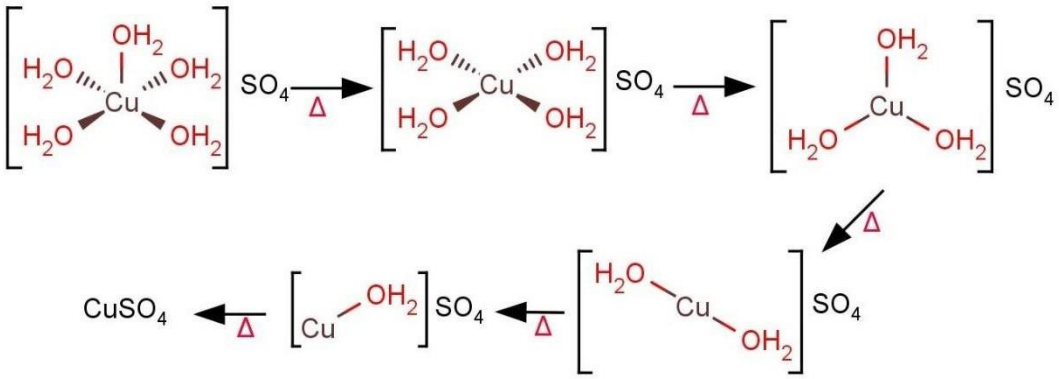
Para el estudio de las reacciones de los compuestos de coordinación hay dos variables importantes que deben de tomarse en cuenta: el número de coordinación y el estado de oxidación de los centros metálicos. En donde ambas pueden incrementarse, disminuir o mantenerse constante.

En el caso del número de coordinación tenemos tres tipos de reacción: si éste se incrementa se trata de una reacción de adición, como ejemplo esta la reacción (16) (Moreno, 2009). En donde la adición de dos equivalentes de trimetilamina al cloruro de estaño, ambos en estado líquido, debe realizarse en un disolvente volátil, en este caso éter de petróleo (Temperatura de ebullición = 60 °C), con la finalidad de eliminarlo fácilmente por evaporación, obteniendo como producto un compuesto de coordinación.



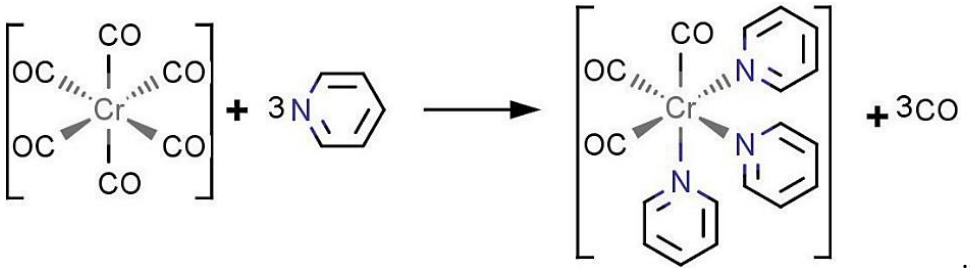
...(16)

Mientras que si disminuye el número de coordinación se trata de una reacción de disociación, generalmente se llevan a cabo mediante calentamiento, extrayendo los componentes más volátiles, un ejemplo es el método para obtener sulfato de cobre anhidro a partir de sulfato de cobre hidratado, lo cual se logra calentando hasta 220 °C, en la reacción (17) se muestran las reacciones de disociación para obtener sulfato de cobre anhidro a partir de la estructura del sulfato de cobre hidratado (Moreno, 2009 y Heredia-Avalos, 2006).



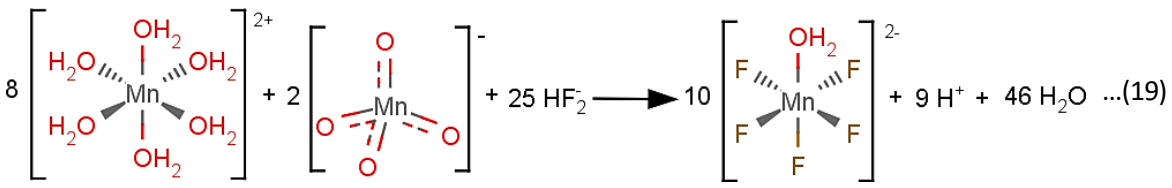
...(17)

Por otra parte, si el número de coordinación permanece constante, pero si ocurre un intercambio de ligantes, entonces ocurre una reacción de sustitución (18) en donde los ligantes piridino ocupan las posiciones *trans,* respecto a los ligantes carbonilos (Moreno, 2009).



...(18)

En cuanto a las reacciones de cambio de estado de oxidación de los centros metálicos, se hablará de una reacción de oxidación si ocurre un aumento del estado de oxidación del metal y de una reacción de reducción si ocurre una disminución de este, en la reacción (19) se muestra la obtención de un complejo de manganeso (III) usando hexaacuomanganeso (II) y permanganato (Moreno, 2009), la cual es un ejemplo que engloba estos dos tipos de reacciones, así como una adición y sustitución.



...(19)

6.4.2. Efecto quelato.

Un agente quelato es aquel ligante con dos o más átomos donadores dentro de su estructura, mediante los cuales puede formar un complejo, dichos complejos se denominan compuestos quelatos. La estabilidad termodinámica de un quelato, compuesto por ligantes bidentados o polidentados es mayor que la de un complejo formado por ligantes monodentados, esta estabilización adicional se denomina efecto quelato (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 233).

La estabilidad termodinámica de este proceso se debe a que el desplazamiento de un ligante monodentado por un ligante bidentado o polidentado se favorece energéticamente en términos energía libre de Gibbs (G) como se muestra en las ecuaciones (20), (21) y (22) (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 231).

$$[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}_{(aq)} + en_{(aq)} \rightleftarrows [Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}_{(aq)} + 2\ NH_{3\ (aq)}\ \Delta G^o = -13.7\ kJ/mol \quad (20)$$

$$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}_{(aq)} + 2\ en_{(aq)} \rightleftarrows [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(aq)}\ \Delta G^o = -32.6\ kJ/mol \quad (21)$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 3\ en_{(aq)} \rightleftarrows [Ni(en)_3]^{2+}_{(aq)} + 6\ NH_{3(aq)}\ \Delta G^o = -52.9\ kJ/mol \quad (22)$$

Esto puede explicarse debido a que la variación de energía libre de Gibbs para un proceso a temperatura y presión constante está dada por $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, el término de entalpia (ΔH) de la reacción se refiere a la energía potencial de los enlaces químicos, ya que, en una reacción química, estos pueden romperse, reconstituirse o experimentar ambos procesos.

Además, en cuestiones de entropía (Δ*S*) la formación de un quelato se encuentra favorecida, como se puede apreciar en la reacción (23) (House, 2013, p. 660), en donde el desplazamiento de los ligantes amino por los ligantes etilendiamino origina 1 ion del complejo $[Ni(en)_3]^{2+}$ y 6 moléculas de amoniaco a partir de 1 ion del complejo $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y 3 moléculas de etilendiamina) representando claramente un aumento en el desorden del sistema, y esto se traduce en un aumento de entropía (House, 2013, p. 660).

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 3\ en_{(aq)} \rightleftarrows [Ni(en)_3]^{2+}_{(aq)} + 6\ NH_{3\ (aq)} \quad (23)$$

En el caso de la reacción de la ecuación (23), la similitud de las interacciones Ni-N tanto para el amoniaco y la etilendiamina, provoca que el cambio de entalpia debe ser muy similar en ambos casos. Por lo tanto, la diferencia tan notable de los valores de ΔG de la ecuación (20) está relacionada con el cambio en la entropía.

La formación de quelatos y su estabilidad también depende del ángulo que se forme entre el ligante y el centro metálico. Las estructuras en donde la tensión angular aumenta se ven desfavorecidas y la formación del enlace coordinado no se lleva a cabo. Los anillos de 5 miembros son los más estables, seguido por los de 4 y 6 miembros y así sucesivamente. Sin embargo, existen complejos estables de anillos de hasta 3 miembros, como es el caso de los complejos con ligantes peroxos (O_2^{2-}).

6.4.3. Efecto e influencia *trans.*

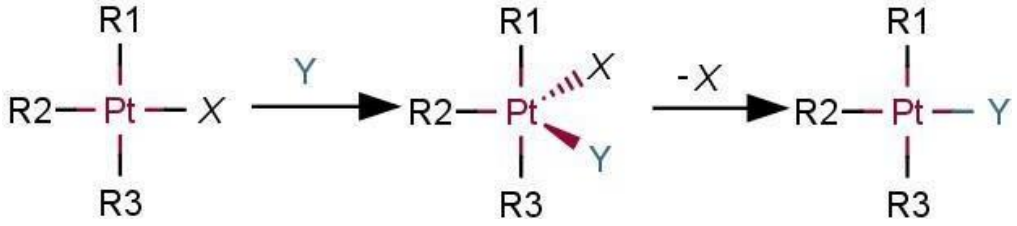
La mayoría de los complejos cuadrados son aquellos que contienen átomos metálicos centrales con una configuración d^8, siendo los ejemplos más comunes los iones Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+} y Au^{3+}. Como tendencia general, la tasa de sustitución en estos complejos es: $Ni^{2+} > Pd^{2+} > Pt^{2+} < Au^{3+}$ (House, 2013, p. 687).

Durante las reacciones de sustitución en complejos de geometría cuadrada, la elección del grupo saliente está determinada por la naturaleza del ligante en posición *trans*. En esta situación existe el efecto *trans* (de origen cinético) lo que explica la estereoselectividad de esta reacción.

Se ha observado que ciertos ligantes son sustituidos preferentemente en comparación a otros, lo cual es conocido como el efecto *trans,* el cual es de origen cinético, ya que disminuye la energía de activación durante la reacción y se debe principalmente a la densidad electrónica π compartida durante el estado de transición (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 981).

La reacción de sustitución ocurre en dos pasos, el primero es el ataque nucleofílico por parte del grupo sustituyente (Base de Lewis) al centro metálico, formándo un complejo intermediario de geometría bipiramidal trigonal. El segundo paso consta de la salida del ligante sustituido originando un nuevo complejo de geometría cuadrada nuevamente (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 981), como se muestra en la Figura 48.

Figura 48. Pasos generales de la reacción de sustitución en complejos cuadrados, donde el grupo saliente está determinado por el efecto trans.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 981.

Dado que el ataque nucleofílico ocurre en un complejo plano existe la misma posibilidad de que este suceda por ambos lados, sin embargo, el producto de reacción será el mismo.

La capacidad de los ligantes de aceptar la densidad electrónica π, estabiliza la estructura intermediaria, provocando la sustitución del ligante en posición *trans* a ellos (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 981). Esto permite la construcción de una serie de ligantes ordenados de acuerdo con su efecto *trans* (Figura 49).

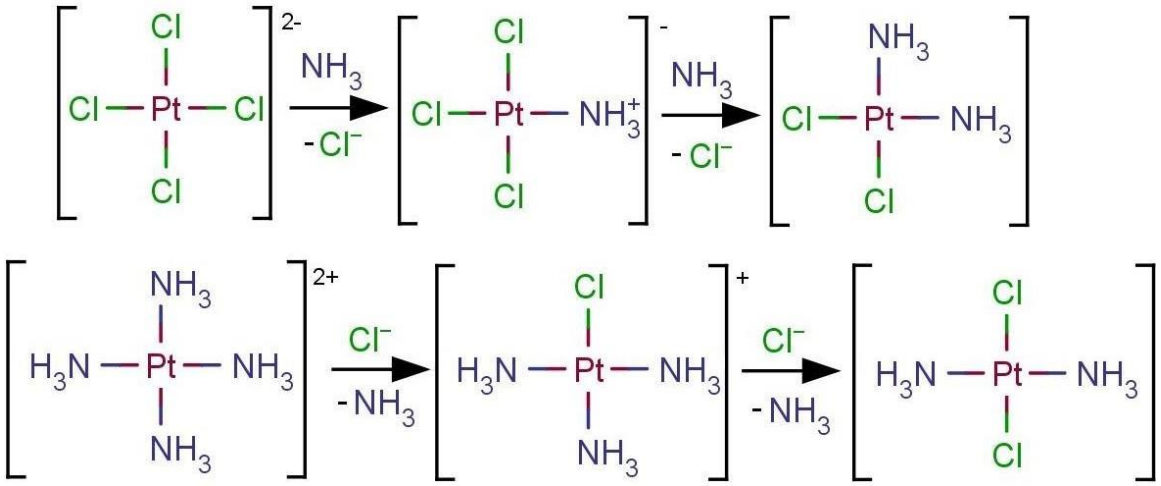
Figura 49. Orden general de algunos ligantes de acuerdo con su efecto trans.

$$H_2O \approx OH^- \approx NH_3 \approx py < Cl^- < Br^- < I^- \approx NO_2^- < Ph^- < Me^- < PR_3 \approx H^- << CO \approx CN^- \approx C_2H_4$$

Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 982

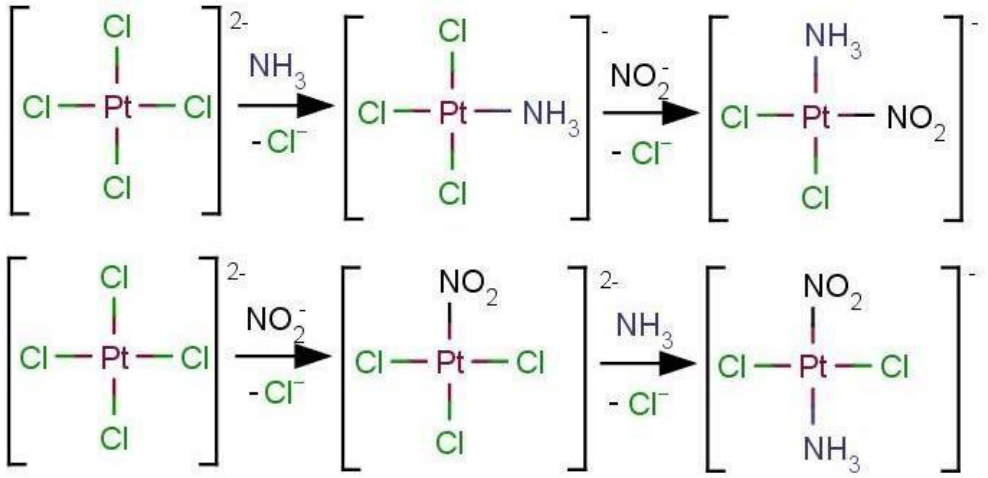
Mediante este efecto puede explicarse la ruta de síntesis para los isómeros *cis* y *trans* de los complejos $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (Figura 52) y $[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$ (Figura 51).

Figura 50. Ruta de síntesis para los dos isómeros geométricos de $[PtCl_2(NH_3)_2]$. Observe que se parte de distintos reactivos.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 981.

Figura 51. Síntesis de los isómeros del complejo $[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]$. Observe que el orden de sustitución no es igual.

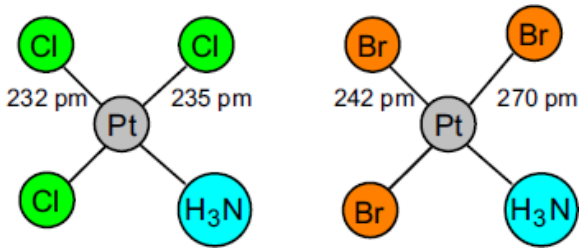


Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 982.

Por otra parte, se ha observado que la distancia de enlace entre el centro metálico y ligantes iguales en complejos cuadrados es distinta, dependiendo del ligante en posición *trans*. Este fenómeno se denomina influencia *trans*, y se debe a que algunos ligantes tienen un efecto en la longitud de enlace sobre el ligante *trans* a su posición, dicho efecto es de carácter termodinámico.

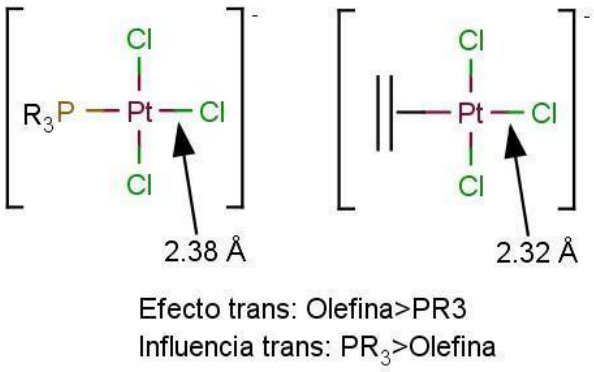
La influencia *trans* repercute aumentando la distancia de un enlace metal-ligante (Figura 52) y en la frecuencia de vibración de este enlace. También cabe señalar que el efecto y la influencia *trans* no tienen relación entre ellos, como se muestra en la Figura 53.

Figura 52. Influencia trans en complejos cuadrados de Pt,
observe que la distancia de los enlaces varía de acuerdo con el ligante en posición trans.



Fuente: House, 2013, p. 691.

Figura 53. Relación del efecto e influencia trans de dos ligantes sobre un mismo complejo.



Fuente: Moreno, 2009.

6.4.4. Teoría ácidos-bases duros-blandos (ABDB) de Pearson.

Esta teoría es ampliamente utilizada en química para explicar la estabilidad de los compuestos y mecanismos de reacción. Debido a que la formación de complejos representa una interacción ácido-base de Lewis, es aquí donde se evidencia el principio de: especies de características electrónicas similares interactúan mejor (House, 2013, p. 296).

La revisión del carácter duro o blando de ácidos y bases fue realizada sistemáticamente por R. G. Pearson en la década de 1960. De acuerdo con su interpretación las bases blandas son donadores de electrones (ligantes), de alta polarizabilidad, baja electronegatividad, orbitales de baja energía vacíos, por lo tanto, fácilmente oxidables. Mientras que las bases duras tienen estas propiedades opuestas, en tanto, los ácidos blandos poseen carga positiva baja, gran tamaño y orbitales exteriores completamente llenos. La polarizabilidad, la capacidad de distorsionar la nube de electrones de una molécula y la baja electronegatividad dependen de estas propiedades. Ácidos duros poseen características opuestas (House, 2013, p. 296).

Cabe señalar que esta distinción es cualitativa y la clasificación de algunas especies no es definitiva. En la Tabla 11 se muestra la clasificación de algunas especies más comunes.

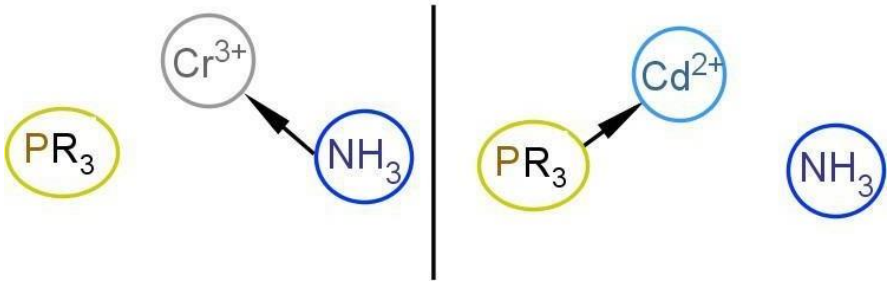
Tabla 11. Clasificación de algunas bases y ácidos más comunes.

Bases		
Duras	**Intermedias**	**Blandas**
OH^-, H_2O, F^-, SO_4^{2-}, Cl^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, RO^-, ROH, R_2O, RCO_2^-, ox^{2-} NH_3, RNH_2 y N_2H_4.	C_5H_5N, N_3^-, N_2, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, SCN-*κN* y $ArNH_2$.	RS^-, RSH, R_2S, I^-, SCN-*κS*, CN^-, RNC, $S_2O_3^{2-}$, CO, H^-, R^-, R_3P, R_3As, R_3Sb, C_2H_4, alquenos y arenos.
Ácidos		
Duros	**Intermedios**	**Blandos**
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Y^{3+}, Th^{4+}, Pu^{4+}, Zr^{4+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, VO^{2+}, VO_2^+, $Be(CH_3)_2$, BF_3, HCl, $AlCl_3$, SO_3, $B(OR)_3$, CO_2, RCO^+, R_2O y RO^-	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{3+}, Rh^{3+}, Pb^{2+}, Os^{2+}, Ru^{3+}, Ir^{3+}, $(BCH_3)_3$, Sb^{3+}, SO_2 y NO^+.	Cu^+, Ag^+, Au^+, Ru^+, Pd^{2+}, Tl^+, Tl^{3+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, $GaCl_3$, RS^+, I^+, Br^+, O, Cl, Br, I y metales en estado de oxidación cero (M°).
R= Sustituyentes alquilo.		

Fuente: House, 2013, p. 297 y Housecroft y Sharpe, 2012, p. 235

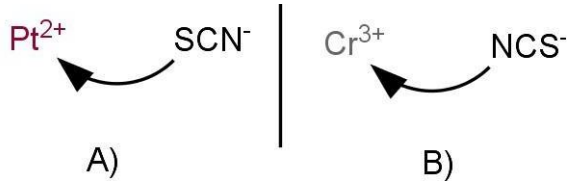
Aplicando esta teoría a los compuestos de coordinación, iones como Cr^{3+}, Fe^{3+} y Co^{3+}, que son ácidos duros se enlazan mejor a bases duras como el amoniaco (NH_3). Por lo tanto, un ácido blando como Cd^{2+} se enlaza preferentemente a un ligante PR_3 (House, 2013, p. 658), como se muestra en la Figura 54.

Figura 54. De acuerdo con la teoría ABDB de Pearson el ion Cr^{3+} en presencia de PR_3 y NH_3 se enlazará con NH_3 preferentemente. Mientras que Cd^{2+} lo hará con PR_3.



Otro ejemplo interesante es cuando el ligante tiocianato (SCN^-), el cual tiene la posibilidad de enlazarse por el átomo de azufre (base blanda) o por el átomo de nitrógeno (base dura), por lo tanto, con el ion Pt^{2+} se enlazará mediante el átomo de azufre mientras que en presencia de Cr^{3+} lo hará mediante el átomo de nitrógeno (House, 2013, p. 658), como se observa en la Figura 55.

Figura 55. Forma de enlazarse del ligante tiocianato (SCN^-), A) en presencia de Pt^{2+} y B) en presencia de Cr^{3+}.



6.4.5. Ejercicios resueltos

A. Determine para los siguientes iones metálicos, con que ligante formará el complejo más estable. Explique su respuesta con fundamento en la teoría de ácidos y bases de Pearson y el efecto quelato.

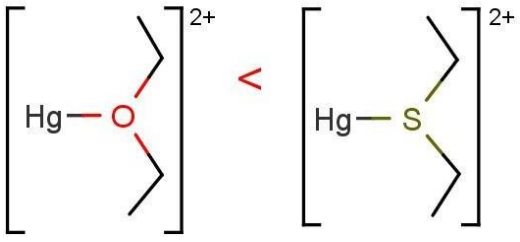
1. Cr^{3+} con NH_3 o CO (House, 2013, p. 662)
El complejo más estable es entre el Cr^{3+} y el ligante amino, esto se debe a que el Cr^{3+} es un ácido duro y el amoniaco una base dura, mientras que el CO es una base blanda por lo que su interacción con el ion metálico es menos preferente y por lo tanto menor su estabilidad.

Estabilidad



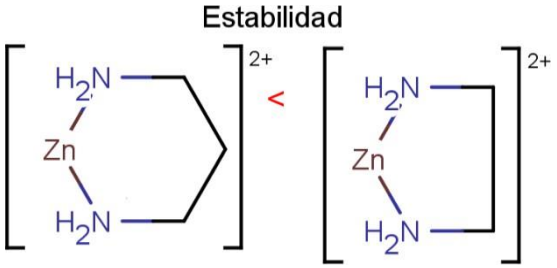
2. Hg^{2+} con $(C_2H_5)_2O$ o $(C_2H_5)_2S$ (House, 2013, p. 662)
El complejo más estable es entre Hg^{2+} y el dietiltioeter (R_2S), debido a que el ion Hg^{2+} es un ácido blando e interactúa preferentemente con el dietiltioeter que es una base blanda, mientras que el dietiléter (R_2O) es una base dura.

Estabilidad

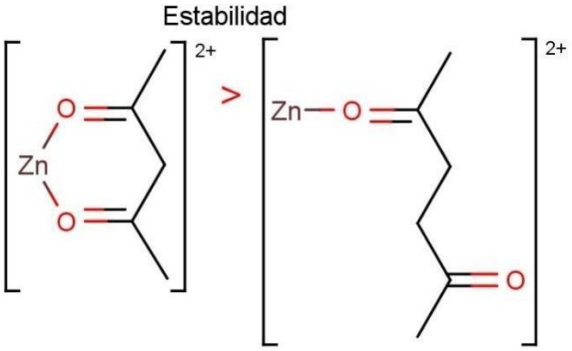


3. Zn^{2+} con $H_2NCH_2CH_2NH_2$ o $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$ (House, 2013, p. 662)

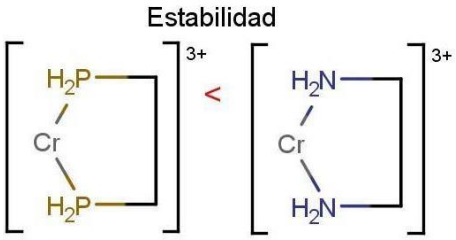
El complejo más estable es entre el ion Zn^{2+} y la etilendiamina, ya que, aunque los dos ligantes son bidentados, el anillo formado entre estas dos especies es de 5 miembros, mientras que el formado con propilendiamina es de 6 miembros.



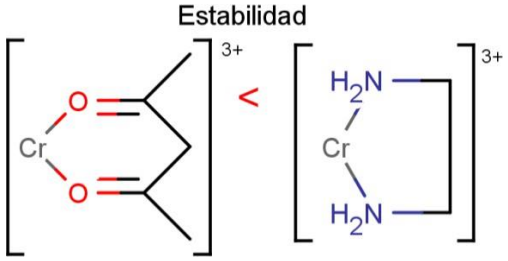
4. Zn^{2+} con $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$ o $CH_3C(O)CH_2CH_2C(O)CH_3$ (House, 2013, p. 662)
Debido a la estructura y disposición espacial de los átomos de los ligantes, el complejo más estable es con el ligante penta-2,4-diona, debido a que tiene la capacidad de actuar como quelato, lo que no sucedería con el ligante hexa-2,5-diona, ya que la disposición espacial de los oxígenos no permitiría que actuara como quelato.



5. Cr^{3+} con $H_2PCH_2CH_2PH_2$ o $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (House, 2013, p. 662)
   En este caso, aunque ambos ligantes actuarían como quelatos formando anillos de cinco miembros, el Cr^{3+} siendo un ácido de Lewis duro interactuará preferentemente con el ligante etilendiamino, ya que (en) es una base dura de Lewis.

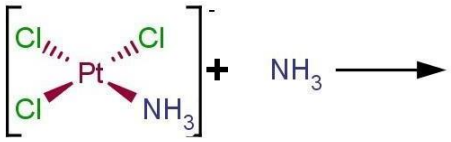


6. Cr^{3+} con $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$ o $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (House, 2013, p. 662)
   Aunque ambos ligantes son bidentados, el más estable es el formado entre el ion Cr^{3+} y el ligante etilendiamino, pues se forma un anillo de 5 miembros, en comparación con el formado con la penta-2,4-diona que es de 6 miembros.



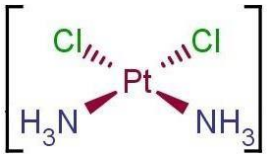
B. Prediga el producto de las siguientes reacciones de sustitución de acuerdo con el efecto trans.

1.

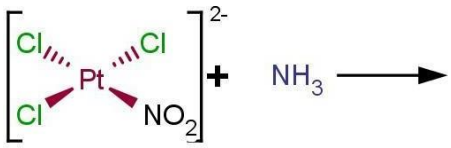


Fuente: House, 2013, p. 662.

Debido a que el ligante cloruro posee un mayor efecto *trans* que el ligante amino, se sustituirá a un ligante cloruro en posición *trans* a un ligante cloruro, existiendo dos posibilidades, sin embargo, los productos serían iguales. Siendo el producto de reacción el siguiente complejo:

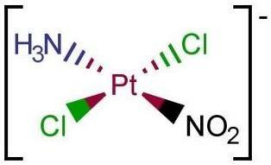


2.

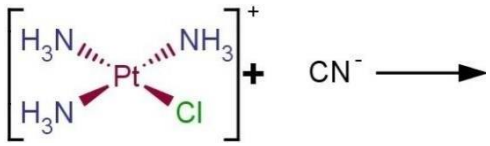


Fuente: House, 2013, p. 662.

El ligante nitrito tiene un mayor efecto *trans,* respecto al ligante cloruro, por lo cual la molécula de amoniaco sustituirá al ligante cloruro en posición *trans* al ligante nitrito. Siendo el producto de reacción el siguiente complejo:

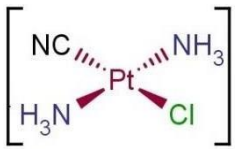


3.

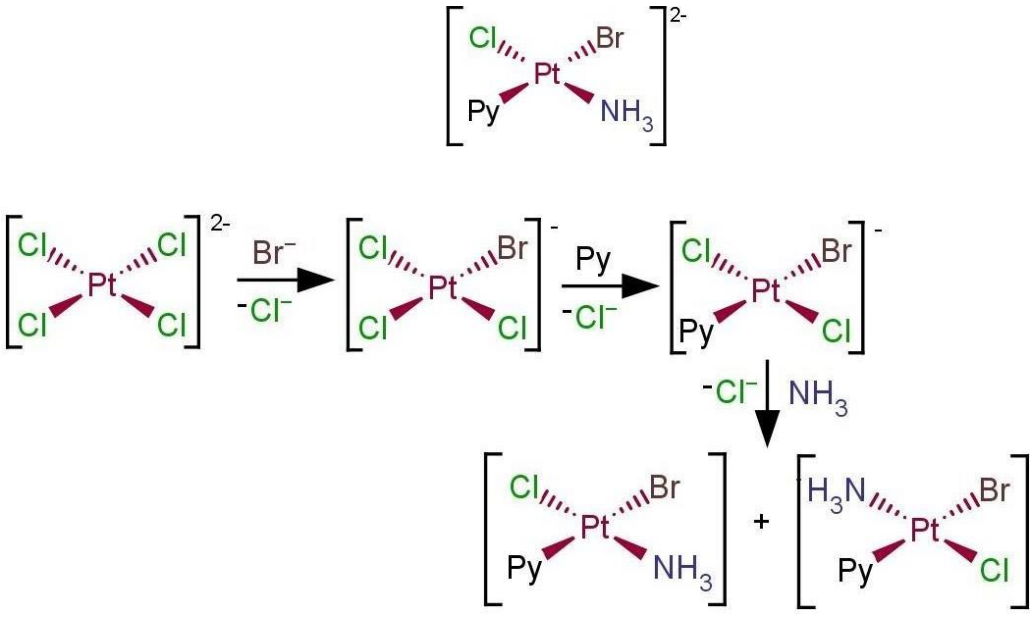


Fuente: House, 2013, p. 662

El ligante cloruro posee un mayor efecto *trans* que el ligante amino, por lo tanto, el ion cianuro sustituirá al ligante amino en posición *trans* al ligante cloruro. Siendo el producto de reacción el siguiente complejo:



4. Mediante el efecto trans diseñe la síntesis del siguiente complejo a partir del complejo $[PtCl_4]^{2-}$. Considere que el enlace metal-halógeno es más lábil que el enlace metal-nitrógeno (Huheey, Keiter y Keiter, 1997, p. 609).



En la última reacción de sustitución se generan dos isómeros geométricos debido a la naturaleza de la reacción, uno de ellos es el producto buscado.

6.4.6. Ejercicios propuestos.

A. Determine para los siguientes iones metálicos, ¿cuál de los ligantes formará el complejo más estable? Explique su respuesta en términos de la teoría ácido-base de Pearson y del efecto quelato. (House, 2013, pp. 662,663)

1. Cr^{3+} con NR_3 o PR_3

2. Ni° con C_5H_5N (piridina) o PR_3

3. Cr^{3+} con C_6H_5O- o *o*-OC_6H_4CHO

4. Fe^{2+} con $(C_2H_5)_2O$ o $(C_2H_5)_2S$

5. Ni° con $(C_2H_5)_2O$ o PCl_3

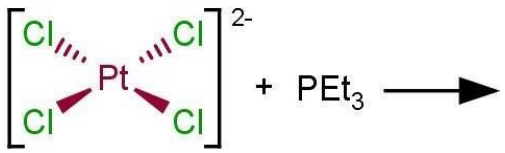
6. Cd^{2+} con Br^- o F^-

7. Cr^{3+} con $H_2NCH_2CH_2NH_2$ o $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$

8. Cr^{3+} con (CH3)3N o $HN_2CH_2CH_2NH_2$

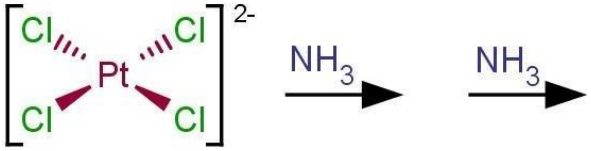
B. Prediga el producto de las siguientes reacciones de sustitución con base en el efecto trans.

1.



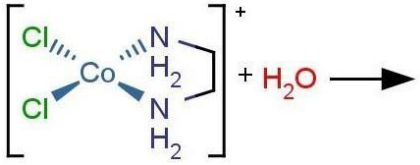
Fuente: Elaboración propia (Basado en Housecroft y Sharpe, 2012, p. 666).

2.



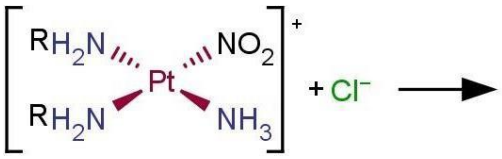
Fuente: Elaboración propia (Basado en Housecroft y Sharpe, 2012, p. 666).

3.



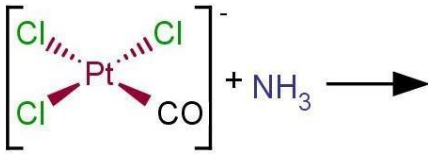
Fuente: Elaboración propia (Basado en Housecroft y Sharpe, 2012, p. 666).

4.



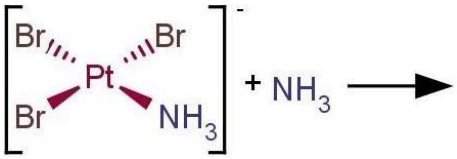
Fuente: Elaboración propia (Basado en Huheey et al., 1997, p. 609).

5.



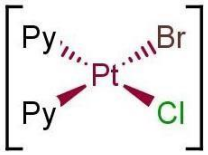
Fuente: Elaboración propia (Basado en Huheey et al., 1997, p. 609).

6.



Fuente: Elaboración propia (Basado en Huheey et al., 1997, p. 609).

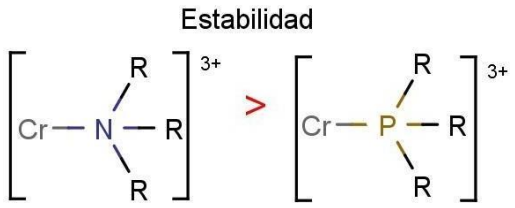
7. Mediante el efecto trans diseñe la síntesis del siguiente complejo a partir de $[PtCl_4]^{2-}$. Considere que el enlace metal-halógeno es más lábil que el enlace metal-nitrógeno (Huheey *et al.,* 1997, p. 609).



6.4.7. Solución a los ejercicios propuestos.

A. Solución a los ejercicios de estabilidad con base en efecto quelato y teoría ABDB.

1.



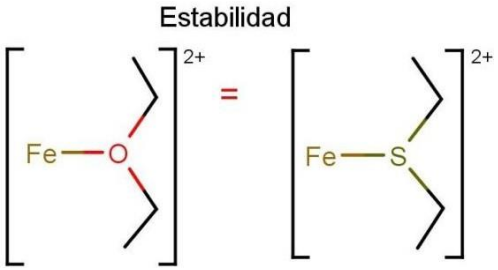
2.



3.



4.



Debido a que los 2 ligantes se encuentran en la misma clasificación de Pearson, y el Fe^{2+} está clasificado como un ácido de Lewis intermedio, la estabilidad de ambos compuestos de coordinación es semejante.

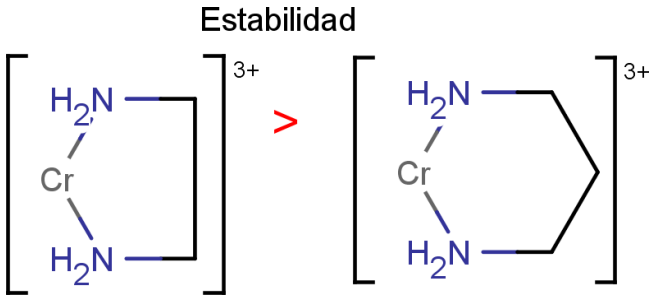
5.


Estabilidad
Ni
O
<
Ni
P
Cl
Cl
Cl

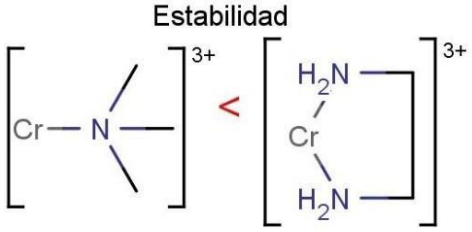
6.


Estabilidad
Cd
Br
+
>
Cd
F
+

7.

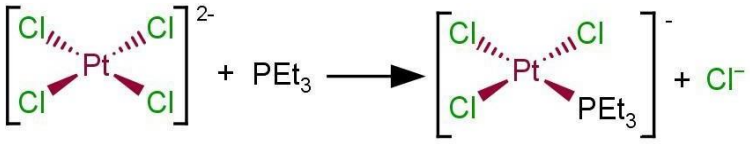

Estabilidad
H2N
Cr
H2N
3+
>
H2N
Cr
H2N
3+

8.

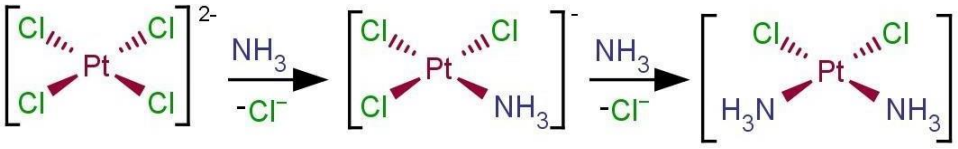

Estabilidad
Cr
N
3+
<
H2N
Cr
H2N
3+

B. Solución de ejercicios con base en efecto trans.

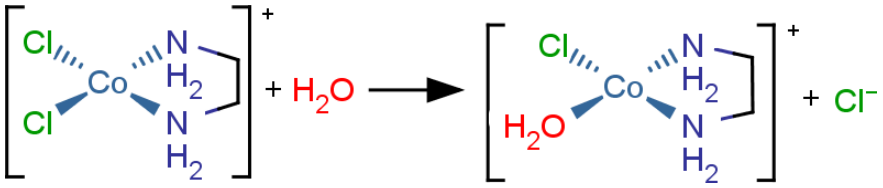
1.



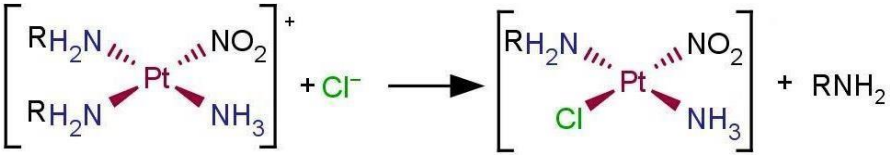
2.



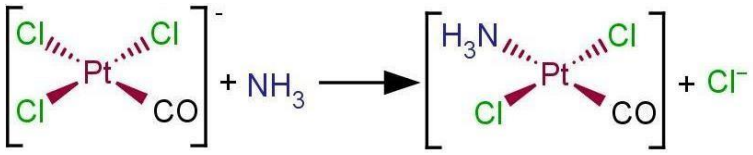
3.



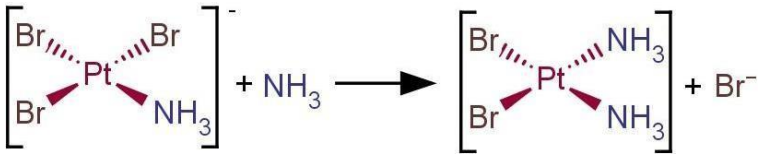
4.



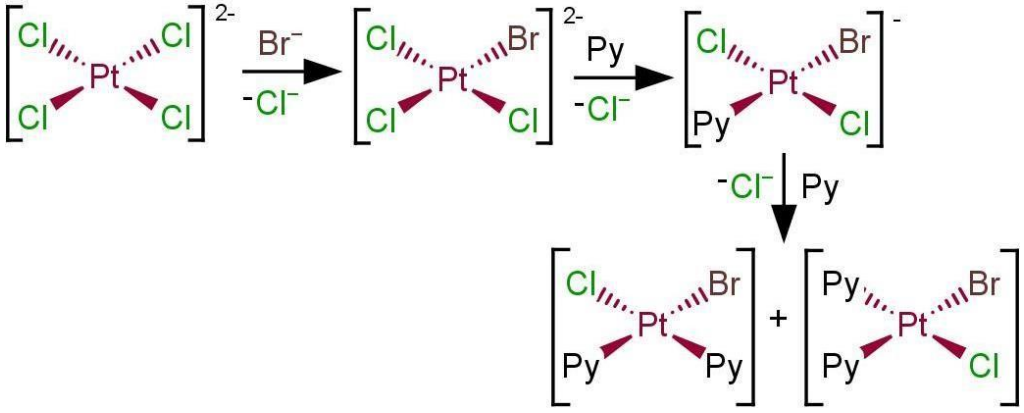
5.



6.


Br
Br
Pt
Br
NH3
-
+ NH3
Br
NH3
Pt
Br
NH3
+ Br−

7.


Cl
Cl
Pt
Cl
Cl
2-
Br−
-Cl−
Cl
Br
Pt
Cl
Cl
2-
Py
-Cl−
Cl
Br
Pt
Py
Cl
-
-Cl−
Py
Cl
Br
Pt
Py
Py
+
Py
Br
Pt
Py
Cl

6.4.8. Referencias.

Heredia-Avalos, Santiago (2006). *Experimentos de química recreativa con sulfato de cobre pentahidratado*. Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias, 3(3). Recuperado de: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=920/92030308. Consultado el 10 de agosto de 2019.

House, J. E. (2013). *Inorganic Chemistry.* Oxford, U. K.: American Press.

Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2012). *Inorganic Chemistry.* Harlow, England: Pearson Education Limited.

Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (1997). *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad.* Buenos Aires: OXFORD University Press.

Moreno Esparza, R. (2009). *Departamento de la Facultad de Química.* Recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/03_Preparacion_de_compuestos_de_coordinacion_6560.pdf. Consultado el 29 de marzo de 2019

Unidad 4

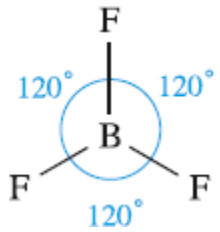
Fundamentos de simetría.
Introducción a la espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación

6.5. Unidad 4. Fundamentos de simetría. Introducción a la espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación

6.5.1. Simetría molecular.

Un descriptor simétrico implica que una molécula posee un número de configuraciones indistinguibles entre sí. Un ejemplo es la molécula de BF_3 de geometría trigonal plana, en donde todos los ángulos F-B-F son iguales (120°) y los tres enlaces B-F tienen la misma distancia como se muestra en la Figura 56.

Figura 56. Ángulos formados entre los enlaces F-B-F de la molécula de BF_3. Lo que le da a la molécula varias configuraciones indistinguibles.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 60.

Existen 5 tipos de operaciones de simetría (identidad (E), rotación sobre un eje (C_n), reflexión (σ), inversión (*i*) y rotación impropia (S_n)) y se llevan a cabo con respecto a elementos de simetría (puntos, líneas y planos) sobre un objeto (molécula) originando una configuración indistinguible y superponible sobre la configuración original.

6.5.1.1. Operador identidad (E).

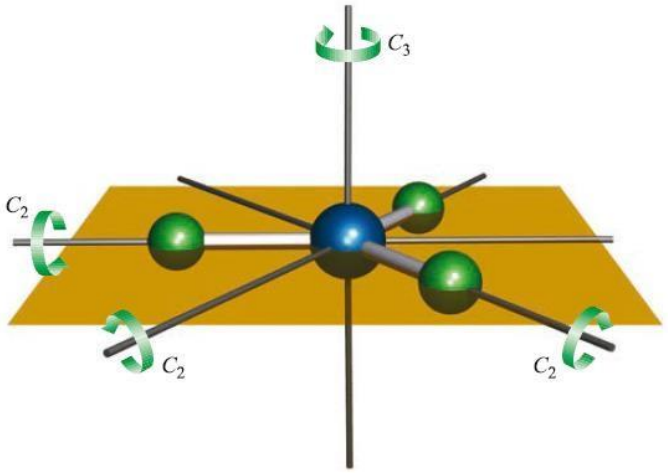
Esta operación consiste en no hacer nada y el elemento correspondiente es el objeto entero. Dado que toda molécula es indistinguible de sí misma si nada se realiza sobre ella, todo objeto posee al menos esta operación (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 63).

6.5.1.2. Eje de rotación (C_n).

Si se realiza una rotación respecto a una línea (eje de simetría) de 360°/n, dejando la molécula indistinguible, se dice que posee un eje de simetría de orden n (representando al eje como C_n), donde n es un número entero. Si un objeto posees varios ejes del mismo orden se utilizarán comillas para distinguirlos (C_n, C_n', C_n'', etc.). El eje de rotación de mayor orden (n) se denomina eje principal (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 61).

Aplicando esta definición a la molécula de BF_3, se observa que posee un eje principal C_3, que es perpendicular al plano de la molécula y pasa a través del átomo de boro. Además, cuenta con 3 ejes C_2 los cuales coinciden cada uno con los enlaces B-F como se muestra en la Figura 57.

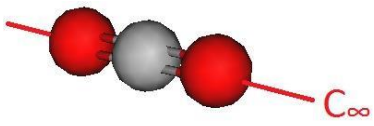
Figura 57. Ejes de simetría de la molécula de BF_3.
El eje de mayor orden corresponde al eje principal.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 61.

Las moléculas lineales presentan un eje C_∞ debido a que, al ser rotadas en infinidad de ángulos, la configuración resultante será indistinguible a la configuración original, y dicho eje siempre coincide con el eje de la molécula, un ejemplo se presenta en la Figura 58 con la molécula de dióxido de carbono (CO_2).

Figura 58.- Molécula de dióxido de carbono, la cual presenta un eje C_∞, la cual puede ser rotada infinidad de veces produciendo la misma configuración.



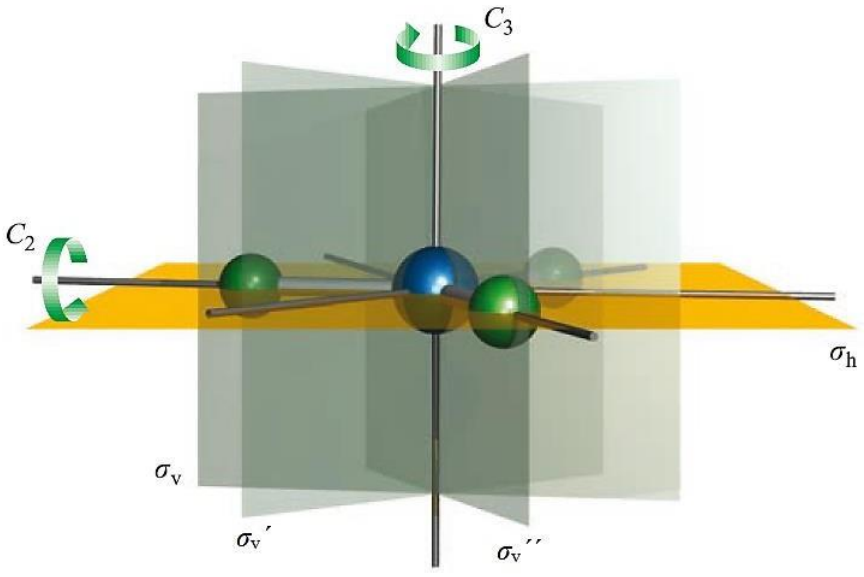
6.5.1.3. Reflexión (σ).

Cuando la reflexión de todas las partes de una molécula a través de un plano geométrico produce una configuración indistinguible, el plano es un elemento de simetría y es denotado con la letra griega sigma (σ) (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 61).

Cuando el plano contiene el eje principal, se denomina vertical y se designa como σ_v. Si el plano de simetría es perpendicular al eje principal se denomina horizontal y se denota como σ_h. Cuando el plano es vertical y bisecta el ángulo formado por dos ejes C_2 perpendiculares el eje principal, se denomina plano diedral y se designa como σ_d (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 61).

Para ilustrar el plano σ_v y σ_h utilizamos nuevamente la molécula de BF_3 la cual contiene un plano σ_h el cual es perpendicular al eje C_3. Mientras que los planos σ_v se encuentran a lo largo de los enlaces B-F como se observa en la Figura 59.

Figura 59. Plano de simetría σ_h y los tres planos σ_v de la molécula de BF_3, observe la relación que guarda respecto a los ejes de rotación.

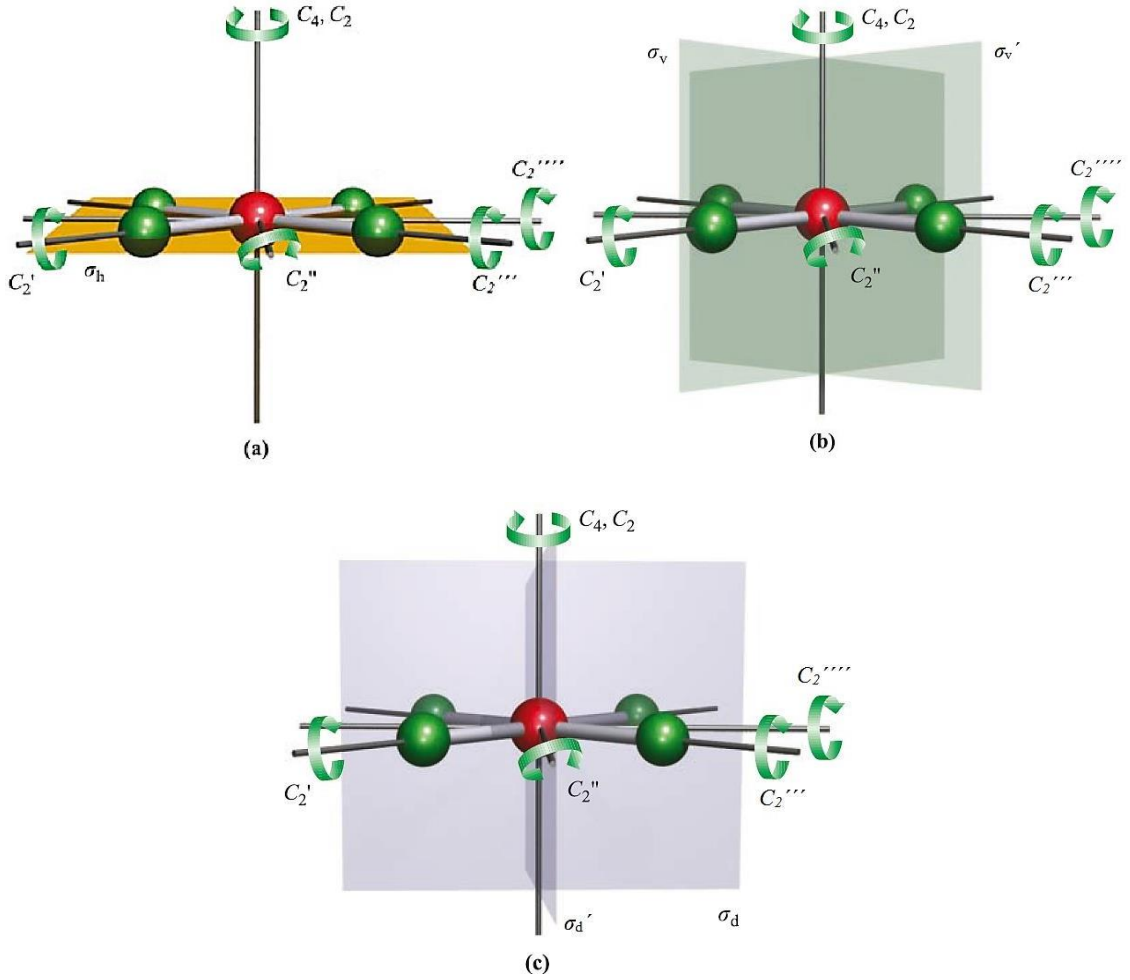


Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 65.

Para poder visualizar las características de un plano diedral (σ_d) recurrimos a la molécula de XeF_4 que posee una geometría cuadrada (Figura 60). Comenzamos identificando los ejes de rotación, el eje principal, el cual se trata de un C_4 pasa a través del átomo de Xe y es perpendicular al plano de la molécula, además de que en esta misma posición existe un eje C_2. Además, existe cuatro ejes C_2 adicionales, dos ejes C_2 (C_2' y C_2''') se encuentran a través de los enlaces F-Xe-F y los otros dos (C_2'' y C_2'''') pasan a través del ángulo formado en los enlaces F-Xe-F como se observa en la Figura 60.

En cuanto a los planos de reflexión el plano σ_h se encuentra perpendicular al eje principal, los dos planos σ_v contienen a los ejes C_2'y C_2''', mientras que los planos diedrales σ_d contienen a los ejes C_2'' y C_2'''', ya que bisectan a los ejes C_2'y C_2''', esto se observa en la Figura 60.

Figura 60. Ejes de rotación y planos de simetría para la molécula de XeF_4.
a) Plano horizontal σ_h, b) Planos verticales σ_v y c) Planos diedrales σ_d.



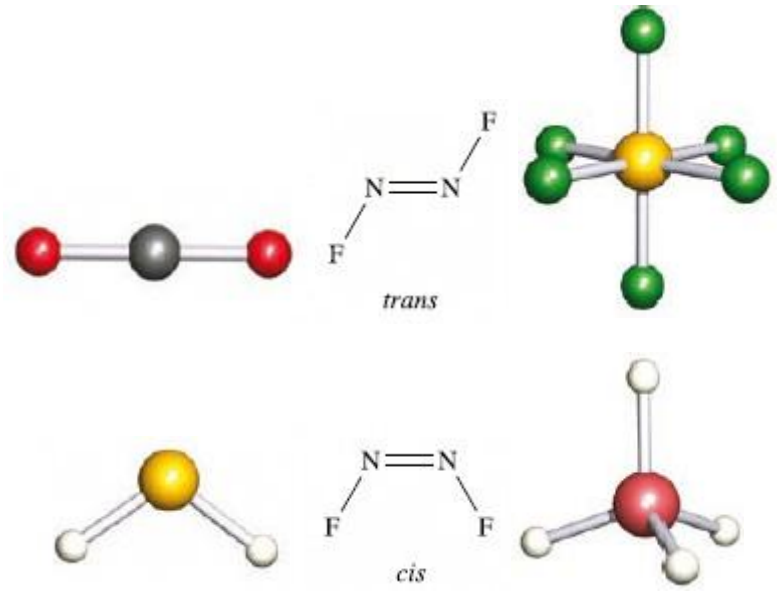
Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 62.

6.5.1.4. Inversión (*i*).

Esta operación consiste en tomar cada punto de un objeto, moverlo hasta un punto (centro de inversión) y luego alejarlo la misma distancia hacia el otro lado, dando como resultado una configuración indistinguible a la original (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 63). El punto no necesariamente se ubica sobre un átomo o enlace, es un punto imaginario.

Como ejemplos de moléculas con centro de inversión se encuentra el CO_2, el trans-N_2F_2 y SF_6. Mientras que moléculas como el H_2S, cis-N_2F_2 y el SiH_4 no cuentan con este elemento (Figura 61).

Figura 61. Moléculas que poseen centro de inversión (arriba): CO_2, trans-*N_2F_2 y SF_6. Moléculas que no poseen centro de inversión (abajo): H_2S, cis-N_2F_2 y SiH_4.*



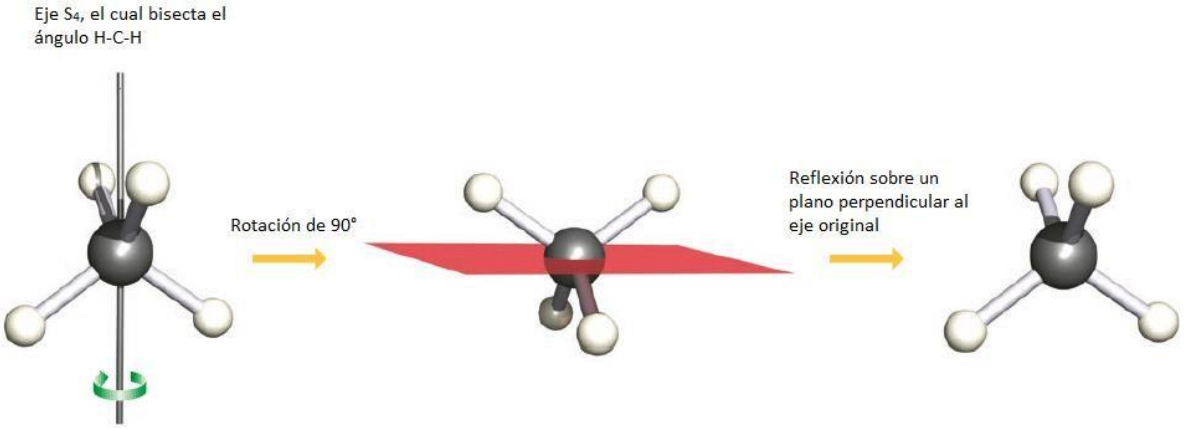
Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p.63.

6.5.1.5. Rotación impropia (S_n).

También llamada reflexión rotatoria, consiste en una rotación respecto a un eje de orden "n" seguida de una reflexión a través de un plano horizontal a este eje (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 63).

En este caso, un claro ejemplo son las especies tetraédricas de fórmula XY_4 donde los 4 átomos de Y son equivalentes. Dicha molécula posee 3 ejes S_4, como se muestra en la Figura 62 para la molécula de CH_4.

Figura 62. Eje de rotación impropia (S_4) para la molécula de CH_4, observe que la operación consiste en realizar primero una rotación de grado n y después una reflexión.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 64.

Cabe señalar que, siempre que existe un eje de simetría (C_n) y un plano horizontal (σ_h) al mismo, también existe un eje de rotación impropia (S_n). Sin embargo, en sentido inverso, si existe un eje S_n, solo existirá un eje C_n y un plano σ_h, solo si *n* es impar (Tsukerblat, 2006, p. 7).

Sin embargo, también es aplicable la rotación sobre un eje, seguida de la operación inversión sobre el objeto.

6.5.2. Grupos puntuales.

El número y tipo de elementos de simetría que posee una molécula permiten clasificarlas en los denominados grupos puntuales, de tal forma que si dos moléculas comparten los mismos elementos de simetría pertenecen al mismo grupo (Atkins, 1986, p. 470). Como por ejemplo la molécula de amoniaco (NH_3) y fosfina (PH_3) ya que ambas moléculas de geometría pirámide trigonal pertenecen al grupo puntual C_{3v}.

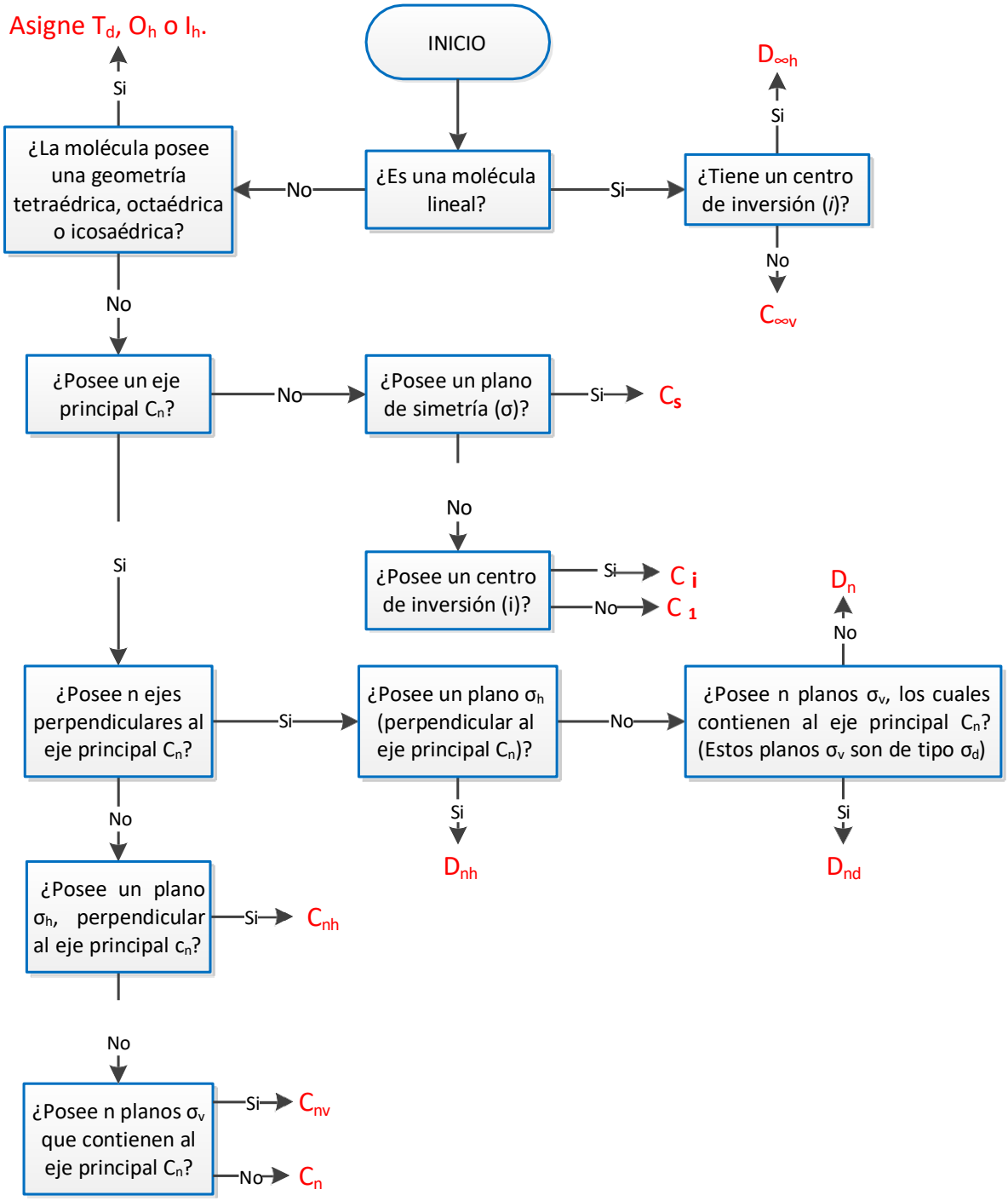
Estos grupos se clasifican en grupos clase C y clase D; así como, en tres grupos especiales que corresponden a moléculas que poseen simetrías particulares. Los diferentes grupos puntuales y las características que permiten clasificar las moléculas a ellos se resumen en la Tabla 12. Además, el Diagrama 6 muestra un procedimiento práctico para asignar el grupo puntual de un objeto conociendo sus elementos de simetría.

Tabla 12. Elementos de simetría característicos de los diferentes grupos puntuales.

Grupo puntual	Elementos de simetría característicos	Observaciones
C_s	E, un plano σ.	
C_i	E, centro de inversión.	
C_n	E, eje principal C_n.	
C_{nv}	E, eje principal C_n, n planos σ_v.	
C_{nh}	E, eje principal C_n, un plano σ_h, un eje S_n coincidente con el eje C_n.	El eje S_n coincide necesariamente con el eje C_n y el plano σ_h. Para n=2, 4 o 6, también hay un centro de inversión.
D_{nh}	E, eje principal C_n, n ejes C_2, un plano σ_h, n planos σ_v y un eje S_n.	El eje S_n coincide necesariamente con el eje C_n y el plano σ_h. Para n=2, 4 o 6, hay un centro de inversión.
D_{nd}	E, eje principal C_n, n ejes C_2, n planos σ_v y un eje S_{2n}.	Para n= 3 o 5, hay un centro de inversión.
T_d		Geometría tetraédrica.
O_h		Geometría octaédrica.
I_h		Geometría icosaédrica.

Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 67

Diagrama 6. Diagrama de flujo para la asignación del grupo puntual de una molécula conociendo sus elementos de simetría.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 69.

Cada grupo puntual tiene asociada una tabla de caracteres, por ejemplo, la Tabla 13 corresponde al grupo puntual C_{2v}, en el ángulo superior izquierdo se indica el grupo puntual y los elementos de simetría que poseen los miembros del grupo puntual se colocan en la fila superior (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 71).

Tabla 13. Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{2v}.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 71.

La columna izquierda de una tabla de caracteres da una lista de especies de simetría. Estas se utilizan junto con los números o caracteres de la parte principal de la tabla para indicar las propiedades de simetría, por ejemplo, de orbitales moleculares o de modos de vibración molecular en espectroscopia infrarroja (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 71).

Aunque las especies de simetría en las tablas de caracteres están en mayúsculas (A_1, E, T_{2g}) y de esta forma se indican los modos de vibración normal, las correspondientes especies de simetría para orbitales moleculares están en minúsculas (a_1, e, t_{2g}). Las especies de simetría nos dan información sobre las degeneraciones de la siguiente manera (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 71):

- A y B (o a y b) indican no degenerado;
- E (o e) se refiere a doblemente degenerado;
- T (o t) significa tres veces degenerado.

Las tablas de caracteres se usan para indicar la simetría de los orbitales y para comprender que simetrías de orbitales están permitidas para una molécula que posee una simetría determinada (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 71).

La importancia de la simetría en la química está asociada al conocimiento más profundo de la geometría molecular y de los sistemas cristalinos resultantes de ésta. Además, es esencial en discusiones de espectroscopia molecular y estudio propiedades moleculares como lo son la actividad óptica, momento dipolo y la construcción de orbitales moleculares, ya que debe existir un traslape positivo de los orbitales y sus energías similares (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 60).

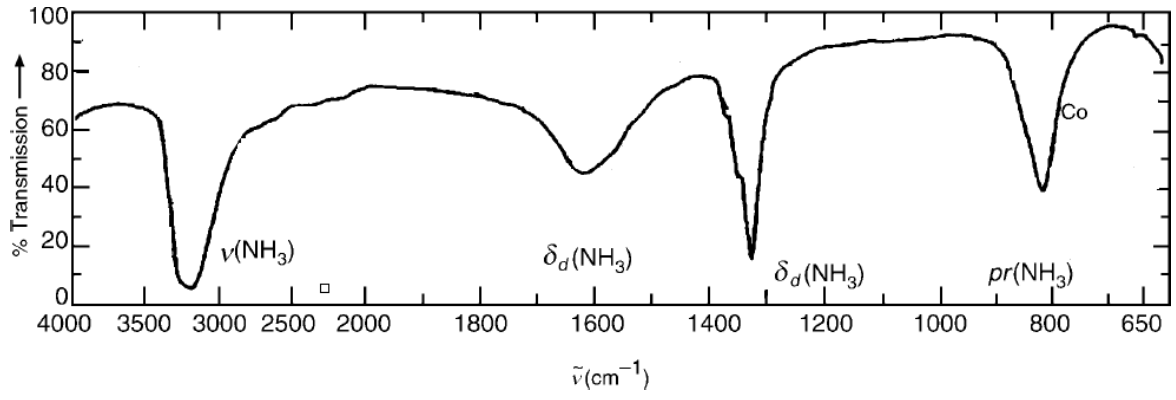
6.5.3. Introducción a la espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia de absorción de luz infrarroja (IR) está asociada a movimientos vibracionales y rotacionales en las moléculas, sin que ocurran transiciones electrónicas. Los espectros infrarrojos se originan debido a transiciones entre niveles vibracionales de los enlaces de una molécula y se observan como espectros de absorción en la región del infrarrojo (Skoog, Holler y Crounch, 2008, p. 431).

Desde un punto de vista cuántico, una vibración es activa en el espectro IR si el momento dipolar (μ) de la molécula cambia durante la vibración**.** La región del espectro infrarrojo comprende desde 20 cm^{-1} (IR lejano) hasta 14,000 cm^{-1} (IR cercano), sin embargo, la región más utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos químicos es la que comprende de 4000 a 400 cm^{-1}, denominado IR medio (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 99).

En los espectros IR generalmente las unidades usadas en el eje de las abscisas son el número de onda (cm^{-1}) y/o la longitud de onda (μm), mientras que en el eje de las ordenadas se usa la transmitancia (%) o la absorbancia (A). La escala de dichos ejes no suele ser constante, esto con el propósito de mostrar una mejor forma en las bandas (denominación de las señales que se obtienen en los espectros IR) que aparecen, como se puede observar en la región a partir de 2000 cm^{-1} del espectro IR de la Figura 63 correspondiente a $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

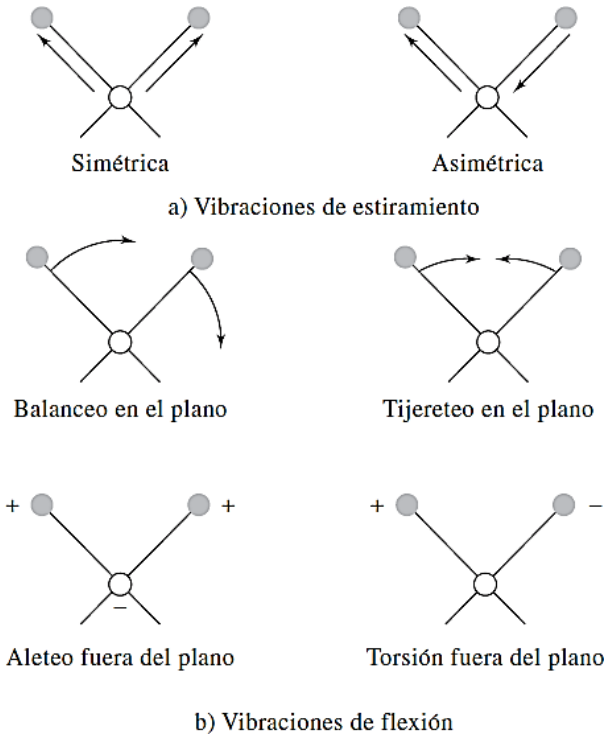
Figura 63. Espectro IR (600 a 4000 cm^{-1}) del complejo $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.



Fuente: Nakamoto, 2009, p. 2

Existen dos tipos básicos de vibraciones de los enlaces: de estiramiento y de flexión. En el primer caso hay un cambio continuo entre la distancia de dos átomos a lo largo del enlace entre ellos. En las vibraciones de flexión ocurre un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, balanceo, aleteo y torsión (Skoog *et al.,* 2008, p. 433). Todos los tipos de vibraciones se muestran en la Figura 64.

Figura 64. Tipos de vibraciones que puede presentar una molécula: a) vibraciones de estiramiento y b) vibraciones de flexión. Los signos (+) indica que el movimiento es hacia el frente del plano, mientras que el signo (–) indica que el movimiento es hacia atrás del plano.



Fuente: Skoog et al., 2008, p. 433.

Una vibración de estiramiento se denota con la letra griega nu (*v*), mientras que una vibración de flexión se indica con la letra griega delta (*δ*). Por ejemplo, *v* (CH) (Vibración de estiramiento del enlace C-H), *δ* (CH) (Vibración de flexión del enlace C-H). Además, según la simetría las vibraciones se clasifican como simétricas, asimétricas y degeneradas (Quintero, 2015, p. 24), la definición de cada una y su símbolo se resumen en la Tabla 14.

Tabla 14. Clasificación, descripción y símbolos de las vibraciones de acuerdo con su simetría.

Tipo de vibración	Descripción	Símbolo*
Simétricas	Las cuáles se producen sin modificar la simetría molecular.	*s*
Asimétricas	En las cuales se tiene pérdida de simetría molecular.	*as*
Degeneradas	Vibraciones varias que, debido al contenido energético, absorben a la misma frecuencia y conducen a una única banda de absorción.	*e*
*Son usados como subíndices. Ejemplo: v_s, v_{as}, δ_s, *etc.*		

Fuente: Quintero, 2015, p. 24.

Para determinar la cantidad de vibraciones posibles en una molécula poliatómica se usa la siguiente relación (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 72 y Skoog *et al.,* 2008, p. 437).

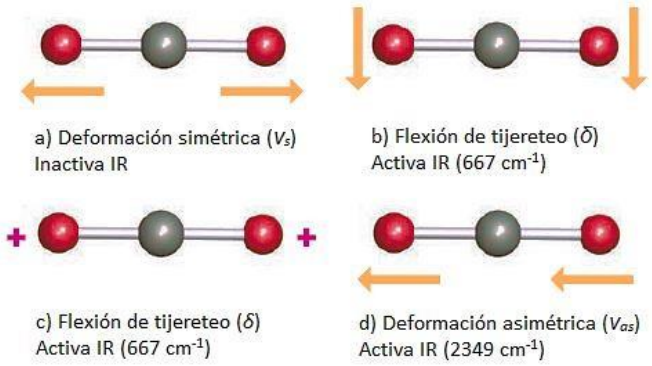
$$Vibraciones\ de\ modo\ normal\ en\ una\ molécula\ lineal = (3N - 5)$$

$$Vibraciones\ de\ modo\ normal\ en\ una\ molécula\ no\ lineal = (3N - 6)$$

$$En\ donde: N = Número\ de\ átomos\ de\ la\ molécula.$$

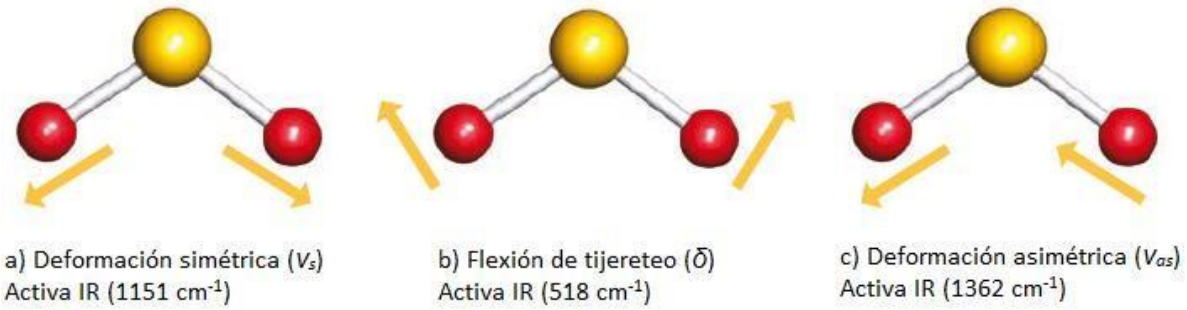
Aplicando la relación anterior a las moléculas de CO_2 y SO_2, la molécula de CO_2 presenta 4 vibraciones de modo normal, mientras que la molécula de SO_2 presenta 3 vibraciones de modo normal, las cuales se detallan en la Figura 65 y Figura 66 respectivamente.

Figura 65. Vibraciones de modo normal de la molécula de CO_2. La vibración a) no genera un cambio en el momento dipolar, en comparación con las vibraciones b), c) y d).



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 72.

Figura 66.- Vibraciones de modo normal de la molécula de SO_2, observe que todas ellas generan un cambio en el momento dipolar.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p.73.

Sin embargo, no todas estas vibraciones producen un cambio en el momento dipolar de la molécula, las que sí lo hacen se denominan vibraciones activas IR. Hay cuatro factores que tienden a producir menos bandas de absorción experimentales que el número teórico de vibraciones de modo normal (Skoog *et al.,* 2008, p. 437), los cuales son cuando:

1) La simetría de la molécula es tal que una vibración particular no produce cambios en el momento dipolar.
2) Las energías de dos o más vibraciones son idénticas o casi idénticas.
3) La intensidad de absorción es tan baja que es indetectable por los equipos de medición.
4) La energía vibracional se encuentra en una región de números de onda fuera del intervalo de trabajo del instrumento.

De igual modo es posible encontrar más bandas de absorción que las esperadas, debido a la existencia de bandas de sobretonos.

La energía de una vibración y el número de onda del correspondiente máximo de absorción, pueden ser afectados por otros osciladores de la molécula o estar acoplados a ellos. Algunos de los factores que influyen en el grado de estos acoplamientos se muestran a continuación (Skoog *et al.,* 2008, p. 437):

1) Ocurre un fuerte acoplamiento entre vibraciones de estiramiento sólo cuando hay un átomo común en las dos vibraciones.
2) La interacción entre las vibraciones de flexión requiere un enlace común entre los grupos que vibran.

3) El acoplamiento entre una vibración de estiramiento y una vibración de flexión puede ocurrir si el enlace que sufre el estiramiento forma uno de los lados del ángulo que varía en la vibración de flexión.
4) La mayor interacción tiene lugar cuando las energías individuales de los grupos acoplados son aproximadamente iguales.
5) Se observa poca o ninguna interacción entre grupos separados por dos o más enlaces.
6) El acoplamiento requiere que las vibraciones sean de especies de la misma simetría.

Los espectros IR de compuestos orgánicos e inorgánicos, generalmente se dividen en dos regiones, por encima de 1200 cm^{-1} aparecen bandas asignadas a grupos específicos, algunas de ellas se resumen en la Tabla 15. Mientras que bandas por debajo de 1200 cm^{-1} se deben a estiramiento de enlace simple, deformaciones y modos vibracionales del marco molecular, esta región se denomina huellas dactilares y las señales que en ella aparecen representan una firma diagnóstica del compuesto (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 99 y Skoog *et al., 2008, p. 464*).

Tabla 15. Regiones en que aparecen señales de absorción de grupos específicos de Espectros IR.

Grupo funcional	∂~ / cm^{-1}	Grupo funcional	∂~ / cm^{-1}
O-H	3700-3500	CO ligante (Terminal MCO)	2200-1900
O-H (Enlazado a H)	3500-3000	CO ligante (Puente M_2CO)	1900-1700
N-H	3500-3200	NO (Terminal, ligante MNO)	1900-1650
C-H	3000-2850	NO (Terminal, angular MNO)	1690-1525
B-H (Terminal)	2650-2350	CN ligante (Terminal MCN)	2200-2000
B-H (Puente)	2100-1600	B-Cl	1000-600
S-H	2700-2550	C-Cl	1000-600
P-H	2450-2275	Si-Cl	750-600
Si-H	2250-2100	N-Cl	800-600
Al-H	1800-1700	P-Cl	600-450
C=O (Orgánico)	1750-1650	O-Cl	1200-700
C=N (Orgánico)	1690-1630	S-Cl	750-400
M = Átomo metálico.			

Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 100.

Sin embargo, el valor del límite a 1200 cm^{-1} es generalizado, pues para cada tipo de compuesto puede variar la zona de la huella dactilar, sin embargo, es de gran importancia pues permite identificar compuestos al comparar sus espectros (Skoog *et al.*, 2008, p. 464). En la Figura 67, se observa los espectros IR del 2-hexanol y del 2-cloro-2-metilbutano y sus correspondientes señales, así como la región de la huella dactilar para cada uno.

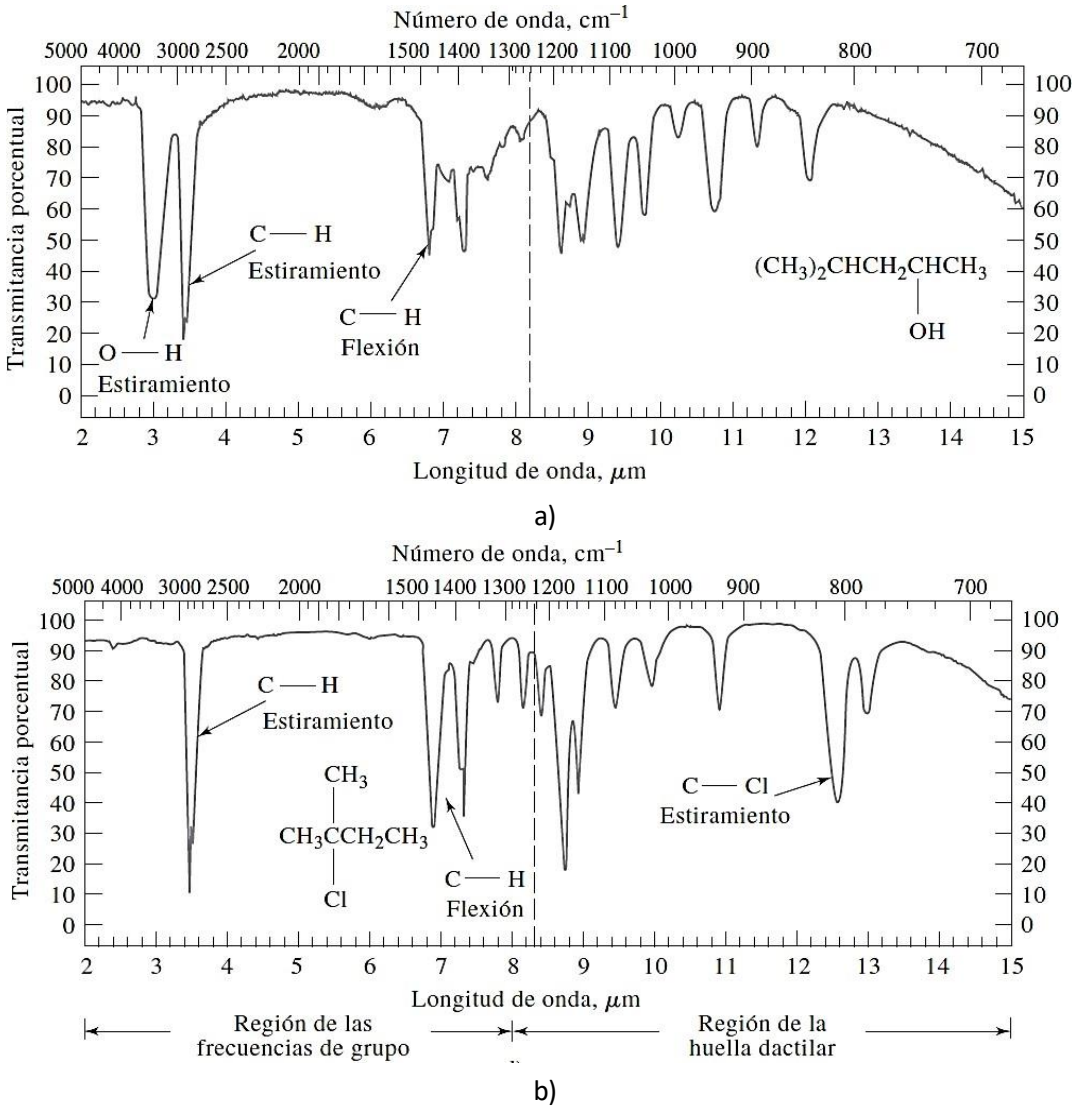
En cambio, muchos compuestos inorgánicos simples como boruros, siliciuros, nitruros y óxidos no absorben radiación en la región del IR medio, la cual fue durante muchos años la región infrarroja cubierta por la mayoría de los espectrómetros comerciales, por lo que una característica importante de los compuestos inorgánicos es que presentan absorción infrarroja en la zona de 600 a 10 cm^{-1} (Nyquist y Kagel, 1971, p. 1).

Para compuestos de coordinación los modos normales de vibración que involucran a los enlaces metal-ligante absorben en la región del infrarrojo lejano, es decir, en números de onda por debajo de 600 cm^{-1} y esta zona es considerada como huella dactilar para estos compuestos debido a la singularidad de las señales para cada compuesto.

En general la información derivada de los espectros de IR se obtiene por la aplicación del método empírico: la identificación de un compuesto se hace a partir del estudio sistemático del espectro correspondiente, se empieza por identificar los grupos funcionales, para esto se hace uso de tablas de grupos funcionales (Tabla 16), en donde aparece el número de onda en cm^{-1} de las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales, considerando que los enlaces próximos pueden modificarlas ligeramente, entonces se observará un desplazamiento de bandas (Quintero, 2015, p. 24).

De cualquier forma, es importante tener en cuenta que, si un espectro no contiene la absorción típica de cierto grupo funcional, la molécula no contiene dicho grupo (Quintero, 2015, p. 25)**.** Esto se puede comprobar comparando los espectros de la Figura 67, y las señales correspondientes a los grupos funcionales de cada molécula.

Figura 67. Espectros IR de a) 2-hexanol y b) 2-cloro-2-metilbutano, en donde se puede observar la delimitación de las regiones de frecuencias de grupo y de huella dactilar.



Fuente: Skoog et al., 2008, p. 461.

Sin embargo, la aplicación de la simetría molecular y los innumerables estudios en este campo han permitido establecer entre otras cosas el número de vibraciones de estiramiento correspondientes al enlace metal-ligante (M-L) esperadas en moléculas de compuestos de coordinación del tipo [MXnYm] a partir de la geometría y el grupo puntual de una entidad molecular, las cuales se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16. Vibraciones de estiramiento metal-ligante (M-L) esperadas para complejos de fórmula $[MX_nY_m]$ de acuerdo con su geometría y grupo puntual.

Compuesto	Geometría	Grupo puntual	Estiramiento M-X	Estiramiento M-Y
MX_6	Octaédrica	O_h	F_{1u}	
MX_5Y	Octaédrica	C_{4v}	$2\,A_1, E$	A_1
trans-M_4Y_2	Octaédrica	D_{4h}	E_u	A_{2u}
cis-M_4Y_2	Octaédrica	C_{2v}	$2\,A_1, B_1, B_2$	A_1, B_1
mer-MX_3Y_3	Octaédrica	C_{2v}	$2\,A_1, B_2$	$2\,A_1, B_1$
fac-MX_3Y_3	Octaédrica	C_{3v}	A_1, E	A_1, E
MX_5	Bipirámide trigonal	D_{3h}	A''_2, E'	
MX_5	Pirámide tetragonal	C_{4v}	$2\,A_1, E$	
MX_4	Tetraédrica	T_d	F_2	
MX_3Y	Tetraédrica	C_{3v}	A_1, E	A_1
MX_2Y_2	Tetraédrica	C_{2v}	A_1, B_1	A_1, B_2
Polímero MX_2Y_2	Octaédrica	C_i	$2\,A_u$	A_u
MX_4	Cuadrada	D_{4h}	E_u	
MX_3Y	Plana	C_{2v}	$2\,A_1, B_1$	A_1
tras-MX_2Y_2	Plana	D_{2h}	B_{3u}	B_{2u}
cis-MX_2Y_2	Plana	C_{2v}	A_1, B_2	A_1, B_2
MX_3	Piramidal	C_{3v}	A_1, E	
MX_3	Plana	D_{3h}	E'	

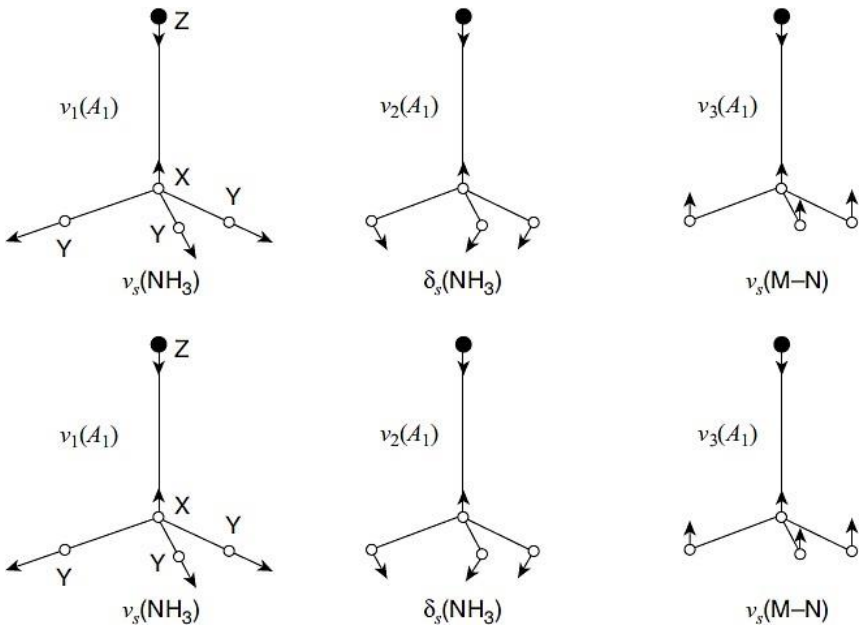
Fuente: Nakamoto, 2009, p. 379.

La aplicación de la espectroscopia IR a los compuestos de coordinación es muy amplia y extensa para ser estudiada a fondo en este material, por lo que para ofrecer una revisión general se mostrarán las señales características de ciertos ligantes considerados como "básicos" como se muestra a continuación.

6.5.3.1. Amino complejos.

Para asignar las vibraciones de grupo del ligante amino es conveniente usar los seis modos normales de vibración de un complejo simple 1:1 (metal:ligante) como se muestra en la Figura 68, además de estas señales se encuentra la correspondiente a la vibración de deformación N-M-N, las cuales se resumen en la Tabla 17. Se debe de tomar en cuenta que esta asignación es solo para complejos con grupos amino como únicos ligantes en su estructura (Nakamoto, 2009, pp. 1-2).

Figura 68. Modos normales de vibración para una molécula tetraédrica del tipo ZYX_3, como lo es el ligante amino unido a un átomo metálico.



Fuente: Nakamoto, 2009, p. 2.

Tabla 17. Regiones de aparición usuales de las señales IR de los amino complejos.

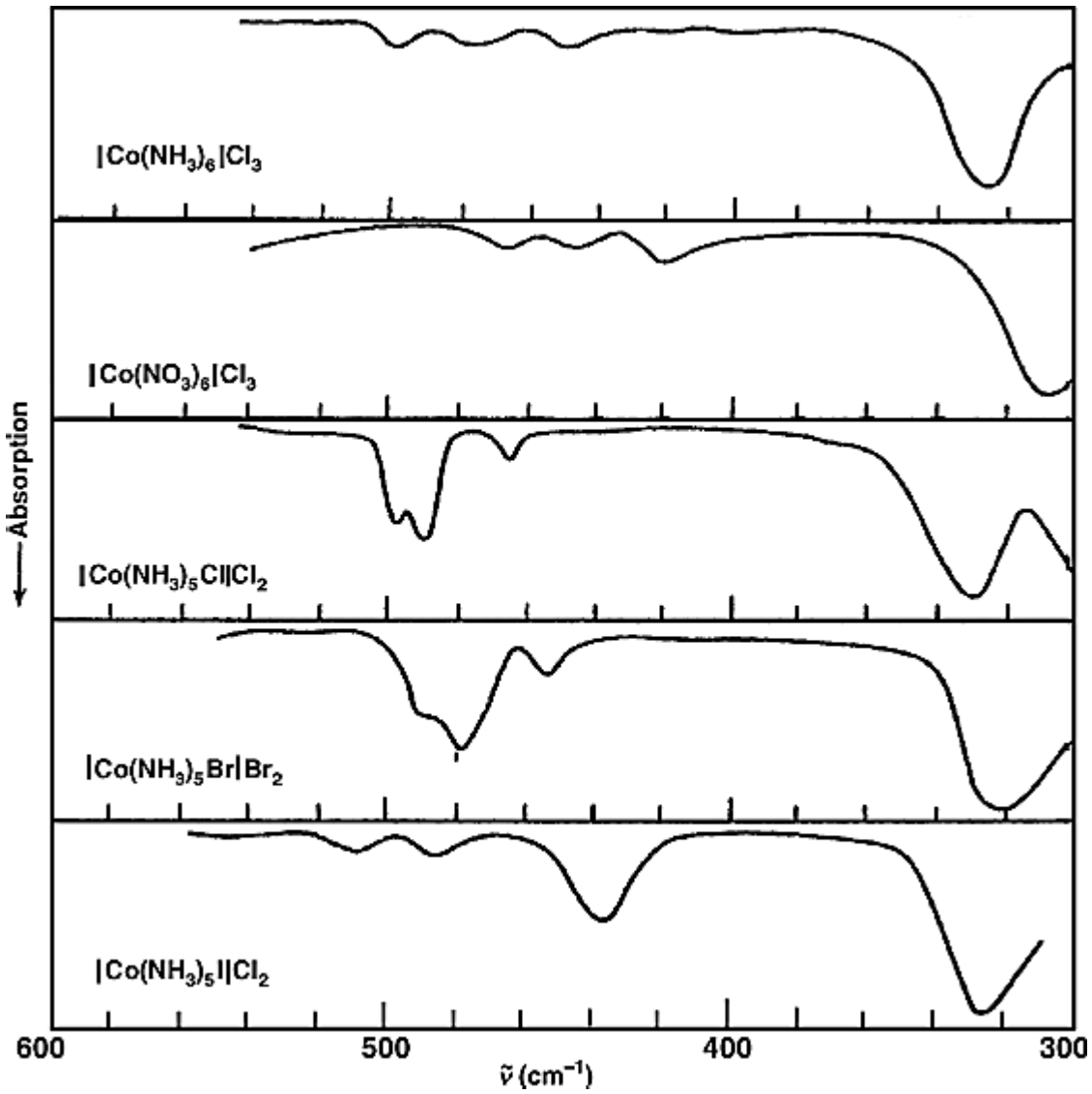
$\nu\sim(cm^{-1})$						
Flexión simétrica $\nu_s(NH_3)$	Flexión asimétrica $\nu_a(NH_3)$	Deformación simétrica δ_s(HNH)	Deformación asimétrica δ_a(HNH)	Vibraciones de balanceo $\rho_r(NH_3)$	Flexión ν(MN)	Deformación δ(NMN)
3400-3000		1650-1550	1370-1000	950-590	550-300	325-90

Fuente: Nakamoto, 2009, pp. 1-5.

6.5.3.2. Halogenoamino complejos.

Si los grupos amino (NH_3) de un complejo de hexamina se reemplazan parcialmente por otros grupos, las vibraciones degeneradas se dividen debido a la disminución de la simetría, y aparecen nuevas bandas pertenecientes a otros grupos (Nakamoto, 2009, p. 8), esto se puede observar en la Figura 69 para un amino complejo de Co (III) y la sustitución de un ligante amino por ligantes halógeno, en donde la sustitución de un ligante amino por ligantes halógenos genera la aparición de nuevas señales que corresponden al enlace metal-halógeno.

Figura 69. Espectros IR en la región de 600 a 300 cm^{-1} de ciertos halógeno amino complejos.

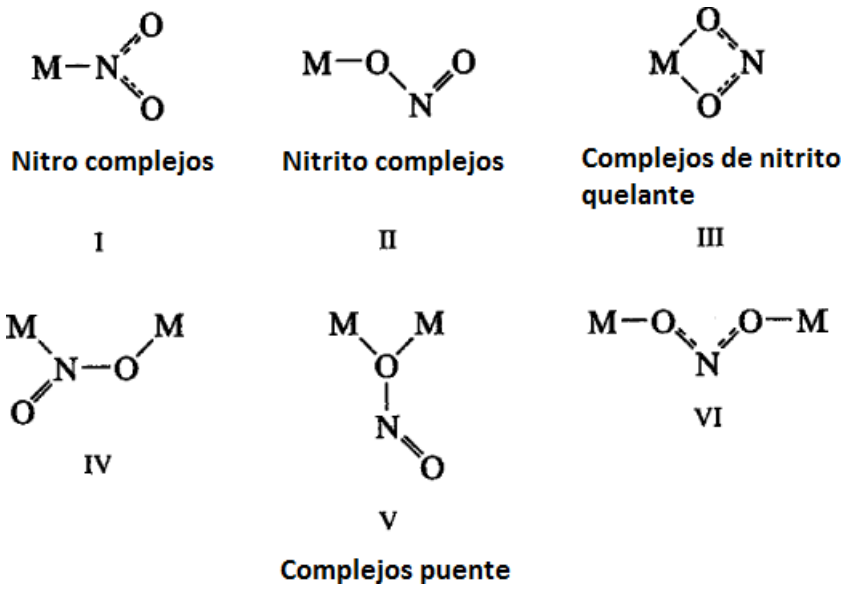


Fuente: Nakamoto, 2009, p. 9.

6.5.3.3. Nitro y nitrito complejos.

Debido a que el ion nitrito puede coordinarse a un metal de varias formas (Figura 70), esta característica permite que sea fácil distinguir entre las diferentes configuraciones que adopta mediante la espectroscopia vibracional (Nakamoto, 2009, p. 52).

Figura 70. Diferentes configuraciones que puede adoptar el ion nitrito (NO_2^-) al enlazarse a uno o dos centros metálicos.



Fuente: Nakamoto, 2009, p. 52.

6.5.3.4. Nitro complejos.

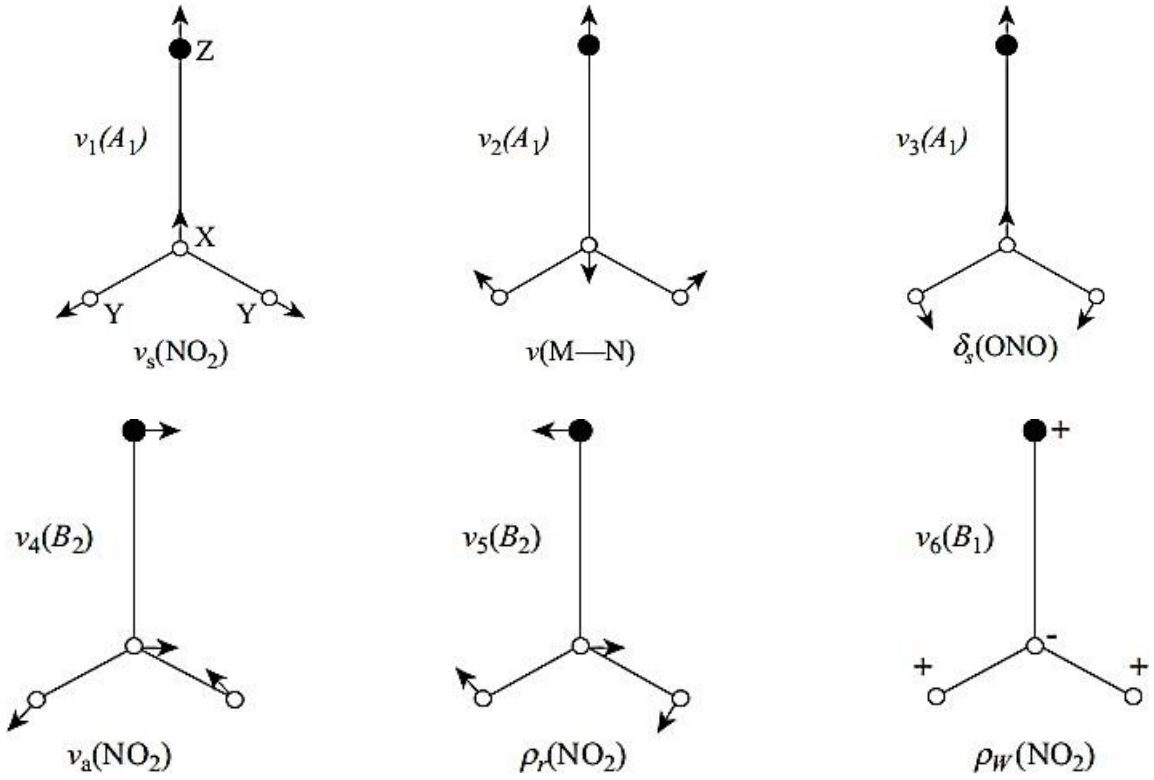
Los modos vibracionales normales del grupo nitro (NO_2) unido mediante el átomo de nitrógeno (M-N) son aproximados a los de una molécula del tipo ZXY_2 de geometría plana, las cuales se muestran en la Figura 71. Además de estas vibraciones, la vibración correspondiente a la torsión de NO_2 y las correspondientes a las vibraciones esqueléticas de todo el complejo aparecen a baja frecuencia (Nakamoto, 2009, p. 52). Las regiones en que aparecen las señales características de este ligante se resumen en la Tabla 18.

Tabla 18. Regiones en donde aparecen las señales características del ligante nitro en compuestos de coordinación.

$\nu\sim(cm^{-1})$					
$\nu_a(NO_2)$	$\nu_s(NO_2)$	δ(ONO)	ρ_w(NO2)	ν(MN)	$\rho_r(NO_2)$
1470-1370	1340-1320	855-820	660-430	450-290	310-240

Fuente: Nakamoto, 2009, pp.52-53.

Figura 71. Modos vibracionales normales para una molécula de geometría trigonal plana del tipo ZXY_2 aplicado al ligante nitrito (NO_2^-) enlazado a un átomo metálico mediante el átomo de nitrógeno.



Fuente: Nakamoto, 2009, p. 53.

Hay muchos complejos nitro que contienen otros ligandos como NH_3 y Cl, en estos casos, el interés principal ha sido la distinción de estereoisómeros por las reglas de selección de simetría y las diferencias en las frecuencias entre los isómeros. Por ejemplo, para distinguir a los isómeros *cis* y *trans* del complejo $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$, se usa la regla: el isómero *cis* presenta más bandas que el isómero *trans*. En cambio, para distinguir a los isómeros *fac* y *mer* del complejo $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$ se puede observar que las vibraciones de $\delta(NO_2)$ y $\rho_w(NO_2)$ son más altas para el isómero *fac* (Grupo puntual C_3, 832 y 625 cm^{-1} respectivamente), mientras que el isómero *mer* (Grupo puntual C_{2v}, 825 y 610 cm^{-1} respectivamente) (Nakamoto, 2009, p. 54).

6.5.3.5. Nitrito complejo.

Si el grupo NO_2 está unido al metal mediante el átomo de O, es un complejo de nitrito. En este caso las dos vibraciones v(NO_2) están separadas, v(N=O) y v(NO) aparecen a 1485-1400 y 1110-1050 cm^{-1} respectivamente, esta es la base para distinguir entre un nitro y nitrito complejo. Además de que, los complejos de nitrito carecen de las vibraciones de balanceo cerca de 620 cm^{-1} que aparecen en todos los complejos nitro (Nakamoto, 2009, p. 55). En la Tabla 19 se muestra un resumen de las zonas en que aparecen las vibraciones correspondientes a los complejos con el ligante nitrito.

Tabla 19. Regiones en que aparecen las vibraciones características del ligante nitrito.

$\nu\sim(cm^{-1})$				
ν(N=O)	ν(NO)	δ(ONO)	ν(MN)	$\rho_r(NO_2)$
1485-1400	1110-1050	855-820	360-340	310-240

Fuente: Nakamoto, 2009, pp. 54-55

6.5.3.6. Complejos del quelato nitrito.

Si el grupo nitrito es quelante, las vibraciones de ν(N=O) y ν(NO) del grupo nitrito se desplazarán a una frecuencia superior e inferior, respectivamente, con respecto a los complejos de nitrito unidentado (Nakamoto, 2009, p. 56).

6.5.3.7. Vibraciones de compuestos hidratados, acuo e hidroxo complejos.

Las moléculas de agua que se encuentran fuera de la esfera de coordinación no forman enlaces covalentes coordinados con los centros metálicos, estos compuestos se denominan hidratados. En estos casos la molécula de agua presenta absorción a 3550-3200 cm^{-1} (estiramiento asimétrico y simétrico del enlace OH respectivamente) y en 1630-1600 cm^{-1} (flexión HOH). Además de observarse bandas en 600~100 cm^{-1} correspondientes a oscilaciones rotacionales (Nakamoto, 2009, p. 58).

6.5.3.8. Acuo complejos (H_2O).

En adición a los 3 modos vibracionales de la molécula libre de agua, el agua coordinada exhibe los modos vibracionales mostrados en la Figura 71, por lo que las vibraciones características de la molécula de agua actuando como ligante acuo se resumen en la Tabla 20.

Tabla 20.- Regiones en que aparecen las vibraciones características del ligante acuo.

$\nu\sim(cm^{-1})$					
ν_a(OH)	ν_s(OH)	δ(HOH)	$\rho_r(H_2O)$	$\rho_w(H_2O)$	ν(MO)
3550-3200		1630-1600	800-450	580-390	490-300

Fuente: Nakamoto, 2009, pp. 57-60.

6.5.3.9. Hidroxo complejos (OH)

El grupo hidroxo puede distinguirse del grupo acuo debido a que el primero carece de la señal correspondiente a la deformación δ(HOH), sin embargo, por debajo de 1200 cm^{-1} aparece la señal debida a la flexión simétrica δ_s(MOH) y asimétrica δ_a(MOH). Mientras que cuando el ion hidróxido actúa como ligante puente esta señal aparece a un menor número de onda (Nakamoto, 2009, p. 61).

6.5.3.10. Cianocomplejos (CN)

Los cianocomplejos pueden identificarse fácilmente debido a la banda característica de la vibración de estiramiento ν(CN), la cual aparece a 2200-2000 cm^{-1}, puede ser distinguida de la vibración de estiramiento ν(CN) del ion cianuro libre (CN^-) en solución acuosa, la cual aparece a 2080 cm^{-1} (Nakamoto, 2009, p. 110). Además, se pueden observar vibraciones a baja frecuencia, las cuales se resumen en la Tabla 21.

Tabla 21. Regiones en que aparecen las vibraciones características de los cianocomplejos.

$\nu\sim(cm^{-1})$			
ν(CN)	ν(MC)	δ(MCN)	δ(CMC)
2200-2000	600-350	500-350	130-60

Fuente: Nakamoto, 2009, pp. 110, 113.

6.5.3.11. Complejos de tiocianato (SCN).

El ion SCN^- posee la capacidad de coordinarse a un metal mediante el átomo de nitrógeno, azufre o ambos (M-SCN-M´), se han establecido algunos criterios empíricos para determinar mediante que átomo se enlaza el ligante SCN^- a un átomo metálico (Nakamoto, 2009, p. 121), los cuales se resumen a continuación:

- La frecuencia de estiramiento *v*(CN) aparece a un número de onda más bajo en complejos enlazados mediante el átomo de N (cerca y por debajo de 2050 cm^{-1}) que cuando se enlaza mediante el átomo de S (cerca de 2100 cm^{-1}). Los complejos puentes muestran la *v*(CN) muy por encima de los 2100 cm^{-1}.
- La vibración de estiramiento v(CS) se considera como prueba diagnóstica relevante: en complejos enlazadas mediante el átomo de N aparece en 860-780 cm^{-1}, mientras que aparece a 720-690 cm^{-1} cuando se enlaza mediante el átomo de S. Sin embargo, esta banda es muy débil y puede ser superpuesta por otras bandas que aparecen en esta región.
- Un complejo unido mediante el átomo de N presenta una banda aguda correspondiente a *δ*(NCS) cerca de 480 cm^{-1}, mientras que si está unido por el átomo de S aparecen varias bandas de baja intensidad cerca de 420 cm^{-1}, sin embargo, estas bandas son débiles y tienden a ser superpuestas por otras bandas.
- La intensidad de la señal *v*(CN) es mayor en los complejos unidos mediante el átomo de N y de menor intensidad cuando se enlaza mediante el átomo de S.
- En la región del infrarrojo lejano, la vibración *v*(MN) aparece a mayor número de onda que *v*(MS). Pero son muy sensibles a la estructura general del complejo y a la naturaleza del metal.

6.5.3.12. Complejos de monóxido de carbono (CO).

La mayoría de los complejos de carbonilo presentan bandas *v*(CO) fuertes y nítidas en la región de 2100-1800 cm^{-1}, además de que esta vibración no presenta acoplamiento con otros modos y no se confunden con otras vibraciones. Si el CO forma un puente entre dos metales su *v*(CO) aparece en 1900-1800 cm^{-1}. Mientras que si forma un aducto al enlazarse mediante el átomo de O aparece cerca de 1300 cm^{-1} (Nakamoto, 2009, p. 132). Además de esta vibración característica, en la Tabla 22 se muestran las regiones en que aparecen las señales típicas para complejos de carbonilo.

Tabla 22. Regiones en que aparecen las vibraciones características de complejos de carbonilo.

$\nu\sim(cm^{-1})$			
v(CO)	*v*(MC)	*δ*(MCO)	*δ*(CMC)
2100-1800	650-330	600-340	100-80

Fuente: Nakamoto, 2009, pp. 132-134.

6.5.3.13. Halógeno complejos.

Los halógenos (X) son los ligantes más comunes en la química de coordinación, las vibraciones *v*(MX) aparecen a bajas frecuencias y se muestran en la Tabla 23. Estas señales se desplazan a una frecuencia mayor cuando el estado de oxidación del metal es alto.

Tabla 23. Regiones en que aparecen las vibraciones v(MX) de todos los ligantes halógenos.

$v\sim(cm^{-1})$			
v(MF)	*v*(MCl)	*v*(MBr)	*v*(MI)
750-500	400-200	300-200	200-100

Fuente: Nakamoto, 2009, p. 193.

6.5.3.14. Complejos de hidruro.

Complejos metálicos que contienen al grupo hidruro como ligante (M-H) presentan vibraciones de estiramiento *v*(MH) y vibraciones de flexión *δ*(MH) en 2250-1700 y 800-600 cm^{-1} respectivamente (Nakamoto, 2009, p. 190).

6.5.4. Ejercicios resueltos.

A. Determina los elementos de simetría y el grupo puntual de las siguientes moléculas, usando el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) para determinar la geometría molecular.

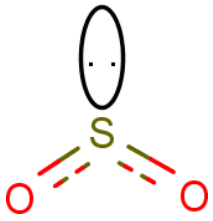
1. SO_2 (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
   No. de e^- de valencia= 6(2) + 6= 18 e^- de valencia

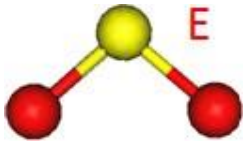


S: 6-4=2
O: 6-7=-1



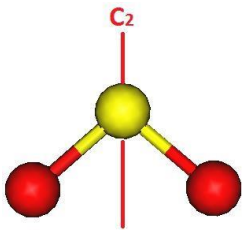


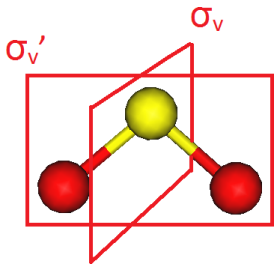
   b) Determinar:
   No. de dominios de e^- enlazantes: 2
   No. de dominios de e^- no enlazantes: 1



   c) Determinar:
   Geometría dominios de e^-: Trigonal plana
   Geometría molecular: Angular

2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
   1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
   2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz)) que contienen al eje C_2 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
   No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
   No tiene





3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z), 2 σ_v}

2. H_2O_2 (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

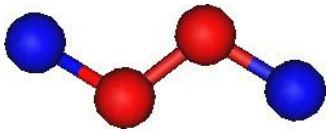
1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 6(2) + 1(2) = 14 e^- de valencia



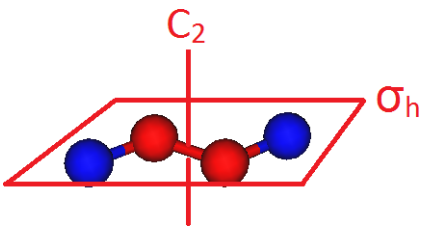
      O: 6-(2+4) = 0
      H: 1-(1+0) = 0

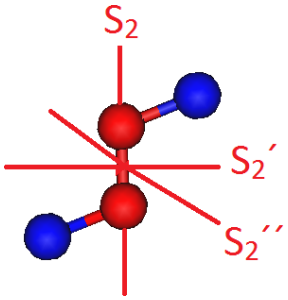
   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 2 (Para cada átomo de oxígeno)
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 2 (Para cada átomo de oxígeno)

   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Tetraédrica
      Geometría molecular: Angular



2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 ejes C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy) perpendicular al eje C_2 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      A la mitad de enlace O-O
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      3 ejes S_2 (S_2 (x), S_2' (y) y S_2'' (z))

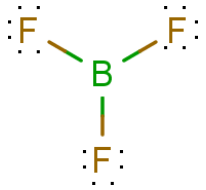




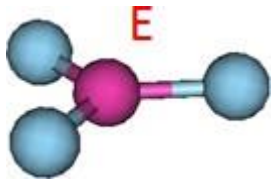
3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2h} = {E, C_2 (z), σ_h, 3 S_2}

3. BF_3 (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 3 + 7(3) = 24 e^- de valencia

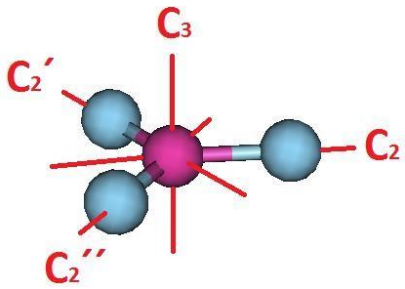


      B: 3 - (0 + 3) = 0
      F: 7 – (6 + 1) = 0

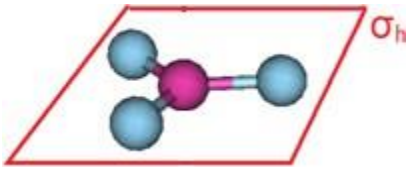


   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 3
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 0

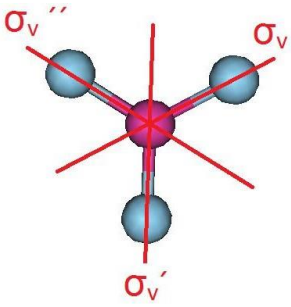
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Trigonal plana
      Geometría molecular: Trigonal plana



2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_3 (z)
      3 ejes C_2 (C_2 (x), C_2` (xy) y C_2`` (xy))
      perpendiculares al eje C_3 (z)



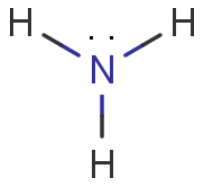
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy) perpendicular al eje C_3 (z)
      3 planos σ_v (σ_v (xz), σ_v` (xyz) y σ_v`` (xyz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No tiene

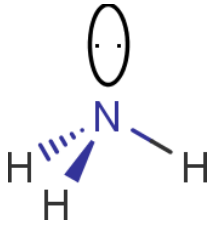


3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   D_{3h} = {E, C_3 (z), 3 C_2, σ_h, 3 σ_v}

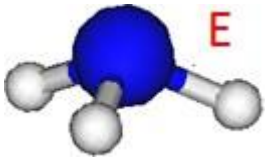
4. NH_3 (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 5 + 1(3) = 8 e^- de valencia



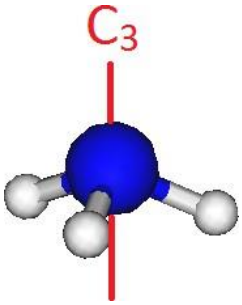


      N: 5 – (2+3) = 0
      H: 1 – 1 = 0
   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 3
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 1



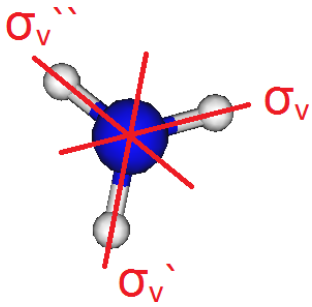
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Tetraédrica
      Geometría molecular: Pirámide trigonal

2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_3 (z)



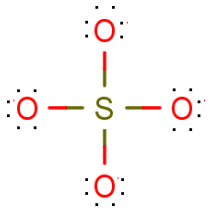
   c) Planos de simetría (σ)
      3 planos σ_v (σ_v (xz), σ_v` (xyz) y σ_v`` (xyz)) que contienen al eje C_3 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No tiene

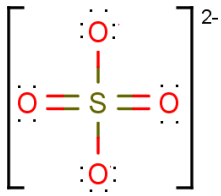
3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{3v} = {E, C_3 (z), 3 σ_v}

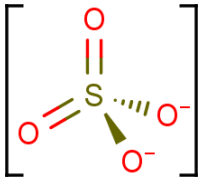


5. $(SO_4)^{2-}$ (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

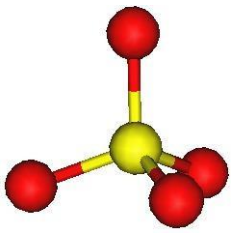
1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 6 + 6(4) + 2 = 32 e^- de valencia



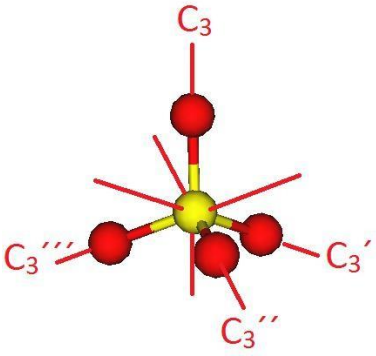


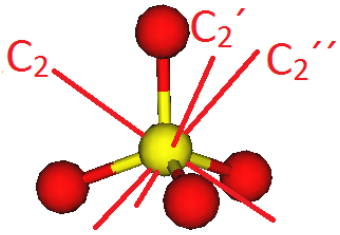


      S: 6 - (0+4) = +2
      O: 6 - (6+1) = -1
   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 4
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 0
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Tetraédrica
      Geometría molecular: Tetraédrica

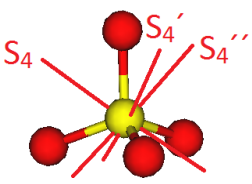


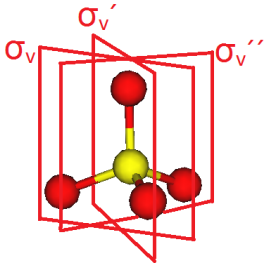
2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      4 ejes C_3 (C_3, C_3', C_3'' y C_3''')
      3 ejes C_2 (C_2, C_2' y C_2'')
   c) Planos de simetría (σ)
      6 planos σ_v (σ_v, σ_v', σ_v'', σ_v''', σ_v'''' y σ_v''''')
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      3 ejes S_4 (S_4, S_4' y S_4'')

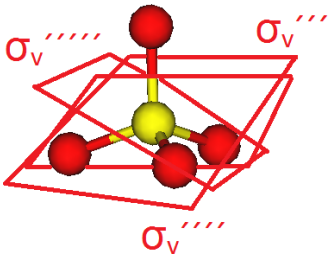




3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   T_d

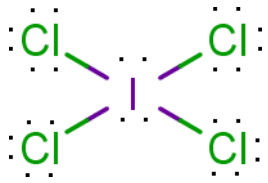


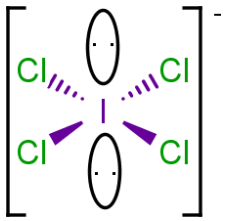




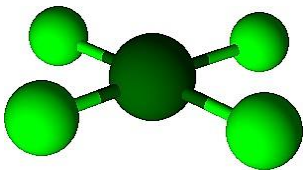
6. $[ICl_4]^-$ (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 7 + 7(4) + 1 = 36 e^- de valencia

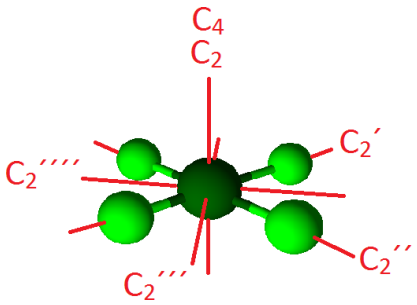




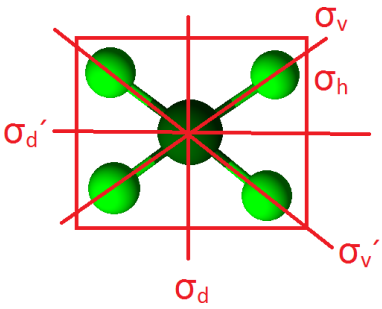
      I: 7 – (4+4) = -1
      Cl: 7 – (6+1) = 0



   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 4
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 2
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Octaédrica
      Geometría molecular: Cuadrada



2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_4 (z)
      1 eje C_2 (z)
      4 ejes C_2 (C_2' (xy), C_2'' (xy), C_2''' (y) y C_2'''' (x))
      perpendiculares al eje C_4 (z) y C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy) perpendicular al eje C_4 (z)
      2 planos σ_v (σ_v (xyz) y σ_v' (xyz)) que contienen
      al eje C_4 (z) y C_2 (z)
      2 planos σ_d (σ_d (yz) y σ_d' (xz)) que contienen
      al eje C_4 (z) y C_2 (z)

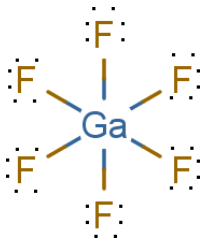


   d) Centro de inversión (*i*)
      En el átomo de yodo.
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No tiene

3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6)
   D_{4h} = {E, C_4 (z), 5 C_2, σ_h, 2 σ_v, σ_d, *i*}.

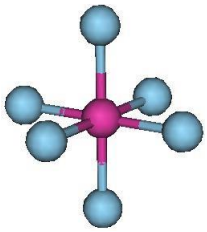
7. $[GaF_6]^{3-}$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 26)

1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e- de valencia= 3 + 6(7) + 3 = 48 e- de valencia

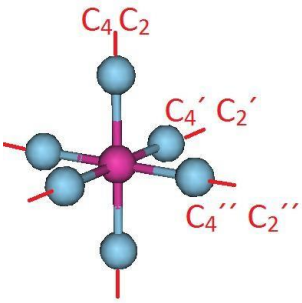


Ga: 3 – (6 + 0) = -3

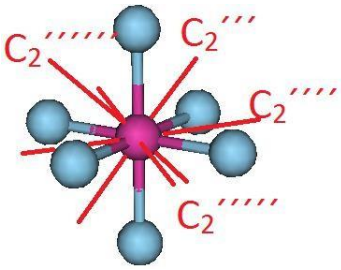
F: 7 – (1 + 6) = 0

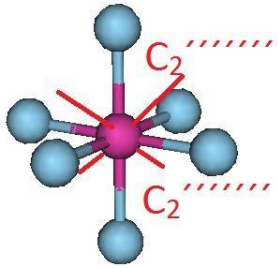


   b) Determinar:
      No. de dominios de e- enlazantes: 6
      No. de dominios de e- no enlazantes: 0
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Octaédrica
      Geometría molecular: Octaédrica

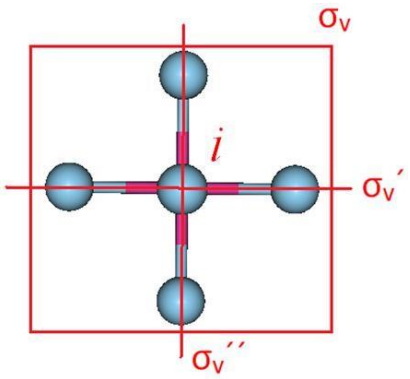


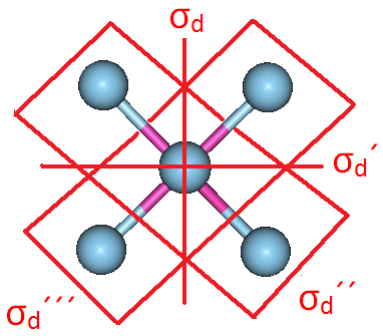
2) Identificar los elementos de simetría (Tabla 5).
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      3 ejes C_4 (C_4, $C_4´$ y $C_4´´$)
      9 ejes C_2 (C_2, $C_2´$, $C_2´´$, $C_2´´´$, $C_2´´´´$, $C_2´´´´´$, $C_2´´´´´´$, $C_2´´´´´´´$ y $C_2´´´´´´´´$)
   c) Planos de simetría (σ)
      3 planos σ_v (σ_v, $\sigma_v´$ y $\sigma_v´´$)
      6 planos σ_d (σ_d, $\sigma_d´$, $\sigma_d´´$, $\sigma_d´´´$, $\sigma_d´´´´$ y $\sigma_d´´´´´$)
   d) Centro de inversión (*i*)
      En el átomo de Ga
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No tiene

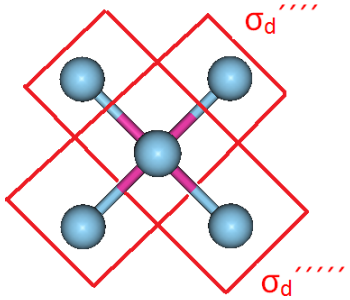




3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   O_h

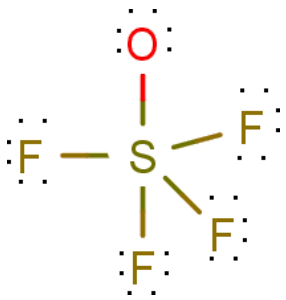

σv
i
σv´
σv´´

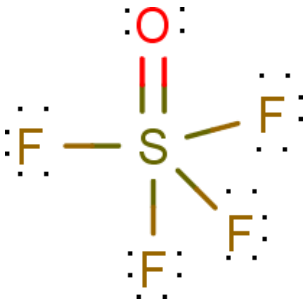

σd
σd´
σd´´´
σd´´

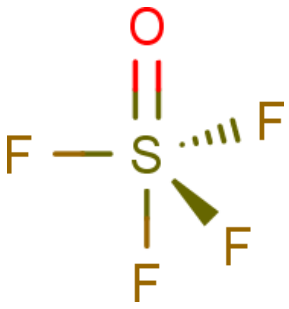

σd´´´´
σd´´´´´

8. SOF_4 (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 85).

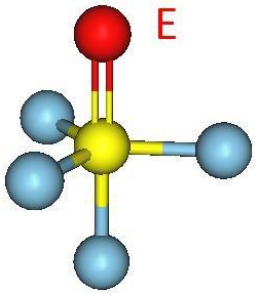
1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 6 + 6 + 7(4) = 40 e^- de valencia



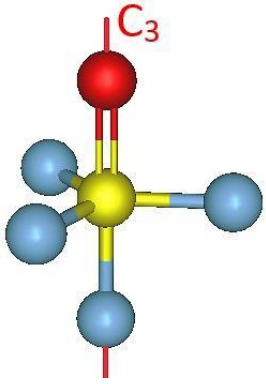




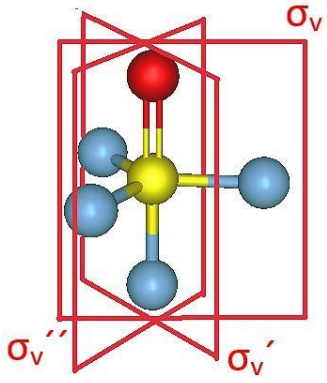
      S: 6 – (0+5) = +1 S: 6 – (0+6) = 0
      O: 6 – (6+1) = -1 O: 6 – (4+2) = 0
      F: 7 – (6+1) = 0 F: 7 – (6+1) = 0



   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 5
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 0
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Bipirámide trigonal
      Geometría molecular: Bipirámide trigonal



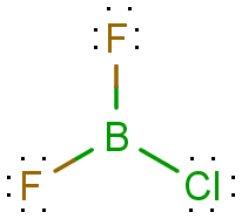
2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_3 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      3 planos σ_v (σ_v (yz), σ_v' (xyz) y σ_v'' (xyz)) que contienen al eje C_3 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No tiene



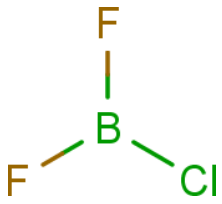
3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{3v} = {E, C_3 (z), 3 σ_v}

9. $BClF_2$ (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

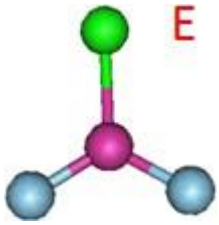
1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 3 + 7 + 7(2) = 24 e^- de valencia



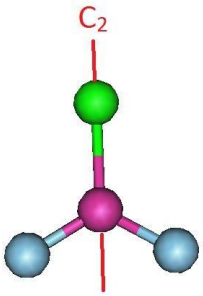
B: 3 – 3 = 0
F: 7 – (6 + 1) = 0
Cl: 7 – (6 + 1) = 0

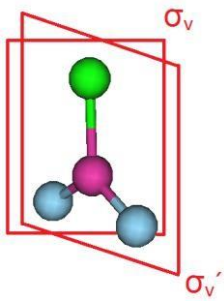


   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 3
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 0
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Trigonal plano
      Geometría molecular: Trigonal plano



2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz)) que contienen al eje C_2 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No tiene





3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z), 2 σ_v}

10. $[Ag(CN)_2]^-$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 19).

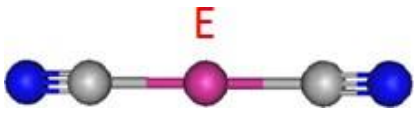
1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 1 + 4(1) + 5(2) + 1 = 20 e^- de valencia



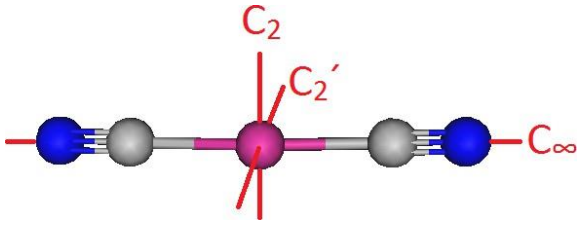


Ag: 1 – (2 + 0) = -1
C: 4 – (2 + 2) = 0
N: 5 – (1 + 4) = 0

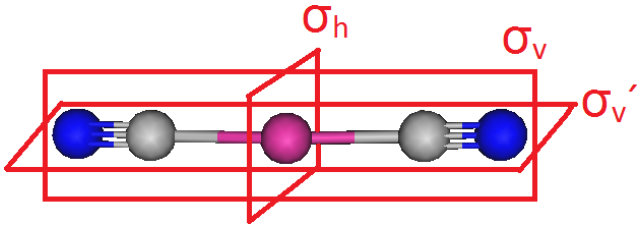
   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 2
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 0

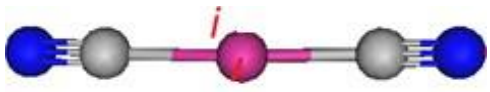


   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Lineal
      Geometría molecular: Lineal



2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_∞ (x)
      ∞ ejes C_2 (C_2 y C_2')
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (yz)
      ∞ planos σ_v (σ_v y σ_v')
   d) Centro de inversión (*i*)
      En el átomo de Ag
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee

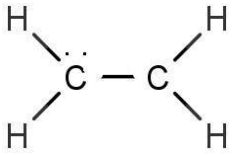




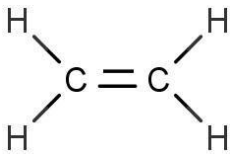
3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   $D_{\infty h}$ = {E, C_∞ (x), ∞ C_2, σ_h, ∞ σ_v, *i*}

11. CH_2CH_2 (Bersuker, 2010, p.82)

1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
   No. de e^- de valencia= 4(2) + 1(4) = 12 e^- de valencia

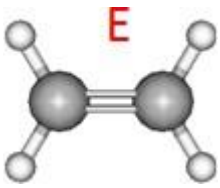


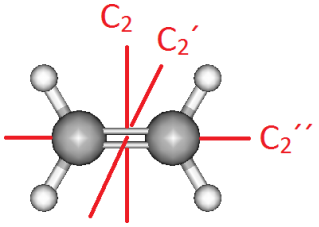
C: 4 – (3+2) = -1
C: 4 – (3+2) = +1
H: 1 – (1+0) = 0



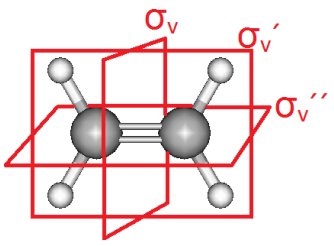
   b) Determinar:
   No. de dominios de e^- enlazantes: 3
   No. de dominios de e^- no enlazantes: 0
   c) Determinar:
   Geometría dominios de e^-: Trigonal plana (Para cada átomo de C)
   Geometría molecular: Trigonal plana (Para cada átomo de C)

2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
   3 ejes C_2 (C_2 (z), C_2' (y) y C_2'' (x))
   c) Planos de simetría (σ)
   3 planos σ_v (σ_v (yz), σ_v' (xz) y σ_v'' (xy)) que contienen a los ejes C_2
   d) Centro de inversión (*i*)
   A la mitad del enlace C=C
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
   No posee



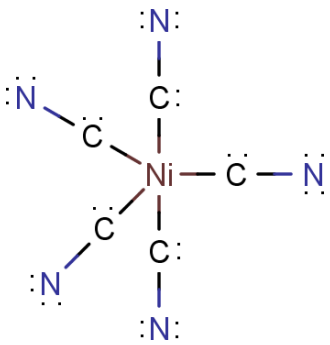


3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_i = {E, 3 C_2, 3 σ_v, *i*)

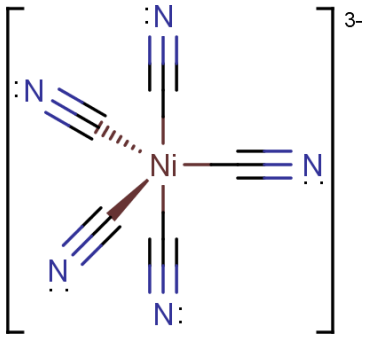


12. $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (Bersuker, 2010, p. 82).

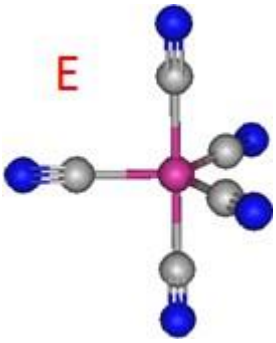
1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 2 + 4(5) + 5(5) + 3 = 50 e^- de valencia



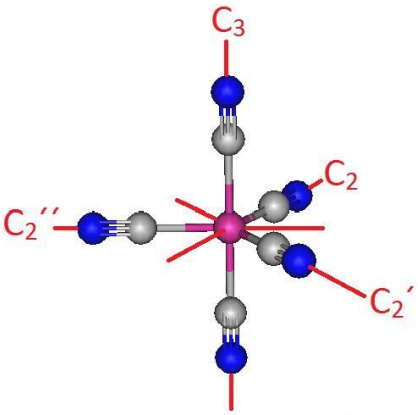
Ni: 2 – (5 + 0) = -3
C: 4 – (2 + 2) = 0
N: 5 – (1 + 4) = 0

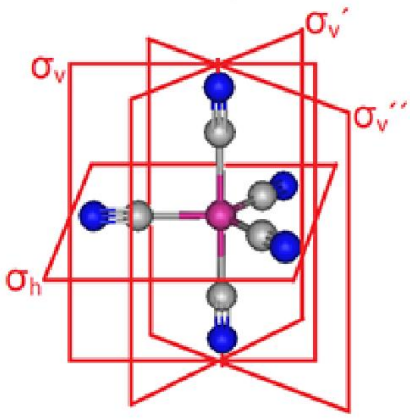


   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 5
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 0
   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Bipiramidal trigonal
      Geometría molecular: Bipiramidal trigonal



2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_3 (z)
      3 ejes C_2 (C_2 (xy), C_2' (xy) y C_2'' (x))
      perpendiculares al eje C_3 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy) perpendicular al eje C_3 (z)
      3 planos σ_v (σ_v (x), σ_v' (xyz) y σ_v'' (xyz))
      que contienen al eje C_3 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No presenta

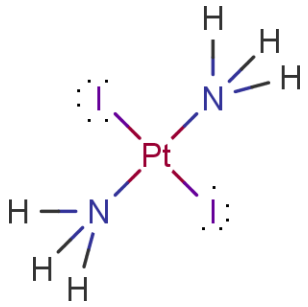




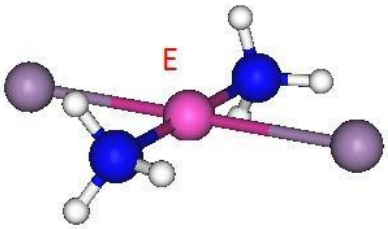
3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   D_{3h} = {E, C_3 (z), 3 C_2, σ_h, 3 σ_v}

13. *Trans*-$[Pt(NH_3)_2I_2]$ (Nakamoto, 2009, p. 10).

1) Determinar la geometría molecular mediante el modelo de RPECV.
   a) Obtener la estructura de Lewis.
      No. de e^- de valencia= 2 + 10 + 6 + 14 = 32 e^- de valencia
      Pt: 2 – (4+0) = -2
      N: 5- (4+0) = +1
      I: 7 – (1+5) = +1
      I: 7 – (1+6) = 0
      Total = 0

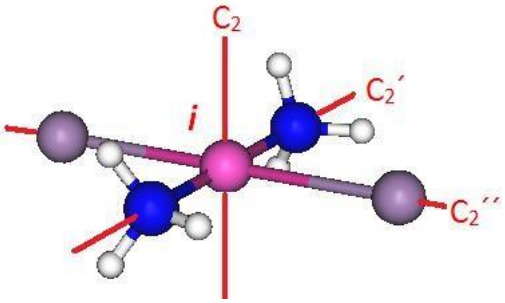


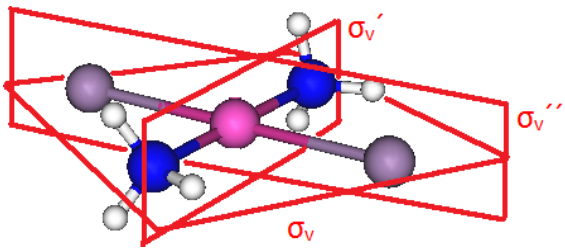
   b) Determinar:
      No. de dominios de e^- enlazantes: 4
      No. de dominios de e^- no enlazantes: 0



   c) Determinar:
      Geometría dominios de e^-: Cuadrada
      Geometría molecular: Cuadrada

2) Identificar los elementos de simetría.
   a) Identidad: (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      3 ejes C_2 (C_2 (z), C_2' (y) y C_2'' (x))
   c) Planos de simetría (σ)
      3 planos σ_v (σ_v (xy), σ' (yz) y σ_v'' (xz))
      Que contienen a los 3 ejes C_2
   d) Centro de inversión (*i*)
      En el átomo de Pt
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee





3) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   D_{2h} = {E, 3 C_2, 3 σ_v, *i*}

B. En los siguientes ejercicios de espectroscopia infrarroja determine lo que se le pide.

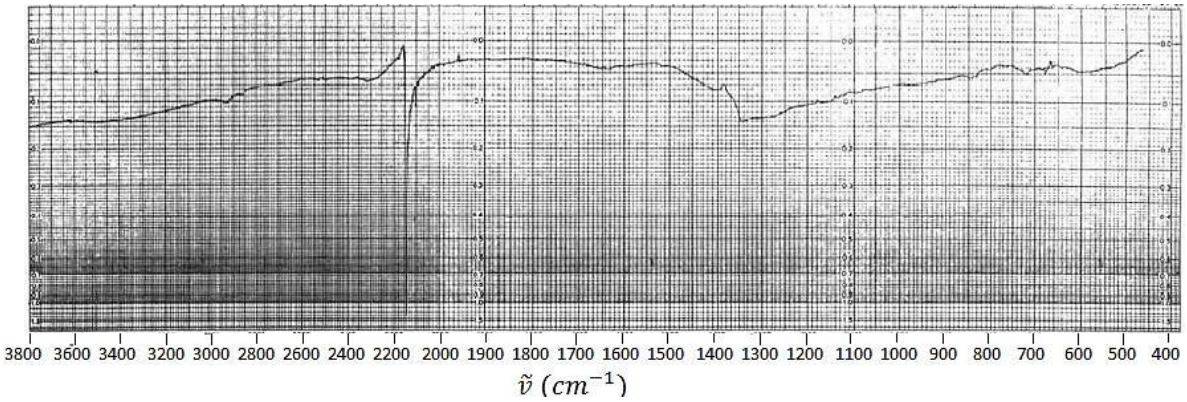
1. Los siguientes espectros IR corresponden a dos complejos de cianuro con plata (I) E1 y con cobre (I) E2 respectivamente, se sabe hasta el momento que ambos poseen dos iones cianuro como ligantes por cada átomo metálico y como catión un átomo de potasio. (Nota: los espectros presentados están divididos en 2 zonas). Determine:

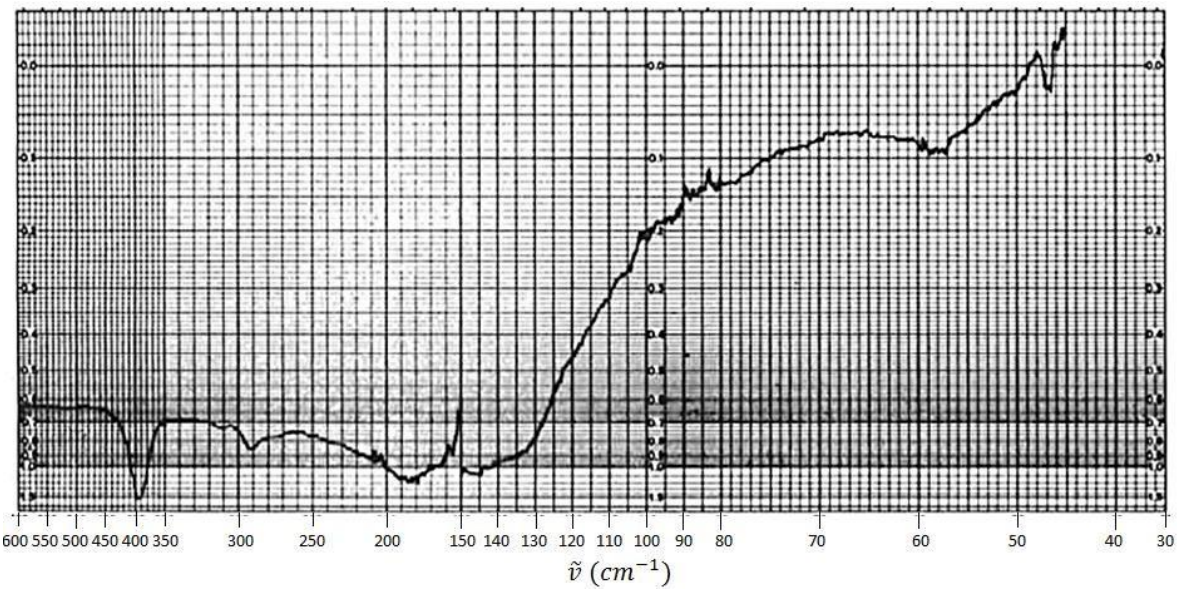
a) El número de vibraciones de modo normal para cada complejo, sin considerar el catión potasio.

b) Asigne las bandas principales y diga si los complejos están o no hidratados, analice los espectros para confirmar o rechazar esta idea. Explique su respuesta.

c) ¿A qué vibraciones corresponden las demás señales observadas en los espectros IR?

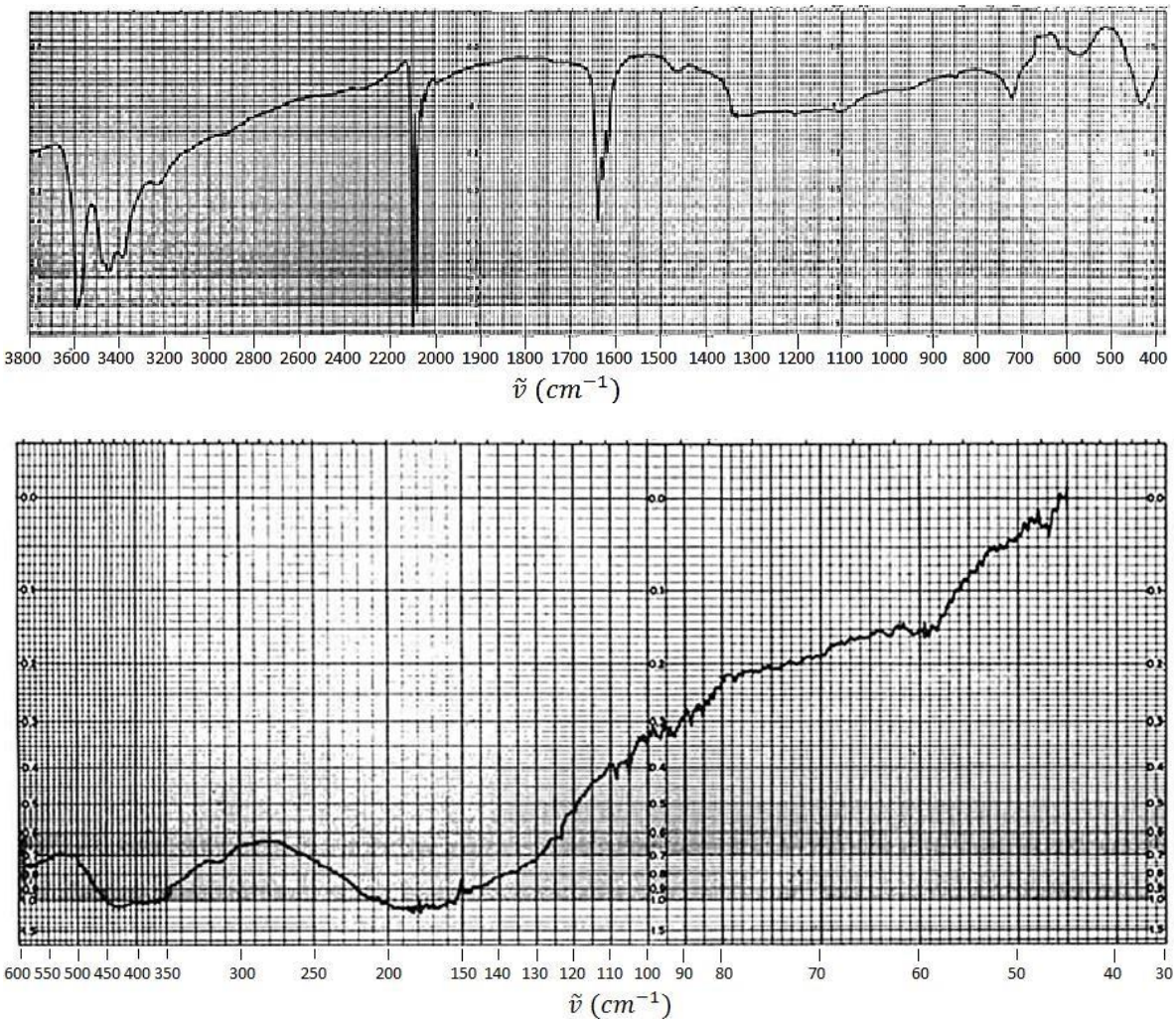
Espectro infrarrojo E1





Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 64, 65.

Espectro infrarrojo E2



Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 64, 65

a) Anión $[Ag(CN)_2]^-$ Molécula lineal

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 5 = 3(5) - 5 = 10$$

Anión $[Cu(CN)_2]^-$ Molécula lineal

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 5 = 3(5) - 5 = 10$$

b) El complejo de plata no se encuentra hidratado, pues en su correspondiente espectro (E1) no aparecen las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento ν_a(OH) y ν_s(OH) responsables de la molécula de agua en la zona de 3550-3200 cm^{-1}, al igual que no aparecen las vibraciones de flexión δ(HOH) en 1630-

1600 cm^{-1}, así como las correspondientes bandas debidas a oscilaciones rotacionales de la molécula de agua.

Mientras que el complejo de cobre presenta en 3580 cm^{-1} y 3450 cm^{-1} las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento ν_a(OH) y ν_s(OH) respectivamente, demás, en 1640cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración δ(HOH), y en 720cm^{-1}, 570 cm-1 y 430 cm^{-1} se observan señales debidas a oscilaciones rotacionales de la molécula de agua.

c) En el espectro E1 se observa en 2150 cm^{-1} la vibración de estiramiento ν(CN). Mientras que en 390 cm^{-1}, 185 cm^{-1} y 58 cm^{-1} las señales debidas a ν(AgC), δ(AgCN) y δ(CAgC) respectivamente.

Para el espectro E2 además de las señales ya asignadas a la molécula de agua, se puede observar en 2100 cm^{-1} la señal característica de ν(CN), mientras que en 430 cm^{-1}, 180 cm^{-1} y 60 cm^{-1} se observan las señales correspondientes a ν(CuC), δ(CuCN) y δ(CCuC) respectivamente, las cuales concuerdan con las señales del espectro E1.

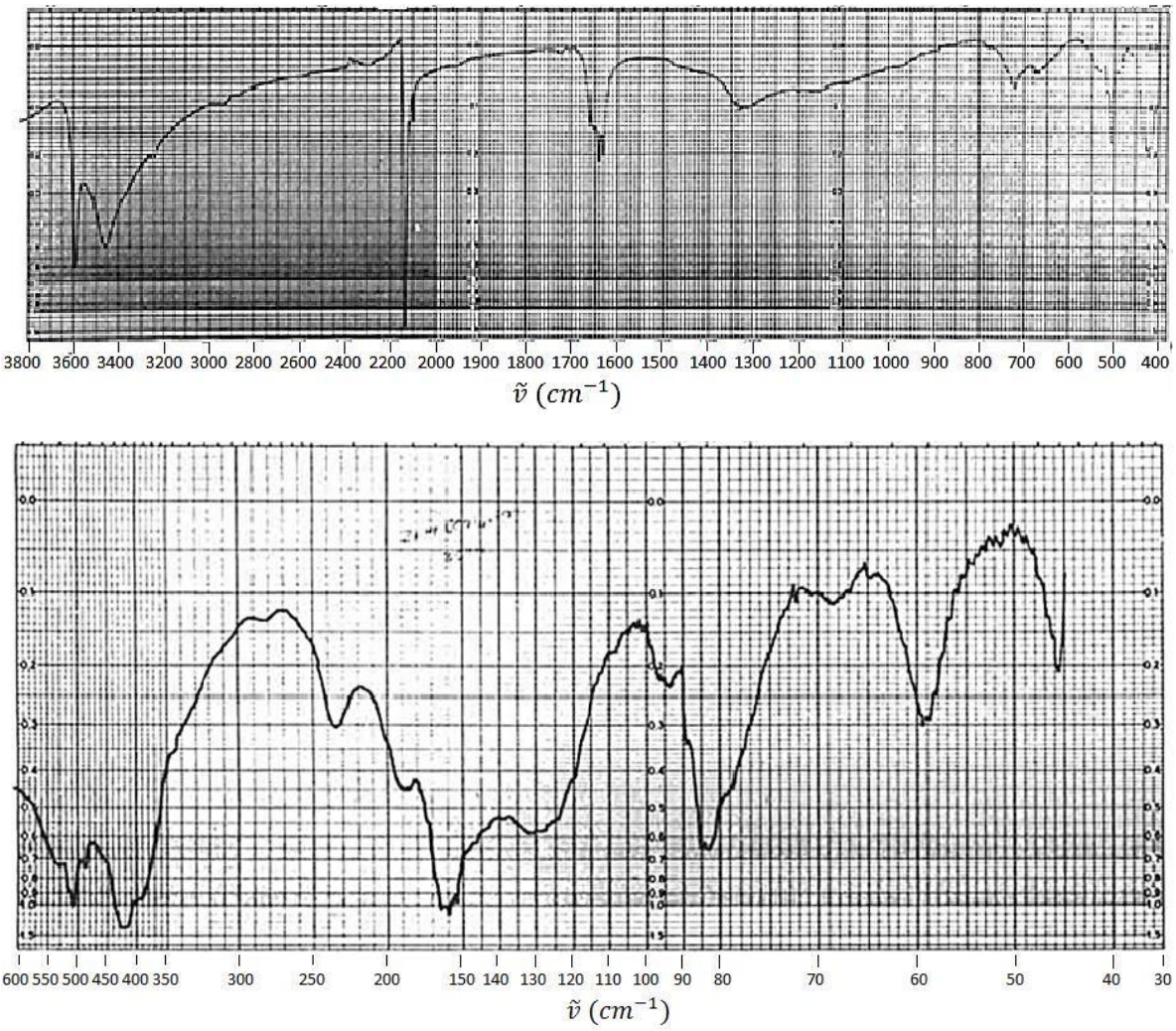
2. Se llevó a cabo la síntesis de un complejo de Pt (II) e iones cianuro de geometría cuadrada, además de contar con un átomo de bario como catión del anión complejo. Al obtener su espectro IR se observan algunas señales que no corresponden con la información antes mencionada. Realice lo siguiente:

a) Identifique y asigne las señales observadas en el espectro IR correspondientes a las vibraciones permitidas.

b) ¿A qué se deben las señales que aparecen y cuáles son inusuales para un complejo de cianuro?

c) Las vibraciones de estiramiento metal-ligante observadas concuerdan con las esperadas de acuerdo con la Tabla 8.

Espectro infrarrojo E3



Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 68, 69.

a) En 2140cm^{-1} aparece la señal correspondiente a ν(CN), mientras que en 500cm^{-1}, 160cm^{-1} y 59 cm^{-1} aparecen señales atribuibles a ν(PtC), δ(PtCN) y δ(CPtC) respectivamente. Por otra parte, en 3590cm^{-1} y 3460 cm^{-1} se observan señales correspondientes a ν_a(OH) y ν_s(OH) respectivamente y en 1640 cm^{-1} la señal debido a la vibración de flexión δ(HOH) y por debajo de 600 cm^{-1} señales debido a oscilaciones rotacionales de la molécula de agua.

b) Las señales en 3590 cm^{-1}, 3460 cm^{-1}, 1640 cm^{-1} y las observadas por debajo de 600 cm^{-1} indican que el compuesto de Pt(II) está hidratado.

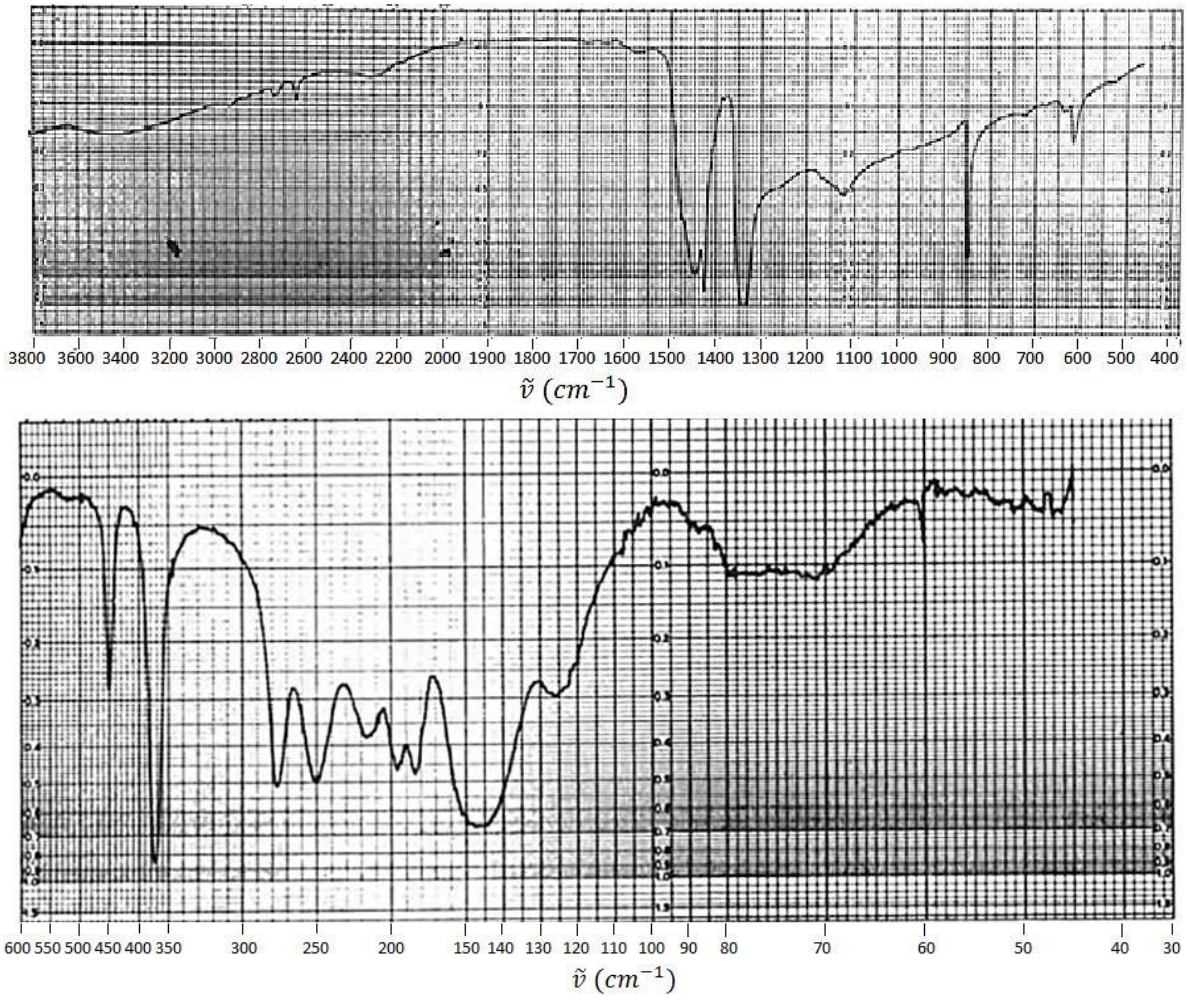
c) De acuerdo con la Tabla 8 se esperan solo una señal debido a vibración de estiramiento Pt-C, lo cual concuerda con lo observado.

3. El espectro E4 corresponde a un complejo de Co (III), el cual se sintetizó usando al ion nitrito como ligante, además, se sabe que el sodio actúa como catión. Lleve a cabo las siguientes actividades:

a) Identifique las señales que aparecen en el espectro y asígnelas a las vibraciones correspondientes.

b) A partir de las vibraciones correspondientes ¿de qué forma se encuentra enlazado al ion metálico?

Espectro infrarrojo E4



Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 124, 125.

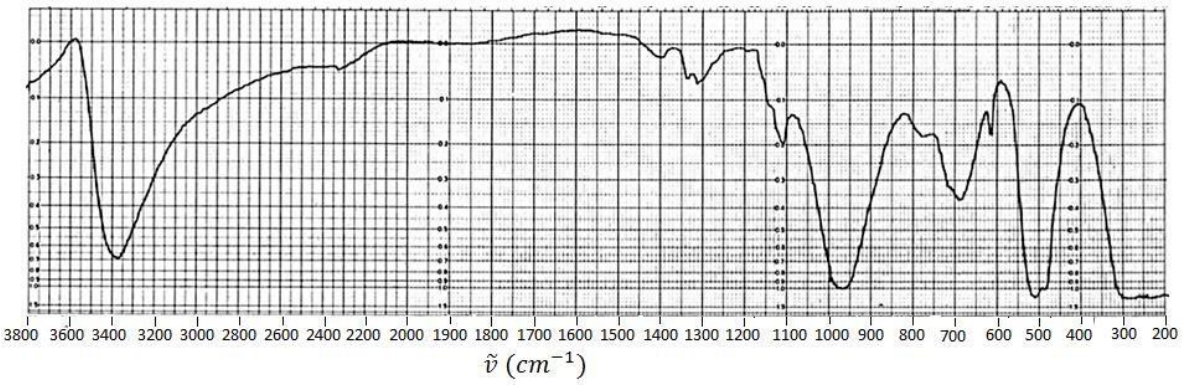
a) En 1450 cm^{-1} y 1340 cm^{-1} aparecen las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento $\nu_a(NO_2)$ y $\nu_s(NO_2)$ respectivamente. Además, en 850 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración de flexiona δ(ONO), en 450 cm^{-1}, 370 cm^{-1} y 250 cm^{-1} se encuentran las señales correspondientes a las vibraciones $\rho_w(NO_2)$, ν(MN) y $\rho_r(NO_2)$ respectivamente.

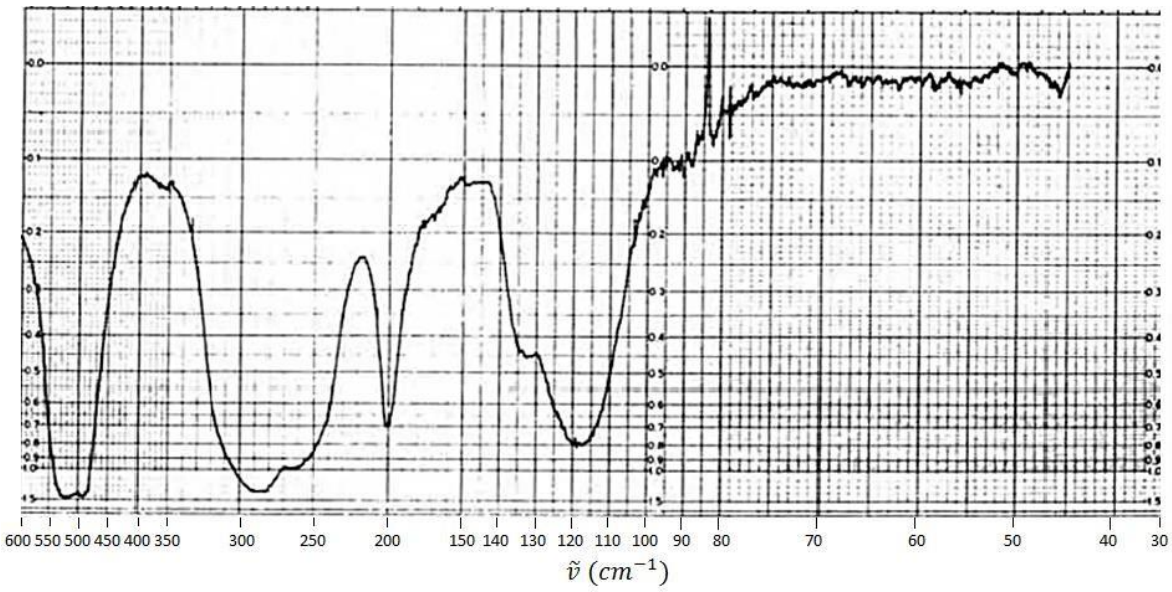
b) A partir de la zona en que aparecen las vibraciones ν_a y ν_s, se puede confirmar que el ligante nitrito se enlaza mediante el átomo de N ya que si la vibración hubiera aparecido en la región de 1110-1050 cm^{-1} el ligante estaría enlazado mediante el átomo de O.

4. Los espectros E5 y E6 corresponden a dos hidroxocomplejos de Sn (IV) y Sb (IV) respectivamente, se sabe que el primero posee al ion sodio como catión, mientras que el segundo al ion potasio. Determine lo siguiente:

a) Calcule el número de vibraciones de modo normal esperadas para cada anión complejo.
b) Asigne las señales observadas con sus vibraciones correspondientes.
c) ¿Qué diferencias observa al comparar ambos espectros, ya que solo difieren en el catión que poseen?

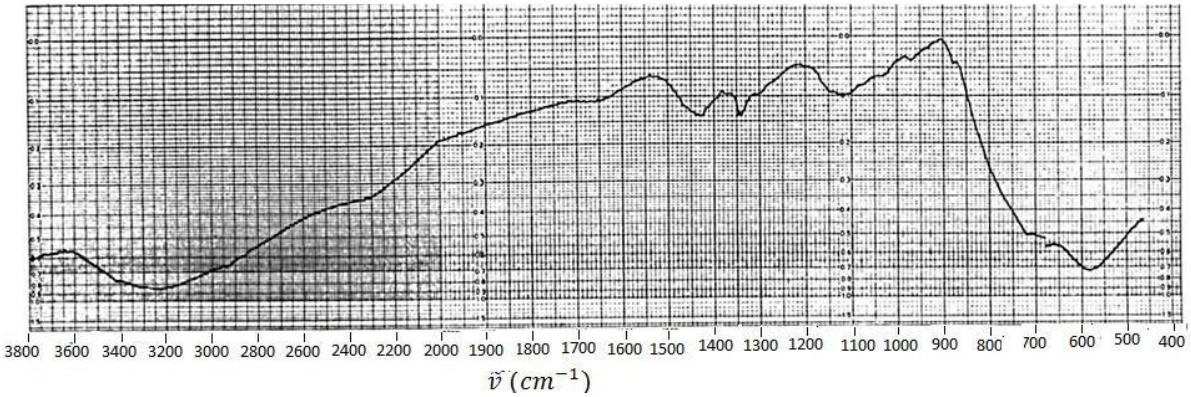
Espectro infrarrojo E5

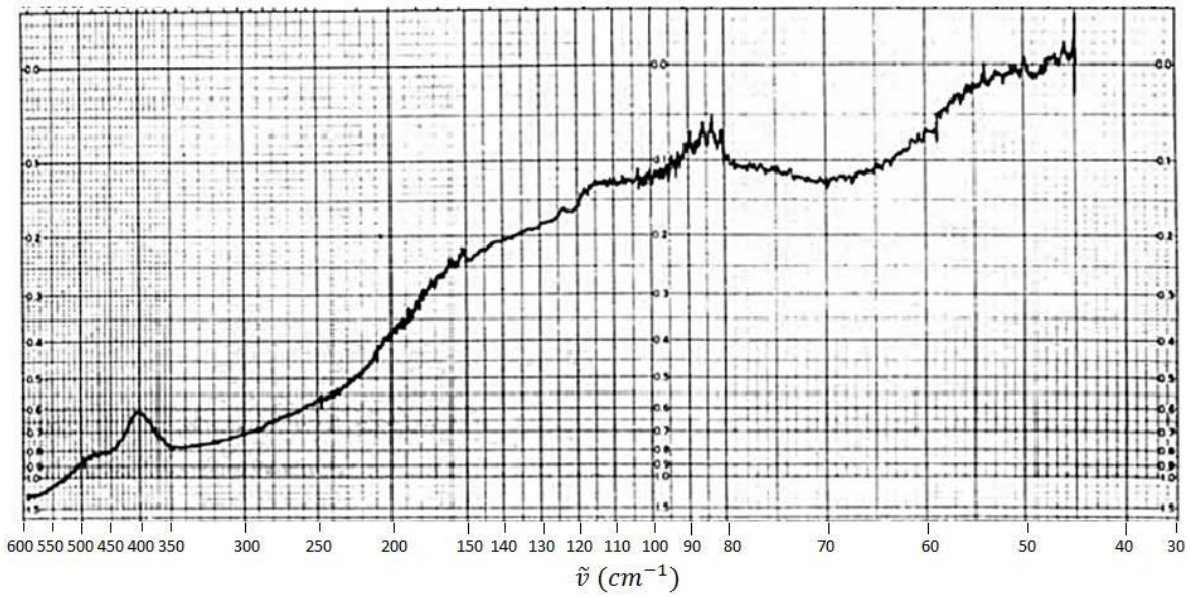




Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 238, 239.

Espectro infrarrojo E6





Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 240, 241.

a) $[Sn(OH)_6]^{2-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(13) - 6 = 33$$

$[Sb(OH)_6]^{2-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(13) - 6 = 33$$

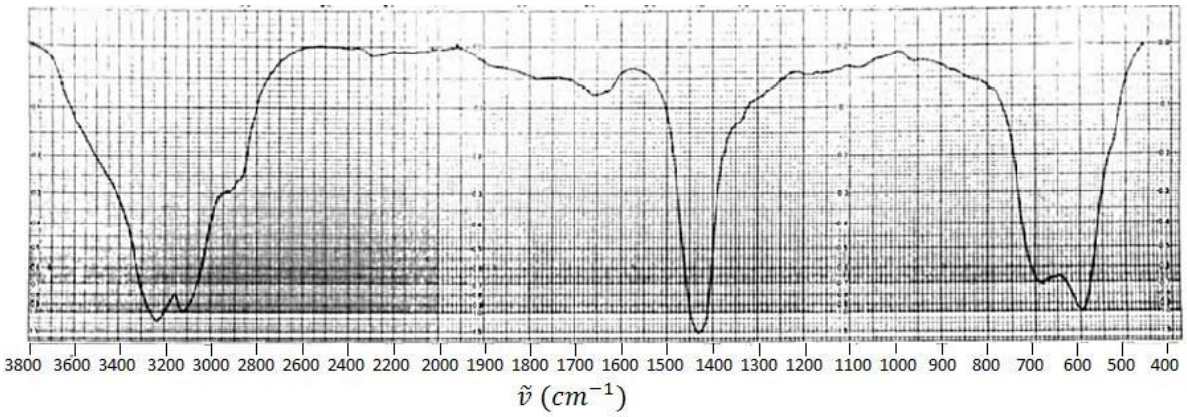
b) En el espectro E5, en 3380 cm^{-1} se observa la señal debido al estiramiento *ν*(OH) del grupo hidroxo, mientras que en 980 cm^{-1} aparece la señal de la vibración de flexión *δ*(SnOH) y en 280 cm^{-1} la correspondiente al estiramiento *ν*(son).
Por otro lado, en el espectro E6, en 3250 cm^{-1} aparece la señal correspondiente al estiramiento *ν*(OH) del grupo hidroxo, en 1120 cm^{-1} la señal de la flexión *δ*(SbOH) y en 350 cm^{-1} la correspondiente a *ν*(SbO).

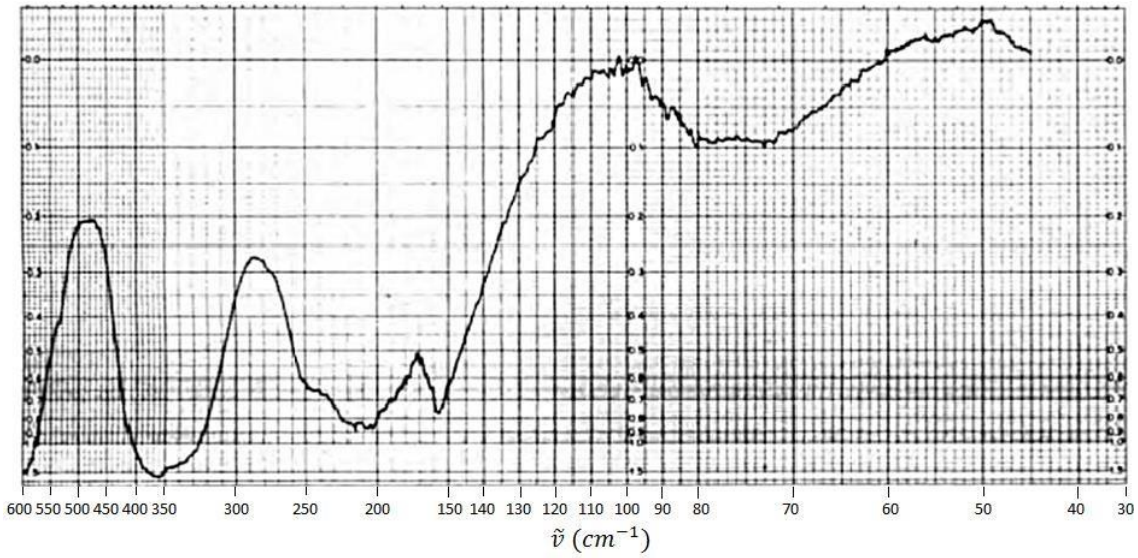
c) Las diferencias que se observan al comparar ambos espectros es que, en el espectro correspondiente al complejo de Sb las señales son más amplia y menos definidas respecto al espectro correspondiente al complejo de Sn. También vale la pena comentar que la banda muy ancha de la vibración OH se debe a que la muestra está hidratada.

5. Se sintetizaron dos compuestos de coordinación de Al (III), iones fluoruro como ligantes y como catión el ion amonio. Se determinó en primera instancia que uno de ellos posee una geometría tetraédrica (E7), mientras que el otro posee una geometría octaédrica (E8). Determine lo siguiente:

a) Calcule el número de vibraciones de modo normal para cada anión complejo.
b) Asigne las bandas observadas con sus vibraciones correspondientes ¿Qué señales confirman la presencia del catión amonio?
c) ¿Qué diferencias se observan en las señales de los dos espectros si sabemos que ambos compuestos difieren en el número de coordinación?

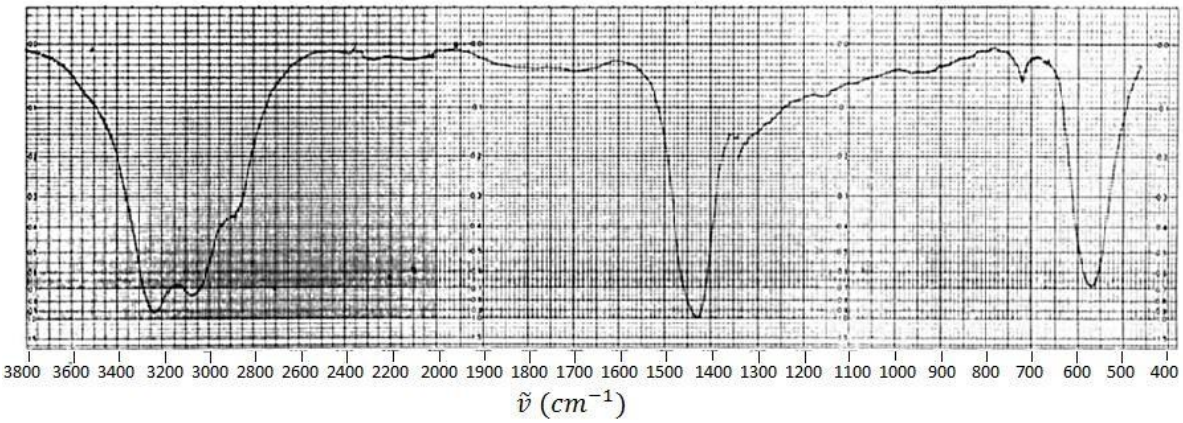
Espectro infrarrojo E7

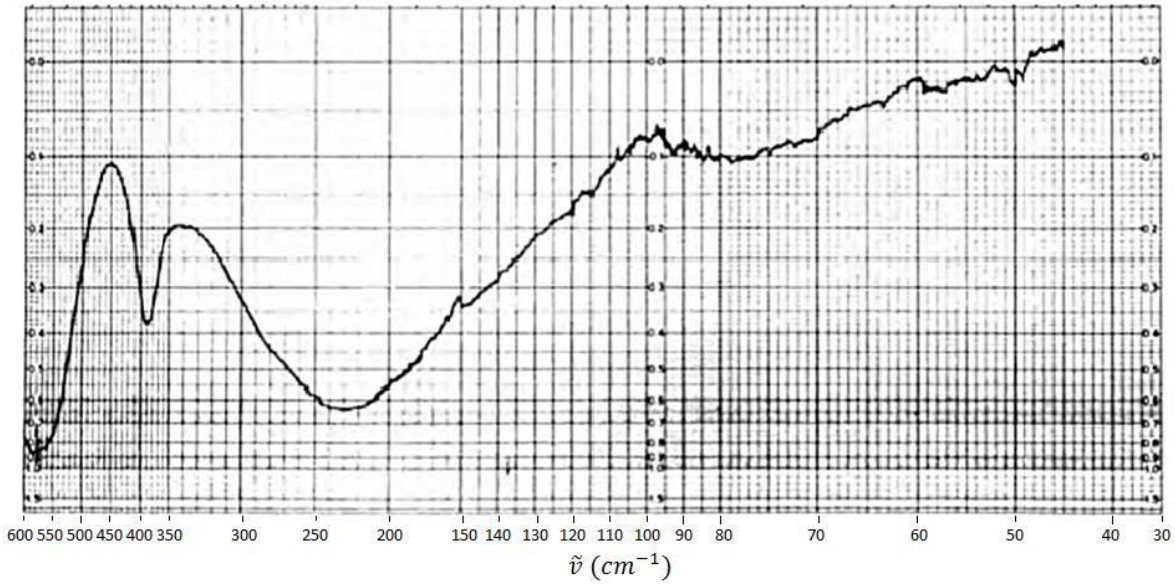




Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 372, 373.

Espectro infrarrojo E8





Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 674, 675.

a) $[AlF_4]^-$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(5) - 6 = 9$$

$[AlF_6]^{3-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(7) - 6 = 15$$

b) En el espectro E7 en 600 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración de estiramiento ν(AlF), en 3240 cm^{-1} y 3120 cm^{-1} las señales correspondientes a $\nu_s(NH_4)$ y $\nu_a(NH_4)$ respectivamente, en 1430 cm^{-1} la vibración de deformación δ(HNH) y son las que confirman la presencia del ion amonio.

   En el espectro E8, en 570 cm^{-1} se observa la vibración de estiramiento ν(AlF), mientras que, en 3250 cm^{-1} y 3070 cm^{-1} se observan las vibraciones $\nu_s(NH_4)$ y $\nu_a(NH_4)$, en 1430 cm^{-1} la señal correspondiente a δ(HNH), lo que confirma de igual forma la presencia del ion amonio.

c) Un mayor número y diferente forma de las bandas en la zona por debajo de los 800 cm^{-1} en el espectro E7 respecto al espectro E8. Debidas a la diferencia del número de coordinación.

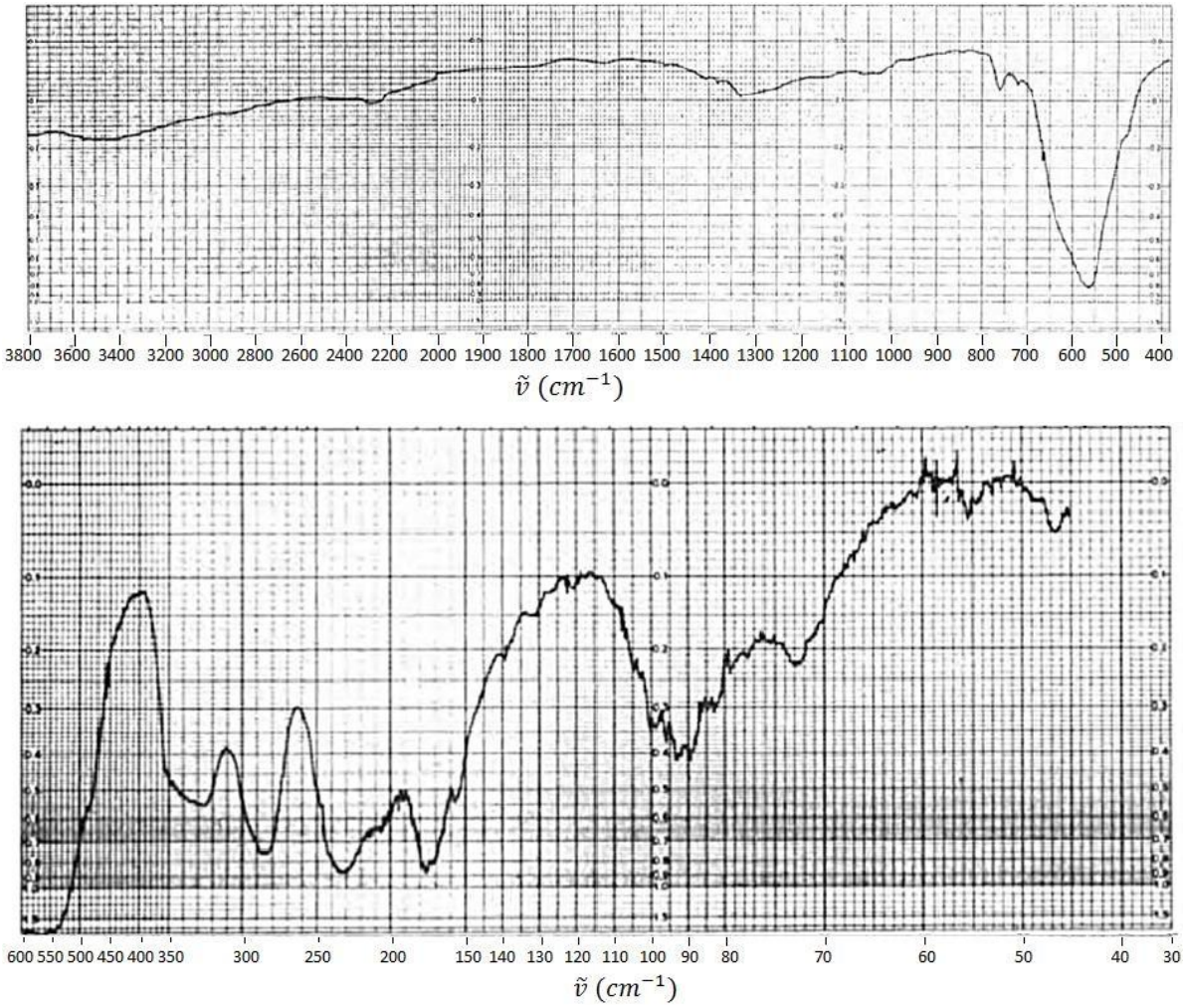
6. Los siguientes dos espectros IR corresponden a 2 compuestos conformados por el anión $[TiF_6]^{2-}$ y como catión al ion sodio (E9) y al ion potasio (E10). Realice las siguientes actividades:

a) Calcule el número de vibraciones de modo normal esperadas para el anión complejo.

b) Asigne las bandas observadas a las vibraciones correspondientes en cada espectro.

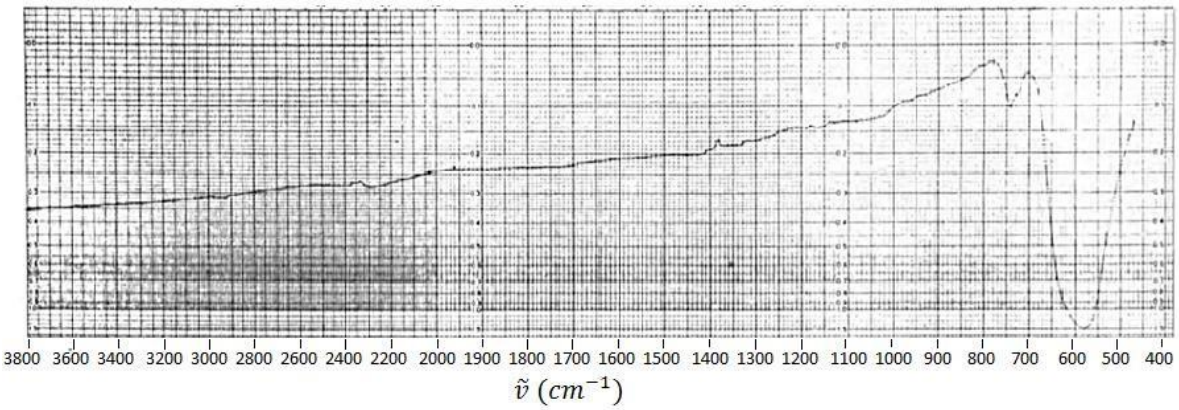
c) ¿Hay diferencias en las señales debido al diferente catión que posee cada compuesto?

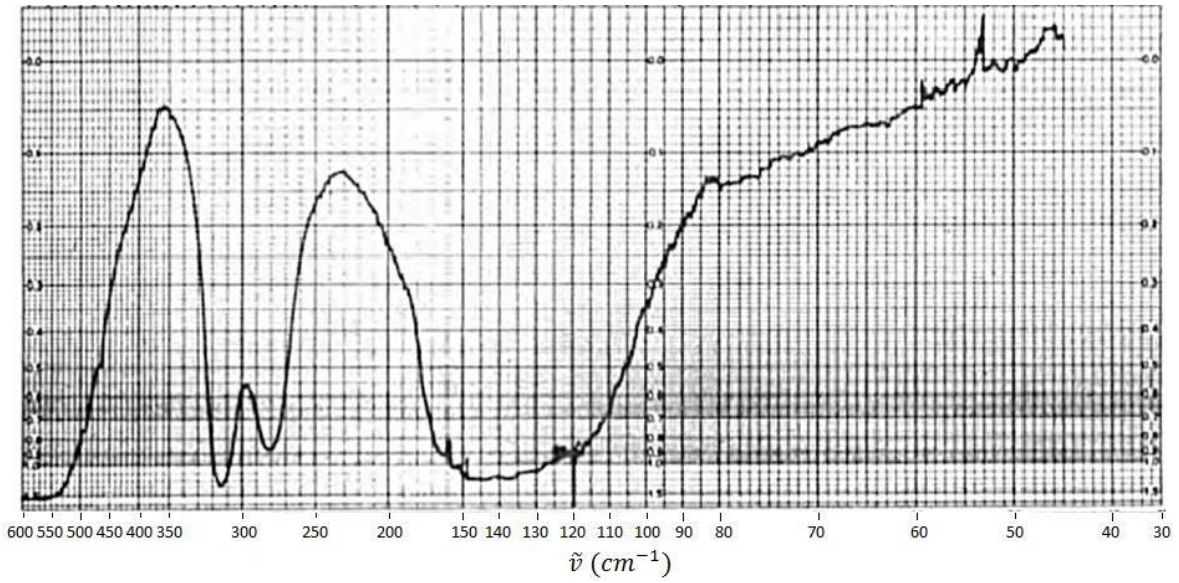
Espectro infrarrojo E9



Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 394, 395.

Espectro infrarrojo E10





Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 694, 695.

a) $[TiF_6]^{2-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(7) - 6 = 15$$

b) En el espectro E9, en 560 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la vibración de estiramiento *v*(TiF). En el espectro E10, en 580 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración de estiramiento *v*(TiF).

c) Las señales por debajo de 400 cm^{-1} se encuentran menos separadas en el espectro E10 respecto al espectro E9. Las diferencias debidas al catión se observan en los corrimientos de las bandas.

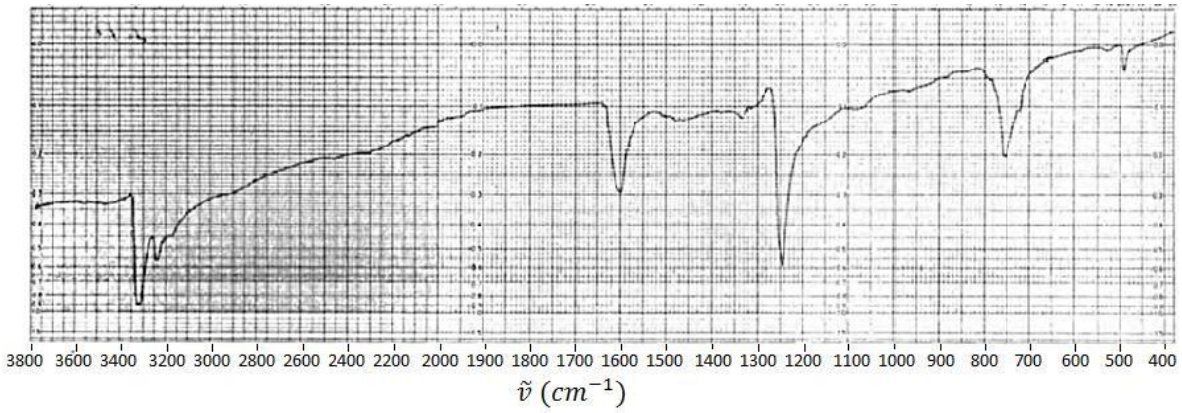
7. Un estudio sobre la síntesis de isómeros de compuestos de coordinación logró obtener un complejo de geometría cuadrada de Pd (II) que posee dos moléculas de amoniaco y dos iones cloruro como ligantes, se presume que se trata del isómero *cis*. El espectro E11 corresponde a este compuesto, determine lo siguiente:

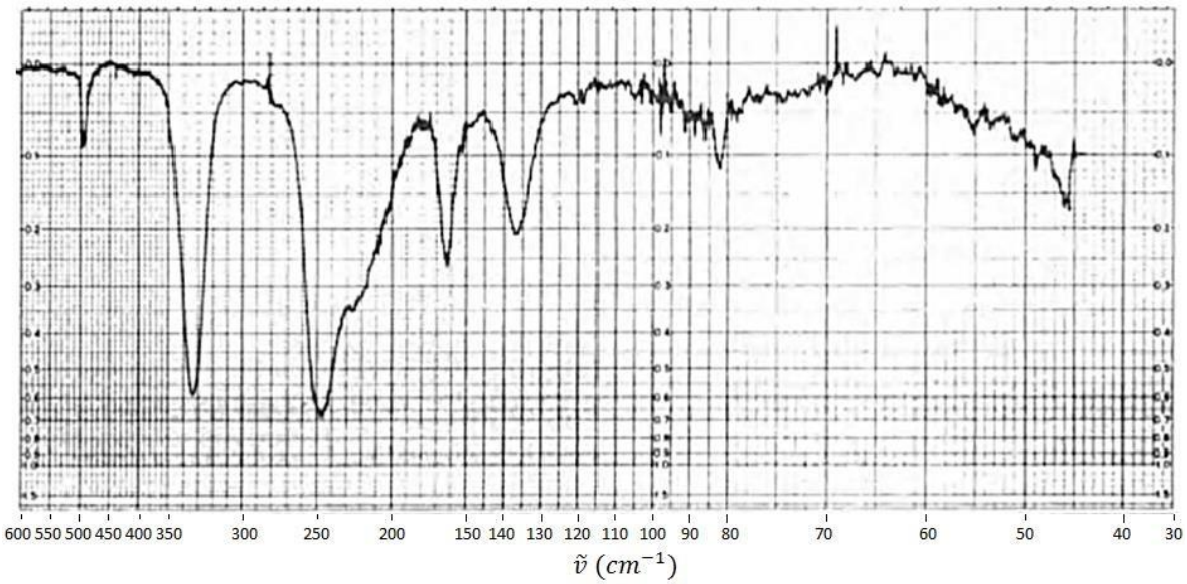
a) ¿Mediante que señales se confirma la presencia del amoniaco como ligante? Explique.

b) ¿Mediante que señales se confirma la presencia del ion cloruro como ligante? Explique.

c) ¿Con la información disponible puede asegurar que se trata del isómero *cis*? Explique.

Espectro infrarrojo E11





Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 426, 427.

a) En 3320 cm^{-1} y 3240 cm^{-1} se observan las señales respecto a las vibraciones $\nu_s(NH_3)$ y $\nu_a(NH_3)$ respectivamente, mientras que en 1600 cm^{-1} aparece la señal debido a la flexión simétrica δ_s(HNH) y en 1245 cm^{-1} la flexión asimétrica δ_a(HNH). En 760 cm^{-1} se observa la vibración de balanceo $\rho_r(NH_3)$ y en 490 cm^{-1} la vibración de flexión ν(PdN) y en 137 cm^{-1} la deformación δ(NPdN). Esto confirma la presencia del ligante amino.

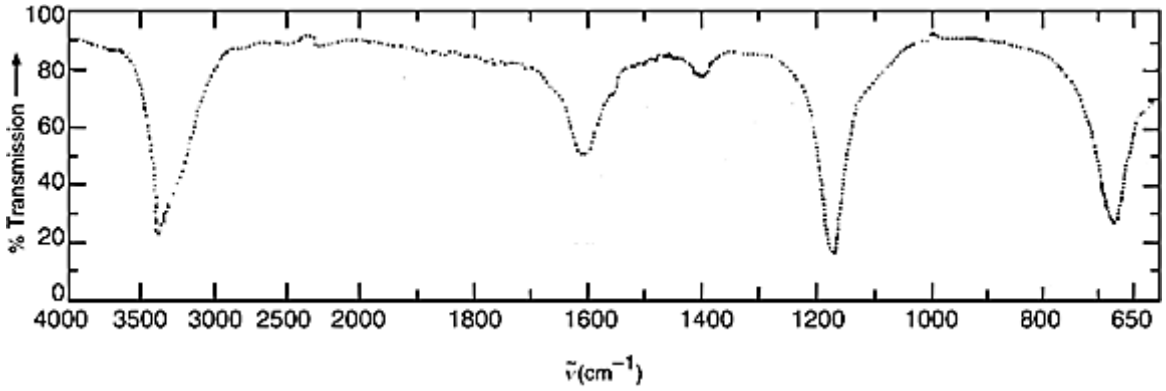
b) Las señales en 330 cm^{-1} y 250 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento ν(PdCl) como se muestra en la Tabla 8.

c) De acuerdo con la Tabla 8 se esperan 2 señales de estiramiento metal-ligante para cada uno de los ligantes en el compuesto ci*s*, mientras que para el isómero *trans*, solo se esperaría 1 señal de estiramiento para cada ligante por lo tanto el espectro mostrado corresponde al isómero *cis*.

8. Determine para el E12, del cual se sabe que es un complejo de Ni (II) hexacoordinado con ligantes aminos y como anión el ion cloruro, realice lo siguiente:

a) Mediante que señales se confirma la presencia del ligante amino.
b) Mediante que señales se confirma que el ion cloruro no actúa como ligante.
c) ¿Pueden observarse todas las señales correspondientes a las vibraciones metal-ligante?

Espectro infrarrojo E12



Fuente: Nakamoto, 2009, p. 2.

a) En 3400 cm^{-1} se observa la señal debida a la vibración de estiramiento $\nu_a(NH_3)$ y $\nu_s(NH_3)$ aunque sobrepuestas, mientras que en 1600 cm-1 se observa la señal debido a la flexión δ_s(HNH) y en 1180 cm^{-1} la flexión δ_a(HNH). En 675 cm^{-1} se observa la vibración $\rho_r(NH_3)$ lo que confirma la presencia del ligante amino.

b) En la zona de 400-200 cm^{-1} no se encuentra dentro de los rangos del espectro, por lo cual no se puede confirmar o rechazar la presencia de la vibración de estiramiento ν(NiCl).

c) No pueden observarse las señales debido a las vibraciones Ni-ligante, ya que estas aparecen por debajo de 600 cm^{-1} y esta zona no está dentro del rango del espectro.

6.5.5. Ejercicios propuestos

A. Determina los elementos de simetría y el grupo puntual de las siguientes moléculas.

1. BBrClF (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 84).

2. $[Pt(CN)_4]^{2-}$ (Cuadrado) (Nyquist y Kagel, 1971, p. 20).

3. $[AlH_4]^-$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 19).

4. $[Cu(CN)_2]^-$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 19).

5. $[AlF_6]^{3-}$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 31).

6. $[SnF_3]^-$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 31).

7. *Cis*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 33).

8. $[Cd(SO_4)_2]^{2-}$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 28).

9. $[Mn(SO_4)]^{2-}$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 28).

10. $[Fe(CN)_5(NO_2)]^{2-}$ (Nyquist, 1971, p.19).

11. $[Mg(SO_4)_2]^{2-}$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 28).

12. $[MnF_5]^{2-}$ (Nyquist y Kagel, 1971, p. 32).

13. $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ (Nakamoto, 2009, p. 5).

14. $[Pt(NO_2)Cl_3]^{2-}$ (Cuadrado) (Nakamoto, 2009, p. 53).

15. $[Ir(NO_2)Cl_5]^{3-}$ (Nakamoto, 2009, p. 53).

B. En los siguientes ejercicios de espectroscopia infrarroja determine lo que se le pide.

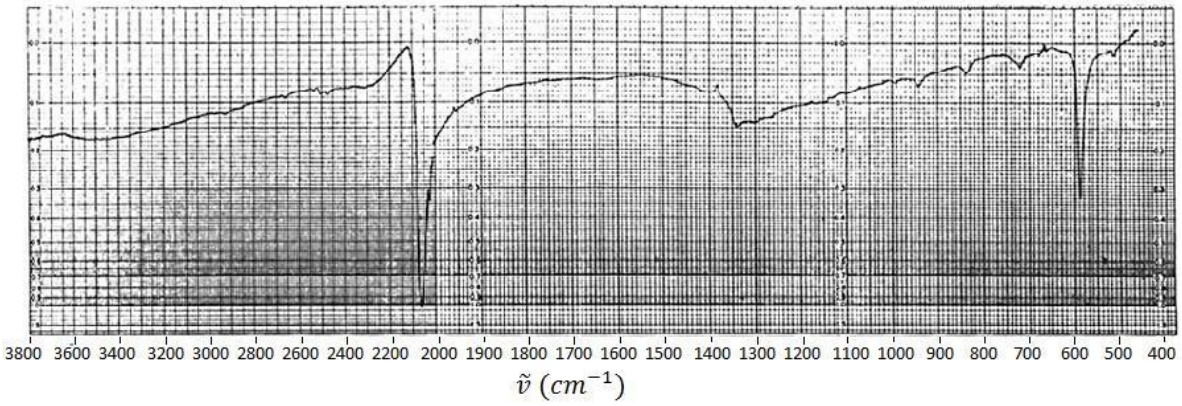
1. Los siguientes espectros se obtuvieron de dos compuestos, de los cuales se sabe que son complejos hexacoordinados de Fe (II) y iones cianuro, sin embargo, uno de ellos posee como catión al ion sodio (E13), mientras que el otro al ion potasio (E14). Determine:

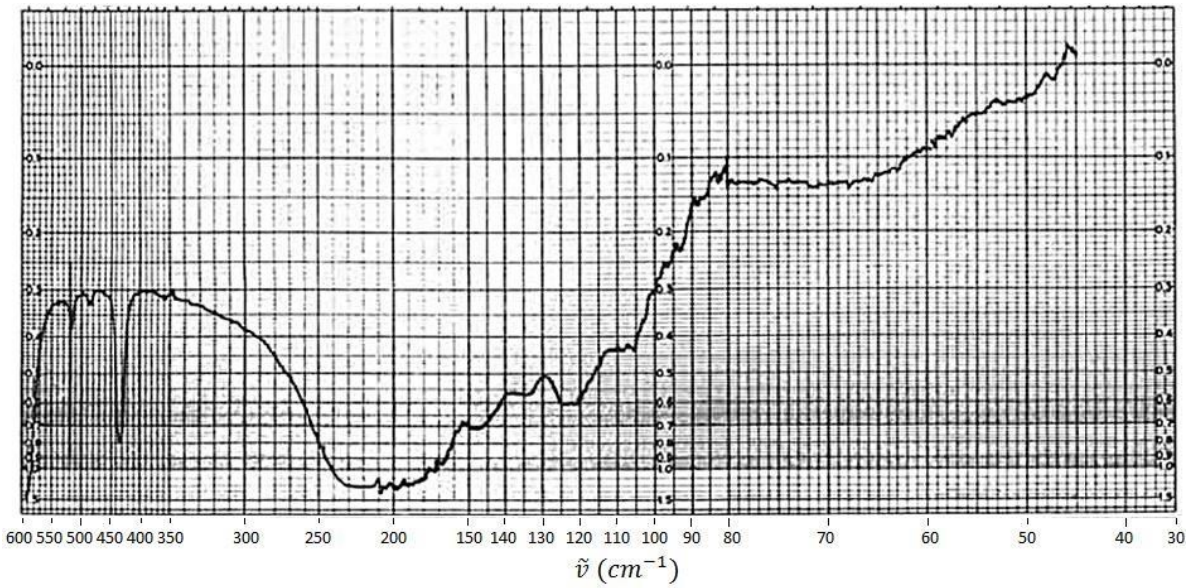
a) Las fórmulas lineales correspondientes a cada complejo de acuerdo a la información dada.

b) A que vibraciones pertenecen las señales observadas en ambos espectros.

c) ¿Qué diferencias existen al comparar ambos espectros, si sabemos que solo difieren en el catión que poseen?

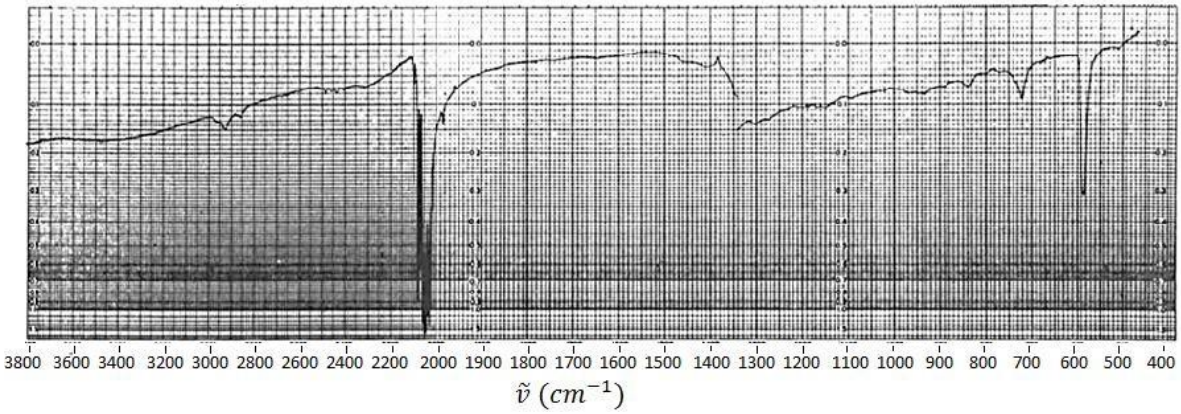
Espectro infrarrojo E13

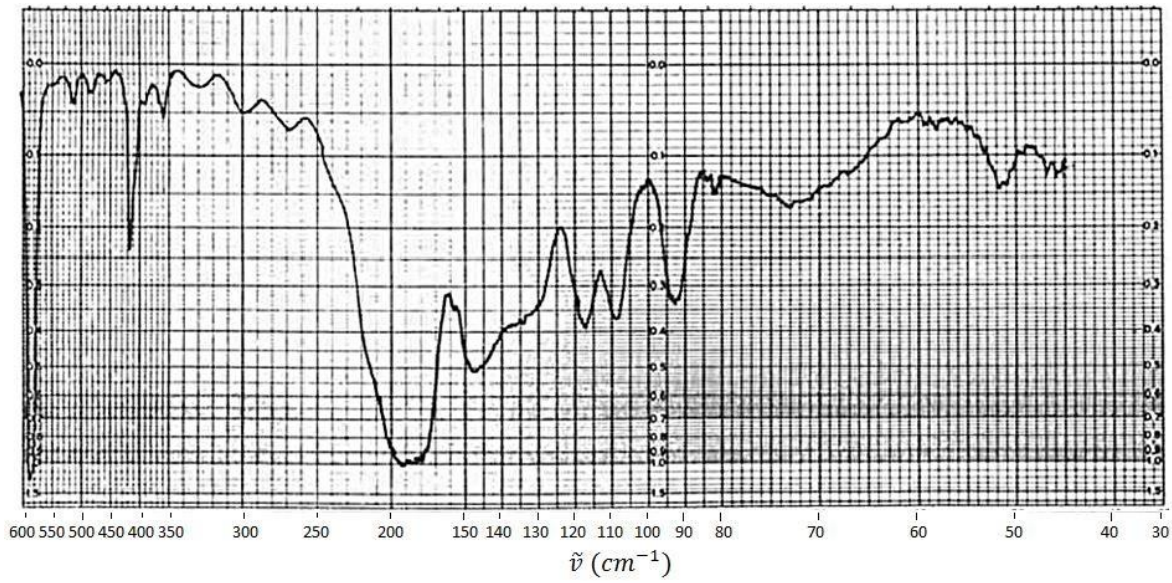




Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 66, 67.

Espectro infrarrojo E14



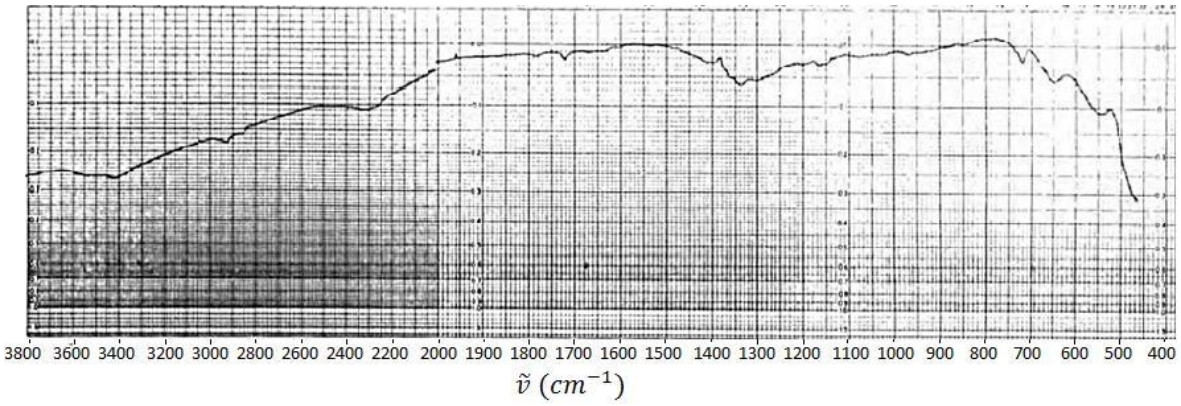


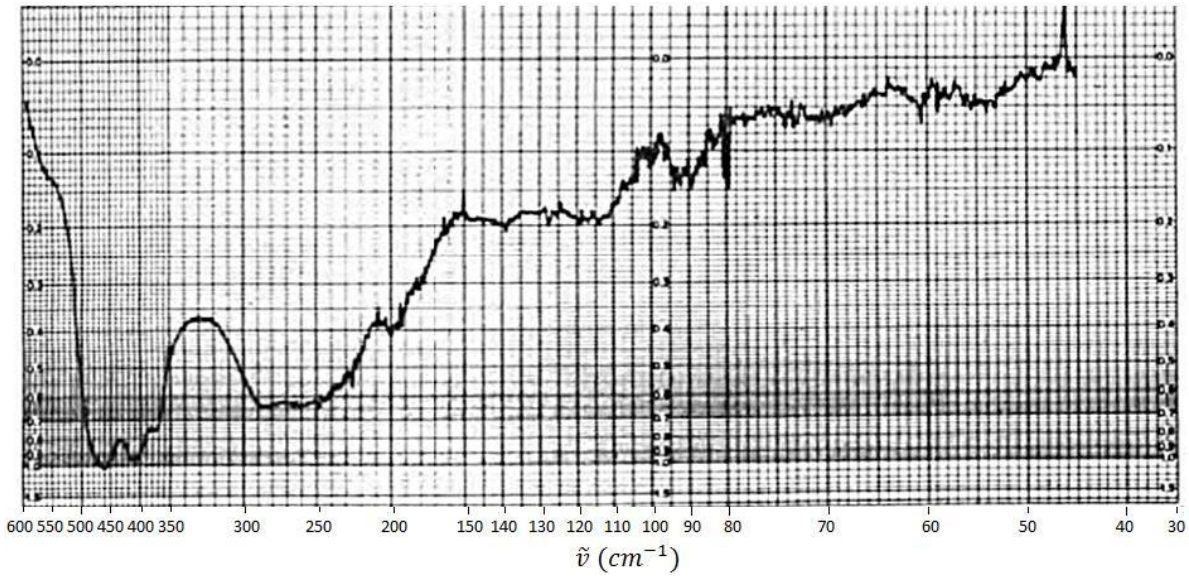
Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 66, 67.

2. Los espectros E15 y E16 corresponden a los complejos trifluoruroestanato (II) de sodio y de potasio respectivamente. Realice las siguientes actividades:

a) Calcule el número de vibraciones de modo normal esperadas para el anión.
b) Asigne las bandas que aparecen en los espectros con sus vibraciones correspondientes.
c) ¿Qué diferencia se observa al comparar ambos espectros debido a que poseen un catión distinto?

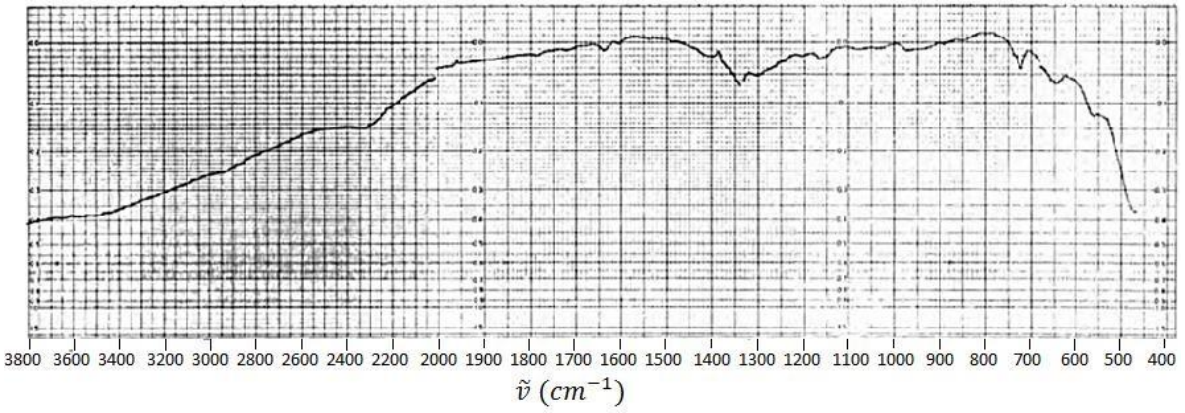
Espectro infrarrojo E15

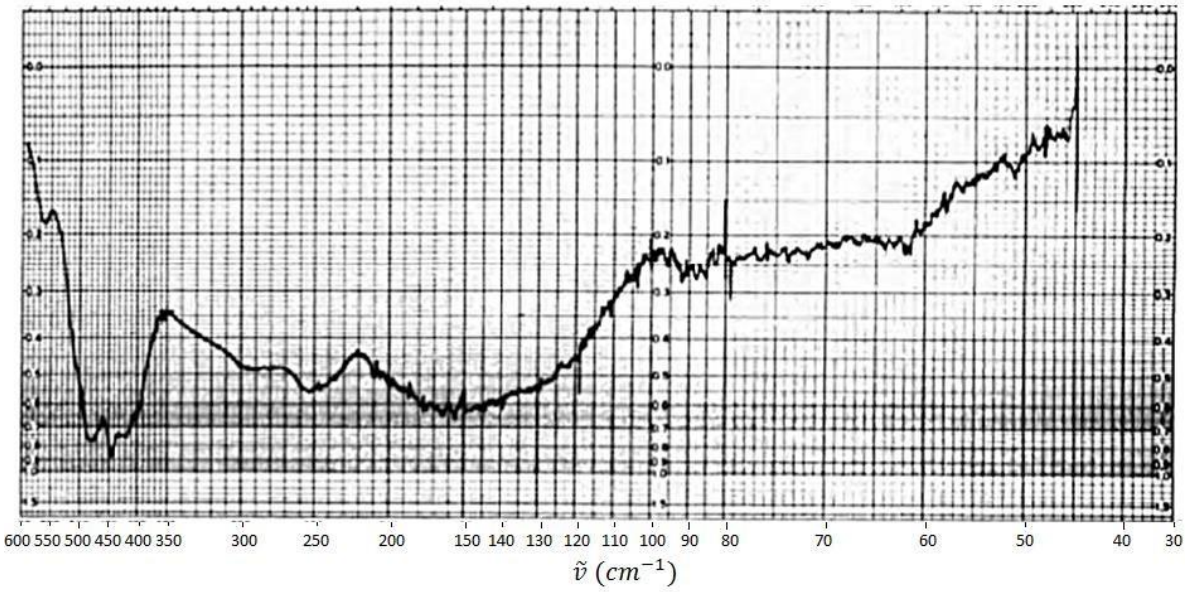




Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 382, 383.

Espectro infrarrojo E16





Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 384, 385.

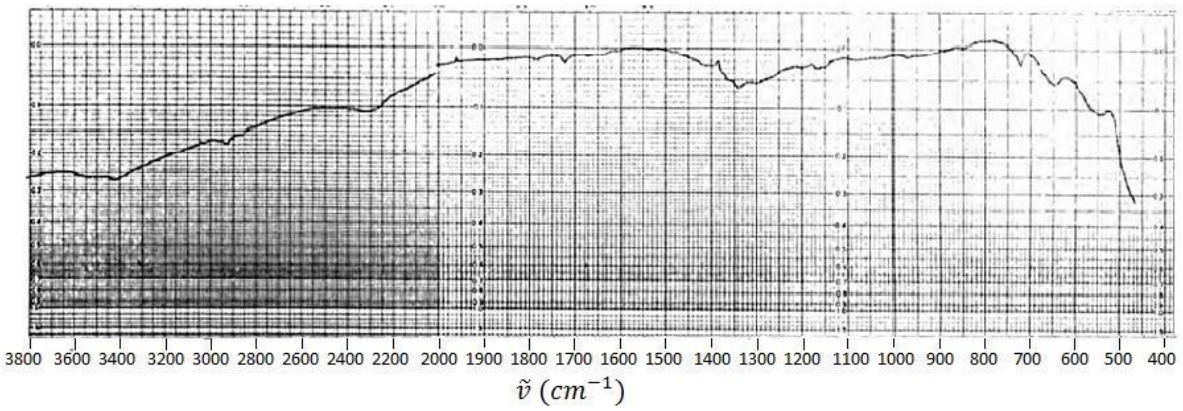
3. Un estudiante realizó un cambio en la metodología para sintetizar el complejo $Na[SnF_3]$, sin embargo, se confirmó que su producto posee un número de coordinación 6. Al obtener el espectro IR (E17) se observaron señales adicionales a la estructura mencionada. Determine lo siguiente:

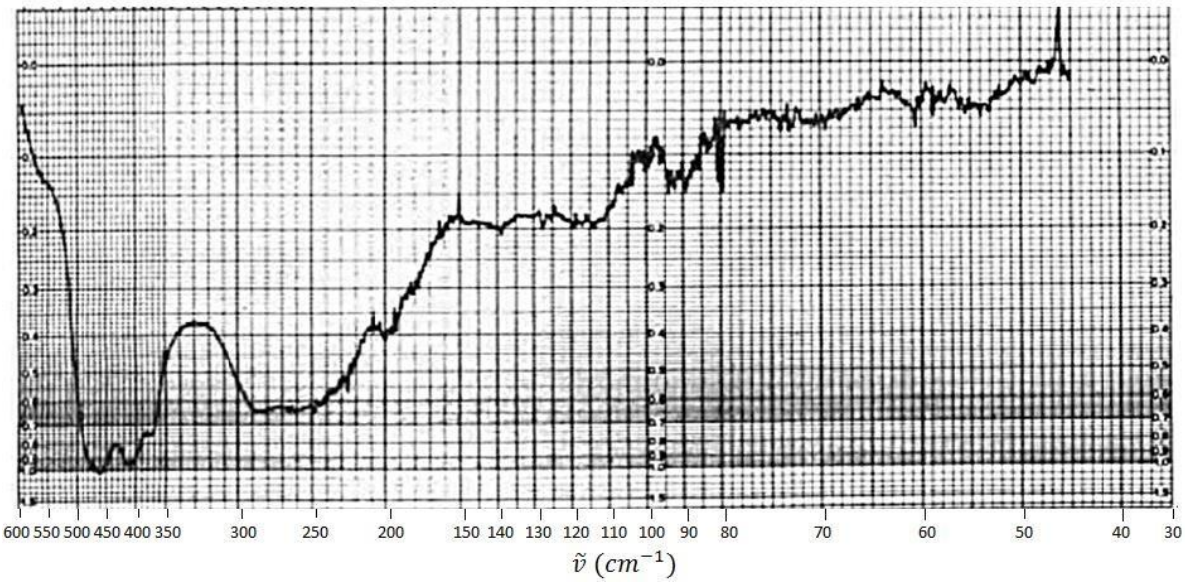
a) Calcule el número de vibraciones de modo normal para el anión hexacoordinado.

b) Utilizando como referencia el E15 asigne las bandas observadas en el E17 a sus correspondientes vibraciones.

c) ¿A qué corresponden las señales adicionales en el espectro E17 que no corresponden al complejo de Sn y F?

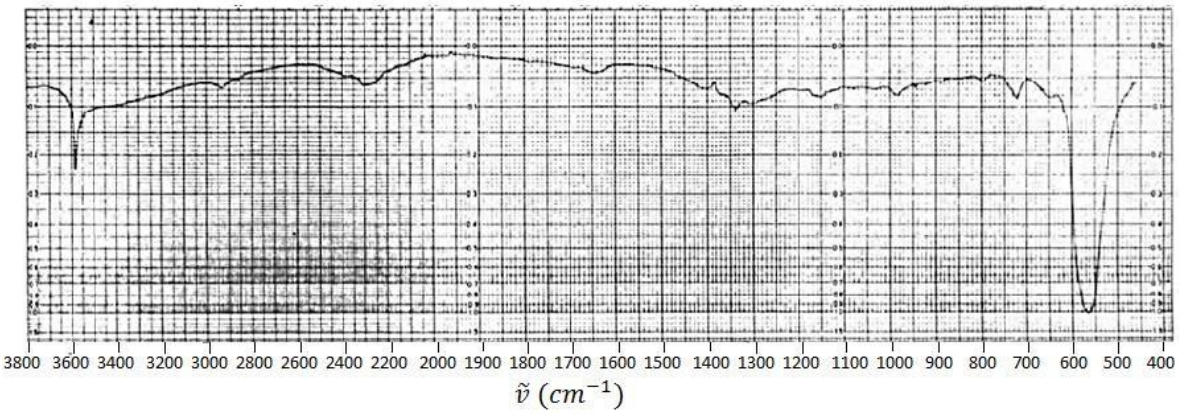
Espectro infrarrojo E15

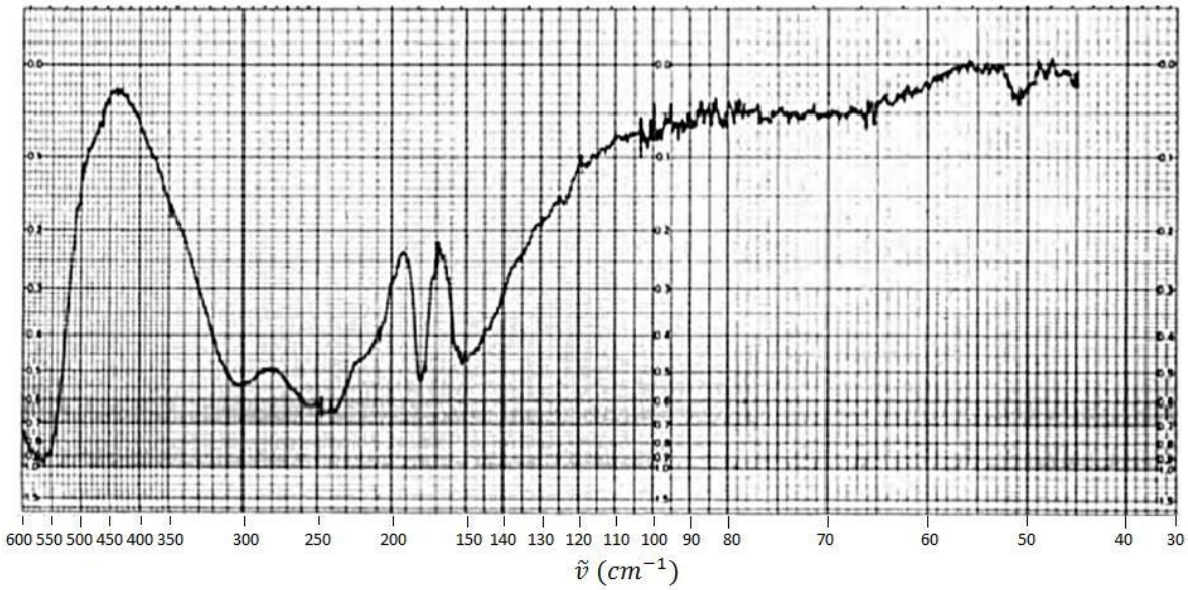




Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 382, 383.

Espectro infrarrojo E17

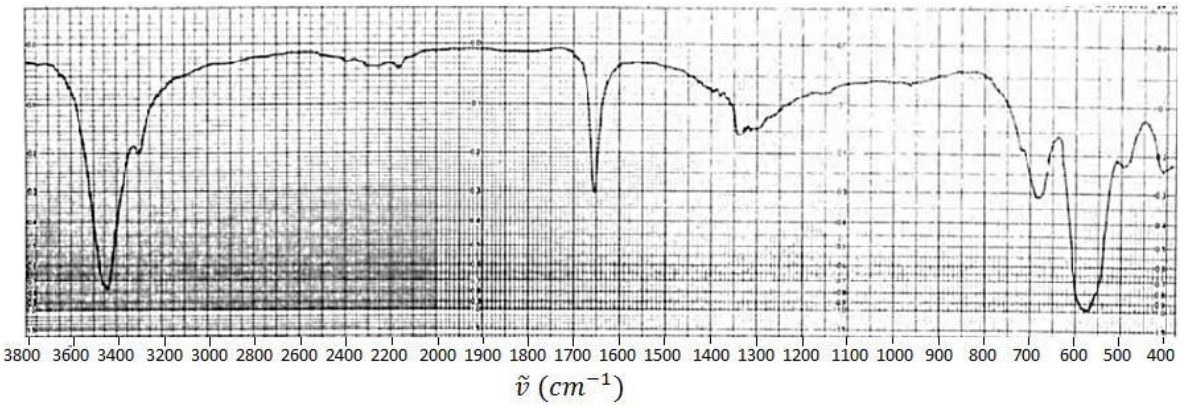


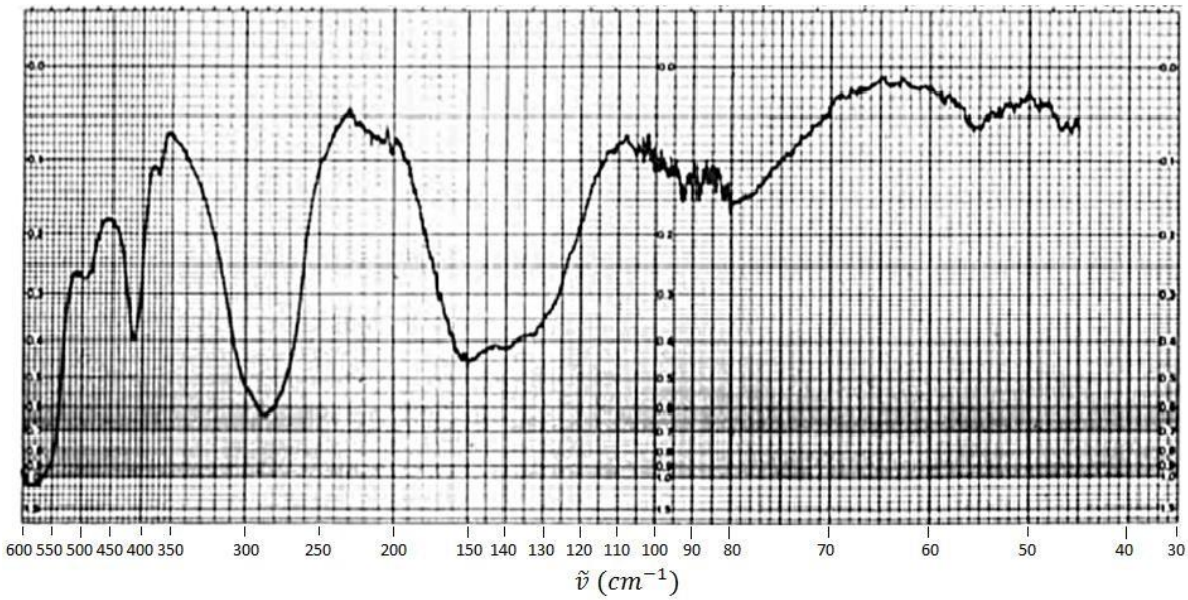


Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 386, 387.

4. Se obtuvieron los espectros IR correspondientes a 2 complejos de Mn, el E18 corresponde a $K_2[MnF_5]$ y el (E19) correspondiente a $K_2[MnF_6]$. Determine lo siguiente:
   a) Calcule el número de vibraciones de modo normal esperadas para cada complejo aniónico.
   b) Asigne las señales que aparecen en cada espectro.
   c) De acuerdo con las señales observadas, ¿existe la posibilidad de que los compuestos estén hidratados?

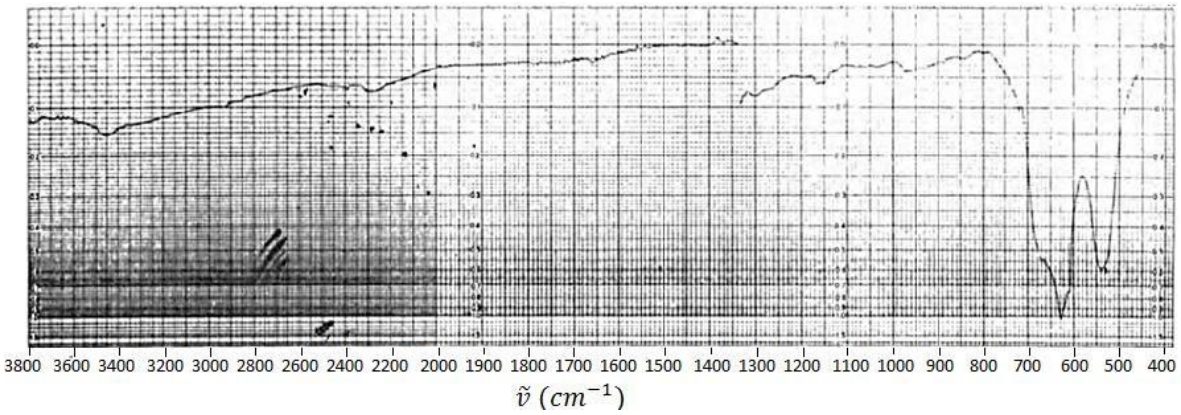
Espectro infrarrojo E18

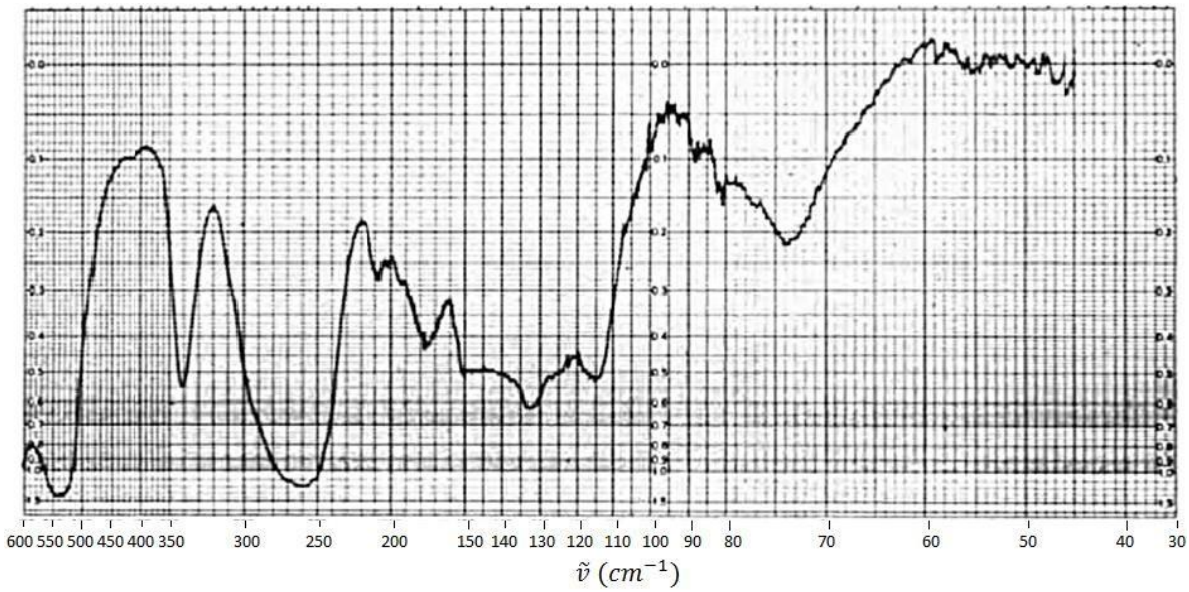




Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 396, 397.

Espectro infrarrojo E19





Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 398, 399.

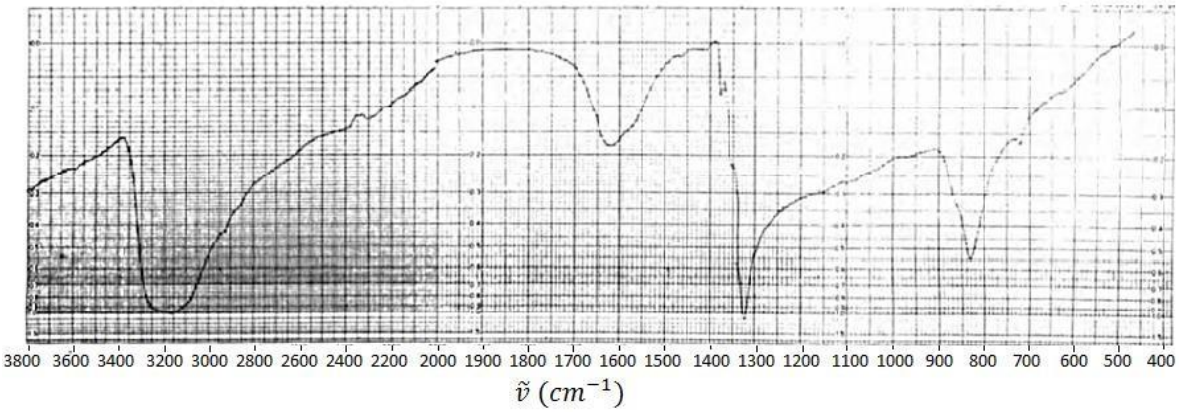
5. El espectro infrarrojo E20 corresponde a un compuesto de coordinación de Co (III) y 6 ligantes aminos, además, del ion cloruro como anión. Determine lo siguiente:

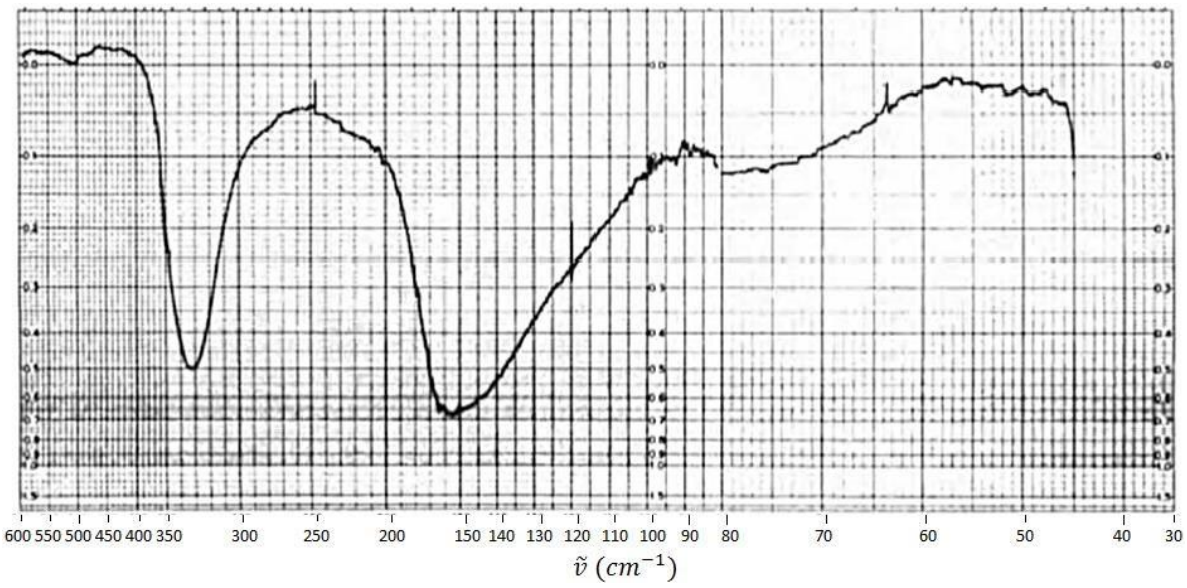
a) Mediante que señales puede confirmar la presencia de la molécula de amoniaco como ligante.

b) Mediante que señales puede confirmar que el ion cloruro no actúa como ligante.

c) ¿El complejo se encuentra hidratado? Explique.

Espectro infrarrojo E20

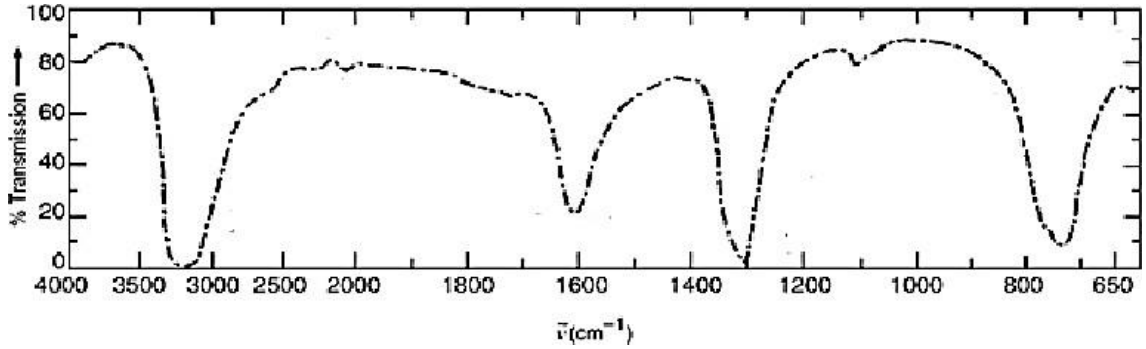




Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 426, 427.

6. El siguiente espectro (E21) corresponde a un complejo hexacoordinado entre Cr(III) y amoniaco, además, del ion cloruro como anión. Determine:
   a) ¿Qué señales confirman la presencia del amoniaco como ligante?
   b) ¿Mediante que señales se puede afirmar que el cloruro no actúa como ligante?
   c) En el espectro se observan todas las señales correspondientes a las vibraciones metal-ligante.

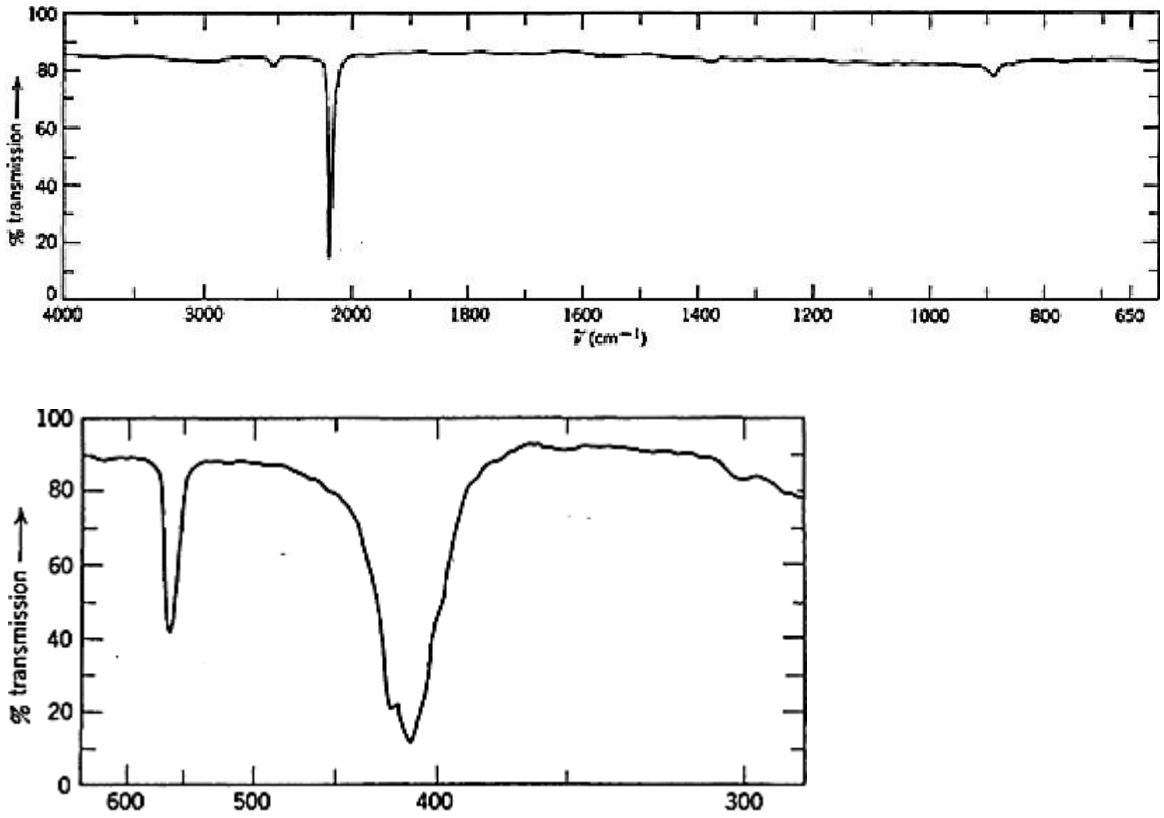
Espectro infrarrojo E21



Fuente: Nakamoto, 2009, p. 2.

7. El espectro (E22) corresponde a un complejo hexacoordinado de Co (III) e iones cianuro. Realice lo siguiente:
   a) ¿Mediante qué señales se puede confirmar la presencia del ligante cianuro?
   b) ¿Pueden observarse las señales correspondientes a las vibraciones metal-ligante?
   c) ¿El compuesto se encuentra hidratado? Explique.

Espectro infrarrojo E22

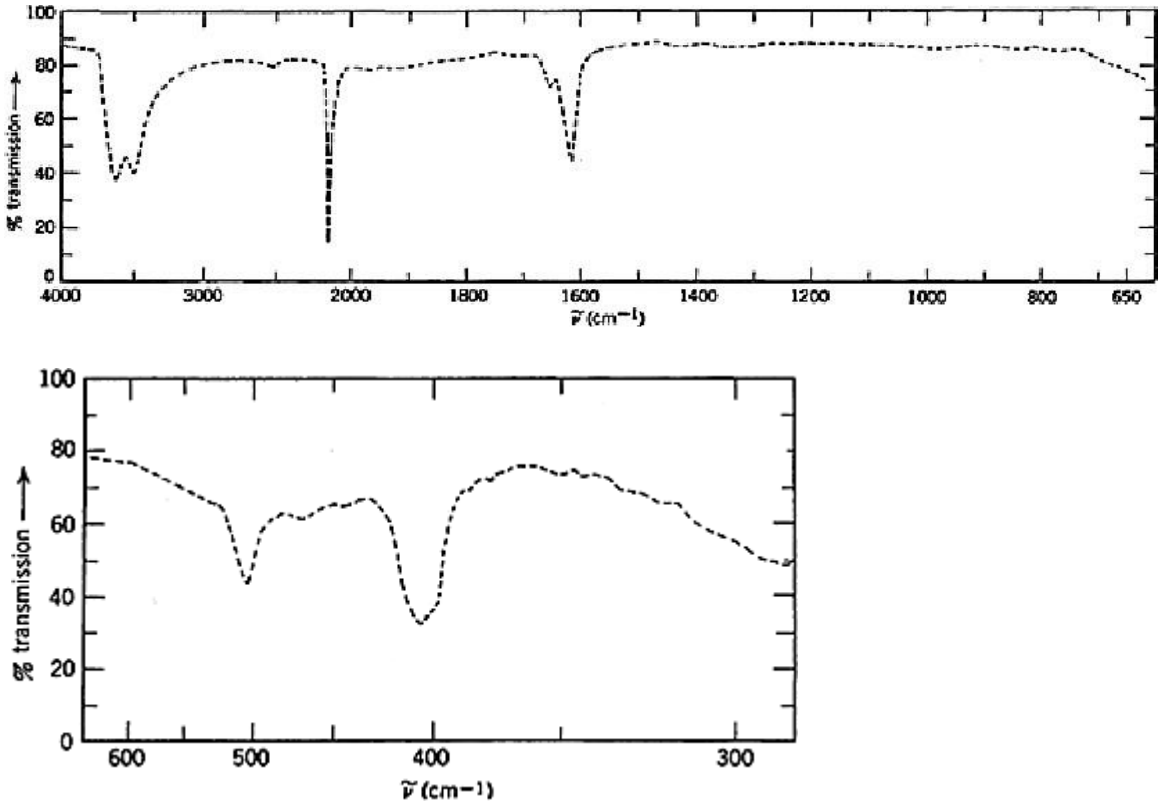


Fuente: Nakamoto, 2009, p. 113.

8. El espectro (E23) corresponde a un complejo de Pt (II). Hasta el momento se sabe que posee 4 ligantes CN^- y como catión el ion potasio. Lleve a cabo las siguientes actividades:

a) Calcule el número de vibraciones de modo normal esperadas para el anión complejo.
b) Mediante qué señales puede confirmar la presencia del ligante cianuro.
c) Mediante cuáles señales en el espectro IR, Usted puede afirmar que el compuesto está hidratado.

Espectro infrarrojo E23



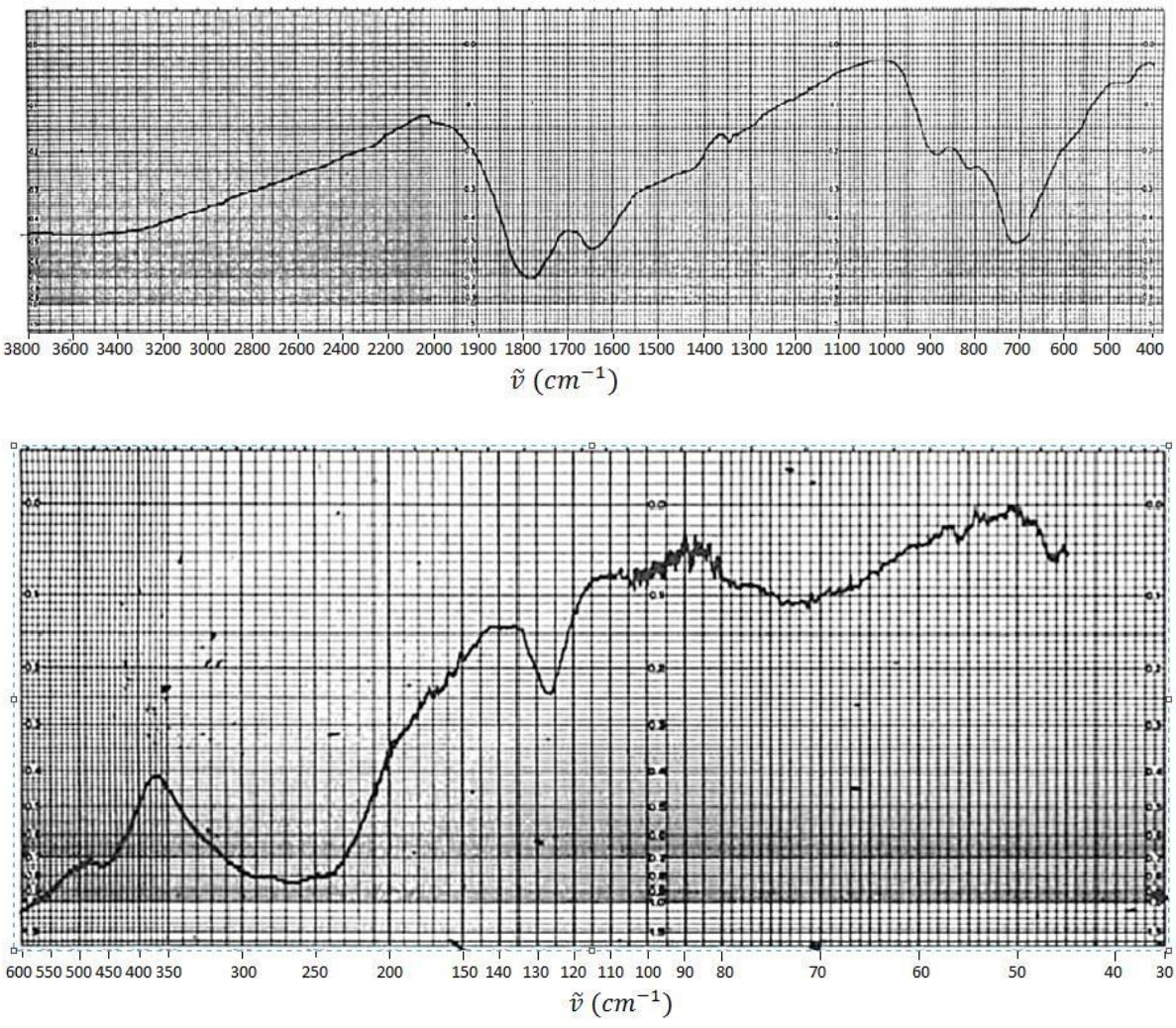
Fuente: Nakamoto, 2009, p. 113.

9. El espectro (E24) corresponde a un complejo hidruro de Al (III) y como catión está presente el ion potasio. Se presume que la relación entre número de átomos de hidrógeno y aluminio es 4:1. Lleve a cabo las siguientes actividades:

a) Calcule el número de vibraciones de modo normal esperadas para el anión complejo.

b) Mediante que señales se puede confirmar la presencia de un enlace Al-H.

Espectro infrarrojo E24



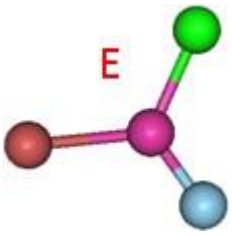
Fuente: Nyquist y Kagel, 1971, pp. 58, 59.

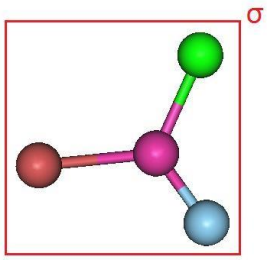
6.5.6. Solución a los ejercicios propuestos

A. Respuestas de los ejercicios de simetría y grupos puntuales.

1. BBrClF

1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      No posee
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ (xy)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No tiene
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee

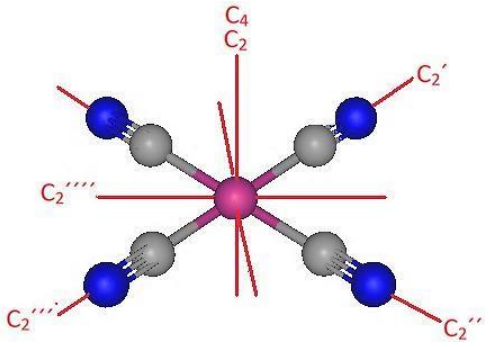


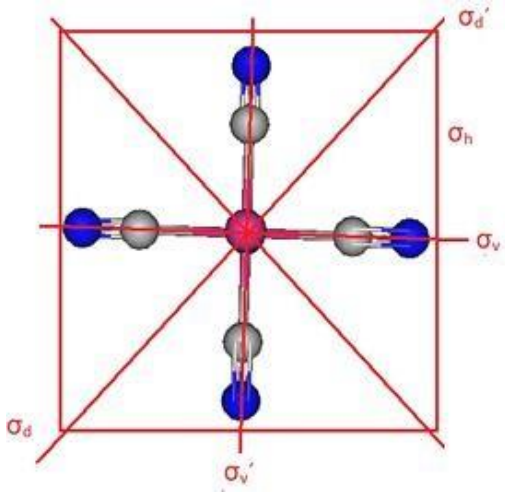


2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   $C_S = \{E, \sigma\}$

2. $[Pt(CN)_4]^{2-}$

1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_4 (z)
      1 eje C_2 (z)
      4 ejes C_2 (C_2' (xy), C_2'' (xy), C_2''' (y) y C_2'''' (x)) perpendiculares a los ejes C_4 (z) y C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy) perpendicular al eje C_4 (z)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (xz)) que contienen al eje C_4 (z)
      2 planos σ_d (σ_d (xyz) y σ_d' (xyz)) que contienen al eje C_4 (z)





d) Centro de inversión (*i*)
En el átomo de Pt

e) Eje de rotación impropia (S_n)
No posee

2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
D_{4h} = {E, C_4 (z), 5 C_2, σ_h, 2 σ_v, 2 σ_d, *i*}

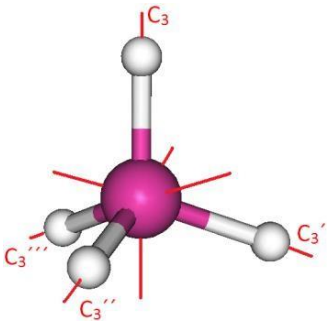
3. $[AlH_4]^-$

1) Elementos de simetría

a) Identidad (E)

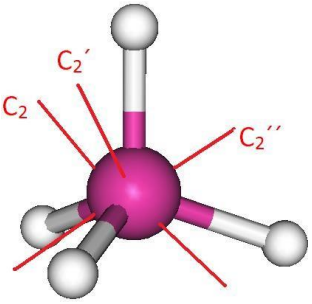
b) Ejes de simetría (C_n)
4 ejes C_3 (C_3, C_3', C_3'' y C_3''')
3 ejes C_2 (C_2, C_2' y C_2'')

c) Planos de simetría (σ)
6 planos σ_v (σ_v, σ_v', σ_v'', σ_v''', σ_v'''' y σ_v''''')

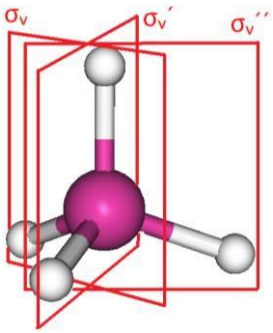


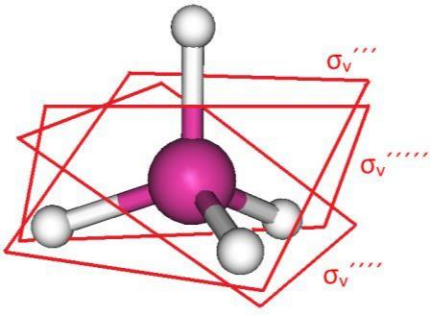
d) Centro de inversión (*i*)
No posee

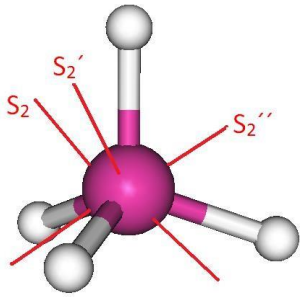
e) Eje de rotación impropia (S_n)
3 ejes S_2 (S_2, S_2' y S_2'')



2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
T_d

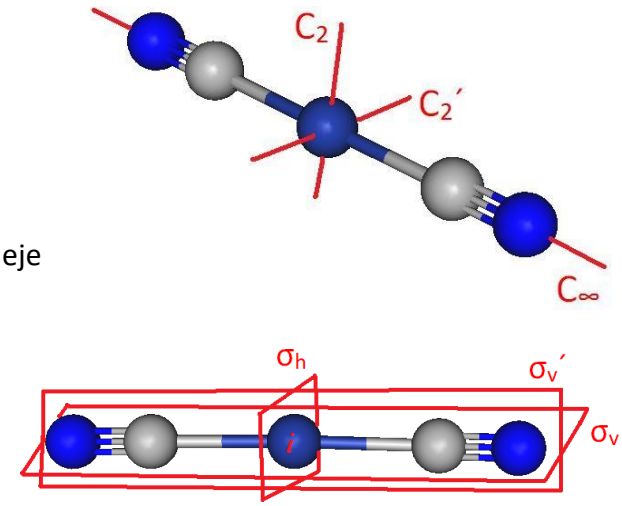






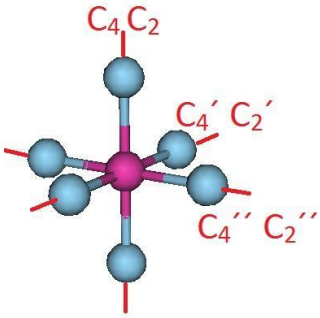
4. $[Cu(CN)_2]^-$

1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_∞ (z)
      ∞ ejes de C_2 (C_2 y C_2')
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy) perpendicular al eje C_∞ (z)
      ∞ planos σ_v (σ_v y σ_v')
   d) Centro de inversión (*i*)
      En el átomo de Cu
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee

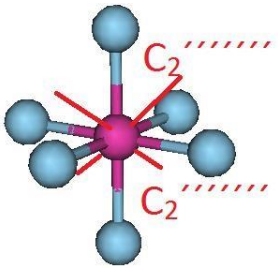


2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   $D_{\infty h}$ = {E, C_∞ (z), σ_h, *i*}

5. $[AlF_6]^{3-}$

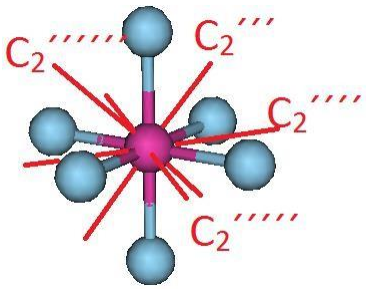


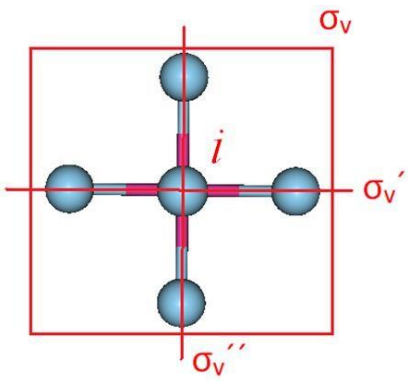
1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      3 ejes C_4 (C_4, $C_4´$ y $C_4´´$)
      9 ejes C_2 (C_2, $C_2´$, $C_2´´$, $C_2´´´$, $C_2´´´´$, $C_2´´´´´$, $C_2´´´´´´$, $C_2´´´´´´´$ y $C_2´´´´´´´´$)
   c) Planos de simetría (σ)
      3 planos σ_v (σ_v, $\sigma_v´$ y $\sigma_v´´$)
      6 planos σ_d (σ_d, $\sigma_d´$, $\sigma_d´´$, $\sigma_d´´´$, $\sigma_d´´´´$ y $\sigma_d´´´´´$)
   d) Centro de inversión (*i*)
      En el átomo de Ga

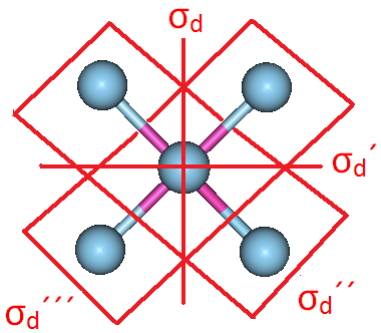


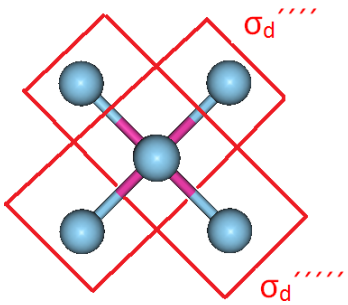
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee

2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   O_h



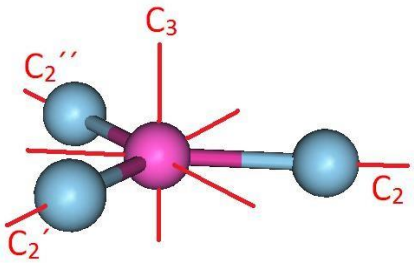


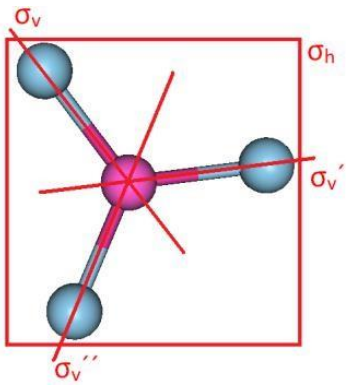




6. $[SnF_3]^-$

1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_3 (z)
      3 ejes C_2 (C_2 (x), C_2` (xy) y C_2`` (xy)) perpendiculares al eje C_3 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy) perpendicular al eje C_3 (z)
      3 planos σ_v (σ_v, σ_v´ y σ_v´´) que contienen al eje C_3 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No presenta
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee

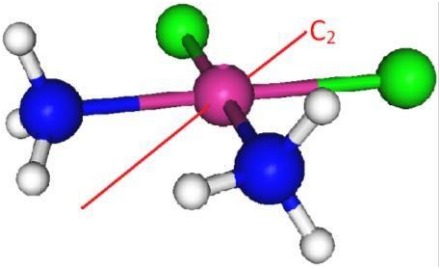


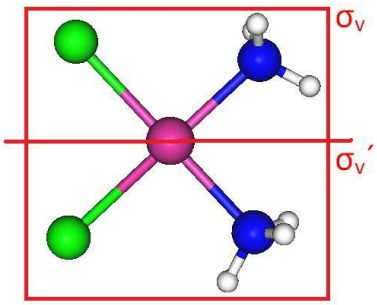


2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{3v} = {E, C_3 (z), 3 C_2, σ_h, 3 σ_v}

7. *Cis*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$

1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 ejes C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v´ (yz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      No tiene
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee

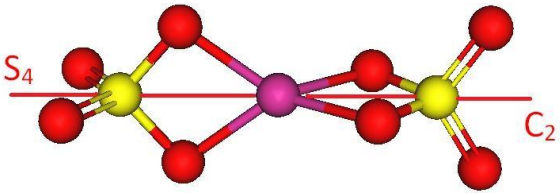


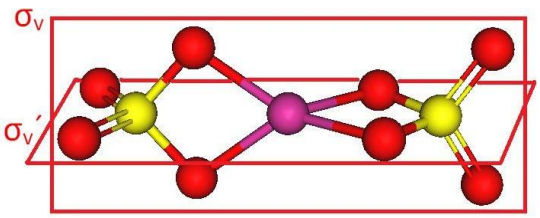


2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z). 2 σ_v}

8. $[Cd(SO_4)_2]^{2-}$

1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz)) que contienen al eje C_2 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      1 eje S_4 (z)

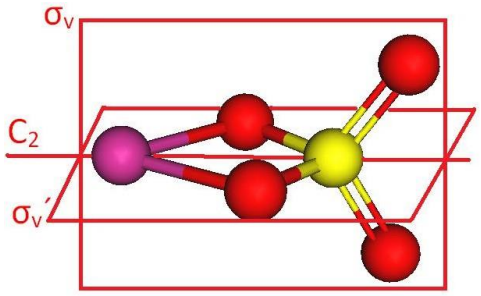




2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z), 2 σ_v, S_4 (z)}

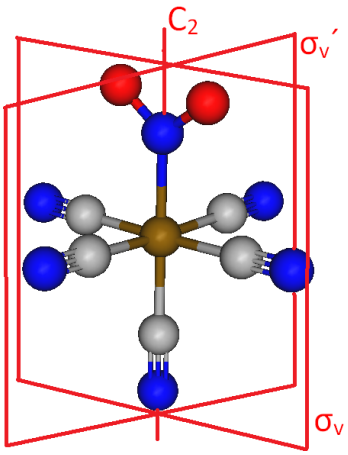
9. $[Mn(SO_4)]^{2-}$

1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz)) que contienen al eje C_2 (z)
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No tiene

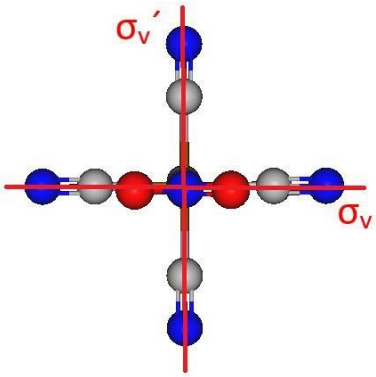


2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z), 2 σ_v}

10. $[Fe(CN)_5(NO_2)]^{2-}$

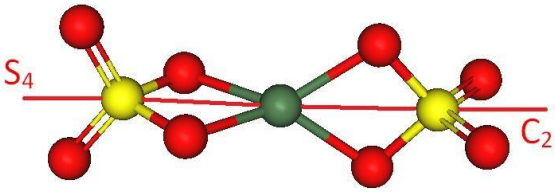


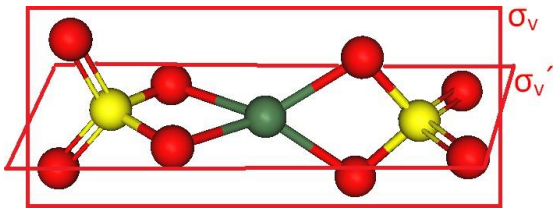
1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No presenta



2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z), 2 σ_v)

11. $[Mg(SO_4)_2]^{2-}$

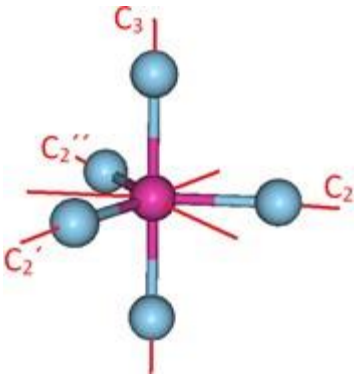




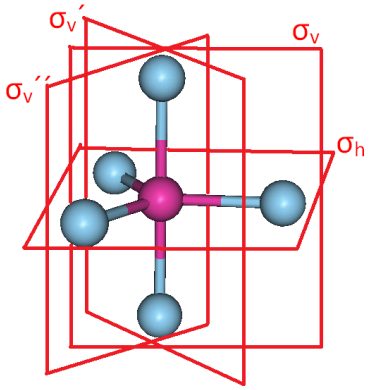
1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      1 eje S_4 (z)

2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} ={E, C_2 (z), 2 σ_v, S_4 (z)}

12. $[MnF_5]^{2-}$

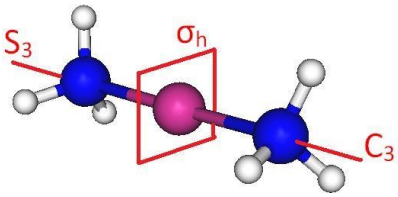


1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_3 (z)
      3 ejes C_2 (C_2 (x), C_2' (xy)y C_2'' (xy))
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy)
      3 planos σ_v (σ_v (xz), σ_v' (xyz) y σ_v'' (xyz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      No tiene
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      No posee

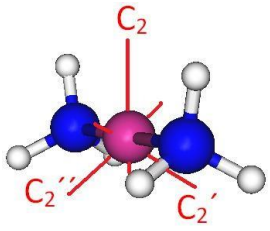


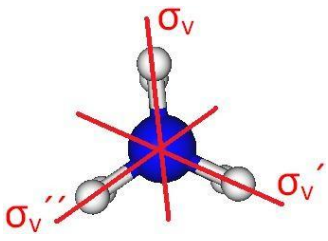
2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   D_{3h} ={E, C_3 (z), 1 σ_h, 3 σ_v}

13. $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$



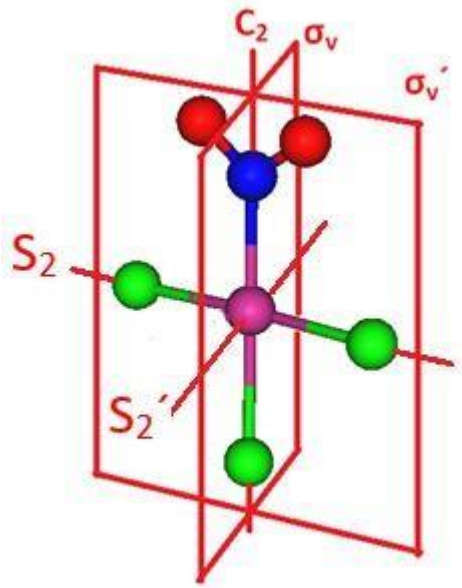
1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_3 (z)
      3 ejes C_2 (C_2 (x), C_2' (xy) y C_2'' (xy))
   c) Planos de simetría (σ)
      1 plano σ_h (xy)
      3 planos σ_v (σ_v (xz), σ_v' (xyz) y σ_v'' (xyz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      En el átomo de Hg
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      1 eje S_3 (z)





2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   D_{3h} = {E, C_3 (z), 3 C_2, 1 σ_h, 3 σ_v, *i*, S_3 (z)}

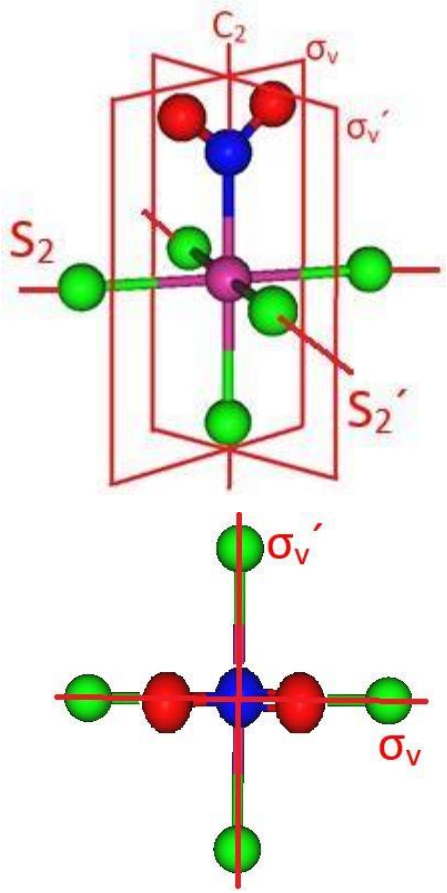
14. $[Pt(NO_2)Cl_3]^{2-}$



1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      2 ejes S_2 (S_2 (xz) y S_2' (yz))

2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z), 2 σ_v, 2 S_2)

15. $[Ir(NO_2)Cl_5]^{3-}$



1) Elementos de simetría
   a) Identidad (E)
   b) Ejes de simetría (C_n)
      1 eje C_2 (z)
   c) Planos de simetría (σ)
      2 planos σ_v (σ_v (xz) y σ_v' (yz))
   d) Centro de inversión (*i*)
      No posee
   e) Eje de rotación impropia (S_n)
      2 ejes S_2 (S_2 (xz) y S_2' (yz))

2) Grupo puntual (Tabla 12 y Diagrama 6).
   C_{2v} = {E, C_2 (z), 2 σ_v, 2 S_2}

A. Respuesta de los ejercicios de espectroscopia infrarroja de compuestos de coordinación.

1.

a) $Na_4[Fe(CN)_6]$
$K_4[Fe(CN)_6]$

b) Espectro E13
En 2060 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la vibración *ν*(CN), en 590 cm^{-1}, 430 cm^{-1} y 200 cm^{-1} aparecen las señales debido a las vibraciones *ν*(FeC), *δ*(FeCN) y *δ*(CFeC) respectivamente.

Espectro E14
En 2050 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a *ν*(CN), en 590 cm^{-1}, 420 cm^{-1} y 190 cm^{-1} aparecen las señales debido a las vibraciones *ν*(FeC), *δ*(FeCN) y *δ*(CFeC) respectivamente.

c) Principalmente se observa la multiplicidad de las señales en las bandas de *ν*(FeC), *δ*(FeCN) y *δ*(CFeC) en el espectro del compuesto con sodio, respecto al compuesto con potasio como catión.

2.

a) $[SnF_3]^-$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(4) - 6 = 6$$

b) Espectro E15
En 460 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración *ν*(SnF).
Espectro E16
En 450 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración *ν*(SnF).

c) En el espectro E16 debido al catión potasio se observa que las señales en la zona del IR lejano son más amplias respecto al espectro E15 el cual posee al catión sodio.

3.

a) $[SnF_6]^{4-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(4) - 6 = 6$$

b) En 580 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración *ν*(SnF).
Por otra parte, en 3650 cm^{-1} y 3580 cm^{-1} se observan las señales correspondientes a las vibraciones ν_a(OH) y ν_s(OH) respectivamente, mientras que en 1630 cm^{-1} se observa la vibración de flexión *δ*(HOH). Además, por debajo de 350 cm^{-1} se observan señales debido a vibraciones rotacionales de la molécula de H_2O.

c) Por lo cual, las señales adicionales a las de Sn-F se deben a que el compuesto esta hidratado, lo que no sucede con el compuesto del espectro E15, donde no aparecen estas últimas señales.

4.

a) $[MnF_5]^{2-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(46) - 6 = 12$$

$[MnF_6]^{2-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(7) - 6 = 15$$

b) Espectro E18
En 680 cm^{-1} y 580 cm^{-1} se observan las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento *ν*(MnF), la cual concuerda con la Tabla 8. En 3440 cm^{-1} se observa una señal que puede asignarse a las vibraciones de estiramiento ν_a(OH) y ν_s(OH), aunque se encuentran sobrepuestas. En 1650 cm^{-1} se observa la señal debido a la flexión *δ*(HOH). Mientras que por debajo de 450 cm^{-1} aparecen señales atribuibles a vibraciones rotacionales de la molécula de H_2O.

Espectro E19
En 630 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración de estiramiento *ν*(MnF), lo cual concuerda con la Tabla 8.

c) Con base en las señales observadas podemos afirmar que el compuesto pentacoordinado se encuentra hidratado, mientras que el compuesto hexacoordinado no lo está.

5.

a) Entre 3250-3100 cm^{-1} se observa una banda amplia, la cual puede asignarse a las vibraciones de estiramiento $\nu_s(NH_3)$ y $\nu_a(NH_3)$, sin embargo, se observan sobrepuestas. Mientras que en 1620 cm^{-1} se observa la señal debido a la vibración de deformación δ_s(HNH) y en 1320 cm^{-1} la correspondiente a la deformación δ_a(HNH). En 830 cm^{-1} una señal debido a la vibración de balanceo $\rho_r(NH_3)$, en 330 cm^{-1} y 150 cm^{-1} las vibraciones de estiramiento ν(CoN) y deformación δ(NMN) respectivamente, por lo cual se confirma la presencia del ligante amino.

b) Debido a la ausencia de la señal de la vibración de estiramiento ν(MCl) que aparece en la zona entre 400-200 cm^{-1} se descarta la presencia del ion Cl^- como ligante.

c) El complejo no se encuentra hidratado debido a la ausencia de las señales de estiramiento ν(OH) y de flexión δ(HOH).

6.

a) En 3200 cm^{-1} se observa una banda debida a la vibración de estiramiento $\nu(NH_3)$ tanto simétrica y asimétrica. En 1600 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} las vibraciones de flexión δ_s(HNH) y δ_s(HNH) respectivamente. Mientras que en 730 cm^{-1} se observa la vibración $\rho_r(NH_3)$, todo esto confirma la presencia de la molécula de amonio, sin embargo, no se puede asegurar que se encuentra enlazado al metal debido a que no se observan las señales debido a la vibración metal-N.

b) Debido a que el espectro solo muestra absorbancias hasta 600 cm^{-1}, no es posible observar las vibraciones ν(CrL), por lo tanto, no se puede confirmar o rechazar la presencia del ion Cl^- como ligante.

c) No se pueden visualizar las señales de las vibraciones Cr-ligante debido a que estas bandas aparecen por debajo de 600 cm^{-1}, y esta región no se muestra en el espectro E21.

7.

a) En 2150 cm^{-1} se observa la señal de la vibración de estiramiento *v*(CN), en 560 cm^{-1} la señal debido a *v*(CoC) y en 410 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de deformación *δ*(CoC).

b) En este espectro si pueden observarse las señales debido a las vibraciones metal-ligante, las cuales aparecen en la región por debajo de 600 cm^{-1}.

c) El compuesto no se encuentra hidratado, ya que no aparecen las señales debido a las vibraciones *v*(OH) y *δ*(HOH) en el espectro.

8.

a) $[Pt(CN)_4]^{2-}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(9) - 6 = 21$$

b) Mediante la señal en 2150 cm^{-1}, 500 cm^{-1} y 405 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones *v*(CN), ν(PtC) y δ(MCN) se confirma la presencia del ligante CN.

c) El compuesto esta hidratado, pues se observan las señales debido a las vibraciones v_a(OH), v_s(OH) y *δ*(HOH) en 3600 cm^{-1}, 3450 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} respectivamente.

9.

a) $[AlH_4]^{--}$

$$Número\ de\ vibraciones\ de\ modo\ normal = 3N - 6 = 3(4) - 6 = 6$$

b) En 1780 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se observan las señales debidas a las vibraciones de *v*(MH) y *δ*(MH) respectivamente, confirmando que se trata de un hidruro de aluminio.

6.5.7. Referencias.

Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2012). *Inorganic Chemistry.* Harlow, England: Pearson Education Limited.

Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. .

Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.* Hoboko, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Nyquist, R. A., & Kagel, R. O. (1971). *Infrared spectra of inorganic compounds.* New York, New York: Academic Press, Inc.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental.* México, D.F.: Cengage Learning Editores.

Tsukerblat, B. S. (2006). *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy*. 1a Ed. Dover Publications, INC. Mineola, New York.

Unidad 5

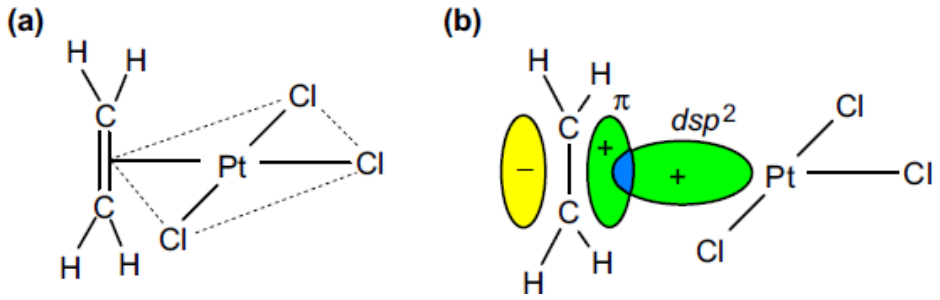
Introducción a los complejos organometálicos y sus aplicaciones

6.6. Unidad 5. Introducción a los complejos organometálicos y sus aplicaciones

Un compuesto organometálico, es aquel que presenta al menos un enlace σ metal-carbono (M-C), o en su defecto entre el metal y el orbital π de un conjunto de átomos de carbono (López, Morales y García, 2006, p. 9). En el primer caso, los ligantes que forman un enlace σ se denominan ligantes donadores de par libre. Mientras que si participan uno o más orbitales π se denominan ligantes donadores de par de enlace.

Para comprender más el enlace con un ligante donador de par de enlace utilizamos el complejo $[PtCl_3(CH_2CH_2)]^-$ conocido como sal de Zeise, en donde el ligante etileno se encuentra en posición perpendicular al plano que contiene los átomos de Pt y Cl debido a los orbitales que se traslapan, como se muestra en la Figura 71 (House, 2013, p. 721).

Figura 71. Complejo $[PtCl_3(CH_2CH_2)]^-$ observe la posición que ocupa el ligante al enlazarse al átomo de Pt (a), esto debido al traslape de los orbitales π del etileno y el orbital dsp^2 de Pt (b).



Fuente: House, 2013, p. 721.

Cabe destacar que el átomo en el enlace M-C no solo abarca a elementos del bloque *d* sino que incluye a elementos del bloque *s, p* (semimetales) y *f* (Rayner-Canham, 2000, p. 444).

El enlace M-C con elementos del bloque *d* es poco polar, en comparación con los compuestos formados con elementos del bloque *s.* El enlace alquinil-metal es, en general, más polar que el alquil-metal, debido al mayor carácter *s* del carbono en el alquinilo (López *et al.,* 2006, p. 9), como se muestra en la Tabla 23.

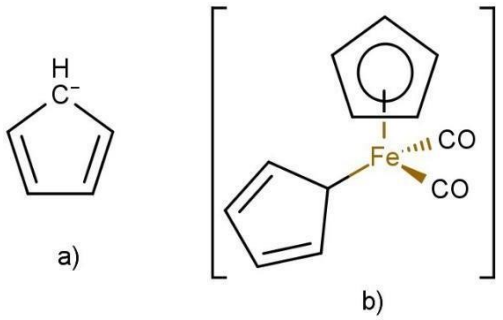
Tabla 23. Características de los diferentes sustituyentes orgánicos.

Acidez	C_2H_6	<	C_2H_4	<<	C_2H_2
Hibridación	sp^3		sp^2		sp
% de carácter s	25		33		50
Electronegatividad de C	2.5		2.75		3.28

Fuente: López et al., 2006, p. 9.

La hapticidad de un ligante es el número de átomos que están directamente enlazados al metal central que incluye a los ligantes orgánicos que presentan enlaces π (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 700). Un ejemplo es el anión ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$) que puede enlazarse como un ligante donador de par libre y como un ligante donador de par de enlace como se muestra en la Figura 72 (Rayner-Canham, 2000, p. 447).

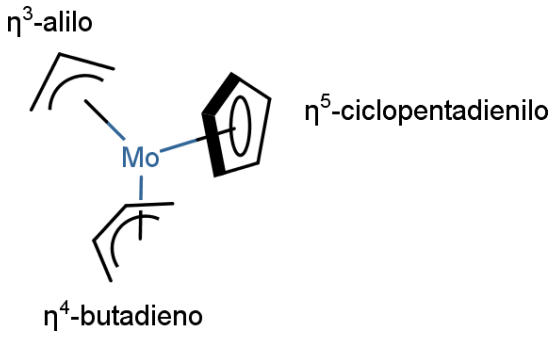
Figura 72. a) Anión ciclopentadienilo enlazado como ligante donador de par libre y b) como ligante donador de par de enlace en el complejo [Fe(η^1-C_5H_5)(η^5-C_5H_5)(CO)].



Fuente: Rayner-Canham, 2000, p. 447.

Otro ejemplo interesante es el complejo [Mo(η^3-C_3H_5)(η^4-C_4H_6)(η^5-C_5H_5)], el cual se muestra en la Figura 73, donde los tres ligantes presentan diferente grado de hapticidad (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 893).

Figura 73. Complejo [Mo(η^3-C_3H_5)(η^4-C_4H_6)(η^5-C_5H_5)], en donde todos los carbonos de los ligantes participan en el enlace con el átomo de molibdeno.

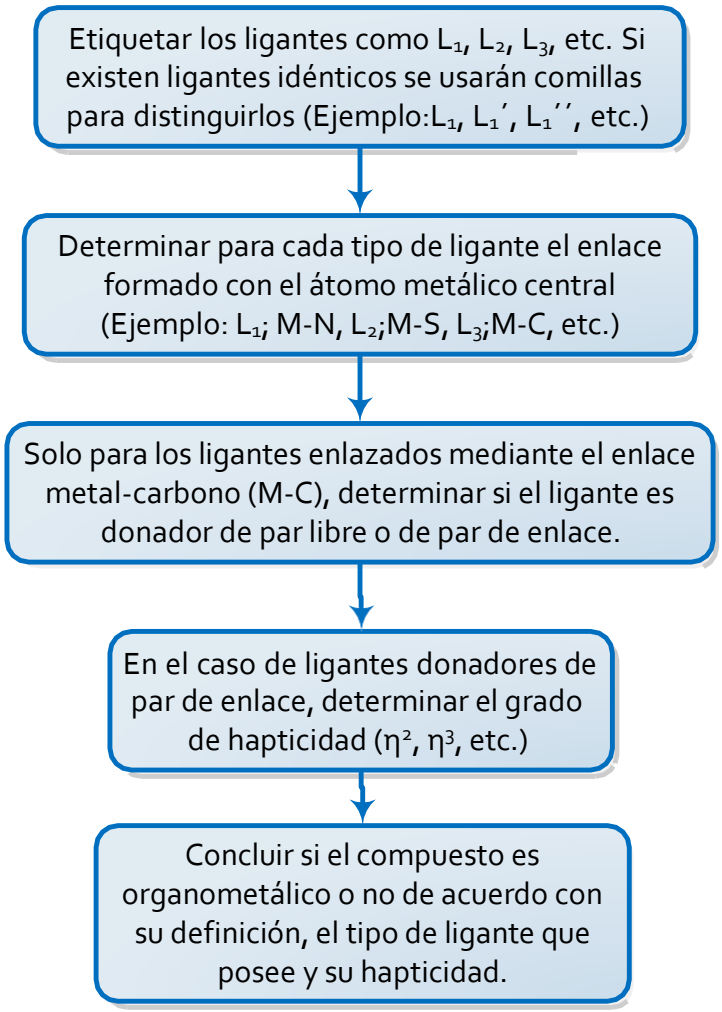


Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 893.

En general termodinámicamente los compuestos organometálicos son inestables, debido a que el $\Delta H_{formación}$ del enlace M-C es menor que el de M-N, M-O, M-S, etc., y está en función del tipo de metal (Komiya, 1988, pp. 4-7). Mientras que cinéticamente pueden ser lábiles o inertes. La cinética se determina por el valor de la energía de activación. En general son estables en atmósfera inerte (López *et al.,* 2006, pp. 10, 11).

En el Diagrama 7 se muestra una metodología propuesta para determinar si una entidad de coordinación es o no un compuesto organometálico, además, para determinar el grado de hapticidad de los ligantes donadores de par de enlace.

Diagrama 7. Metodología para determinar si un compuesto es o no organometálico, el tipo de ligante y su hapticidad.

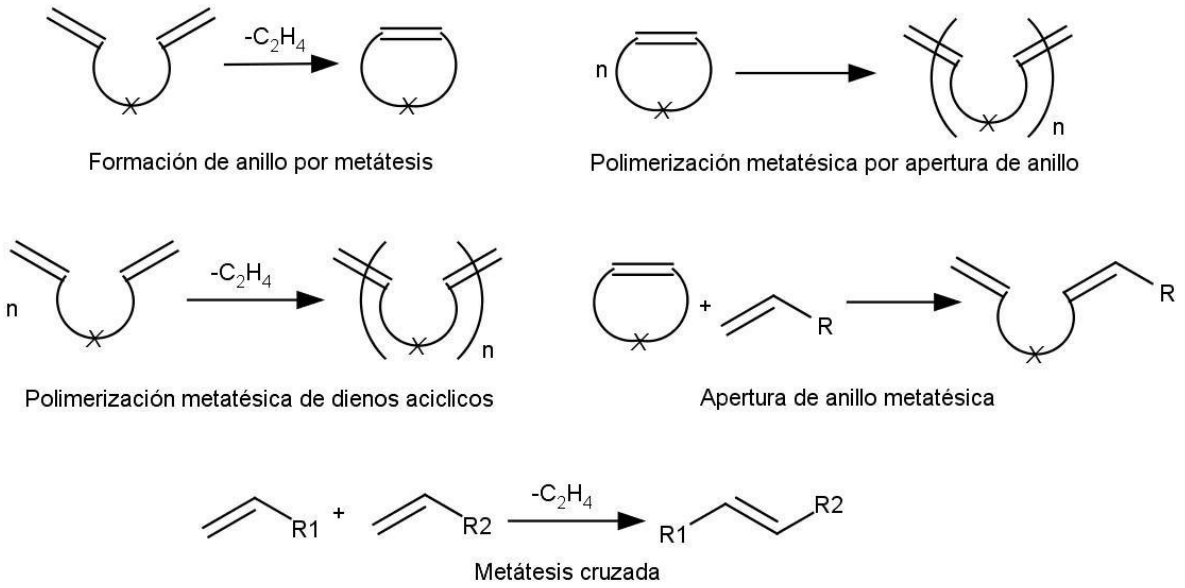


6.6.1. Catálisis de los compuestos de coordinación.

Los compuestos de coordinación y organometálicos pueden actuar como catalizadores, es decir, alteran la velocidad de una reacción química sin sufrir una alteración química permanente de su estructura (House, 2013, p. 747). El proceso de catálisis sucede mediante una serie de pasos o procesos llamados ciclos catalíticos, en los cuales, el catalizador puede sufrir numerosos cambios en el número de coordinación, el modo de unión o la geometría, y los grupos pueden entrar o salir de la esfera de coordinación del metal.

Un ejemplo de la aplicación de estos catalizadores es en la metátesis olefínica, que consiste en la redistribución de los enlaces C=C (Figura 74) (Housecroft y Sharpe, 2012, p. 443). Este trabajo fue reconocido con el Premio Nobel de Química 2005 a Y. Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock (López *et al.,* 2006, p. 8).

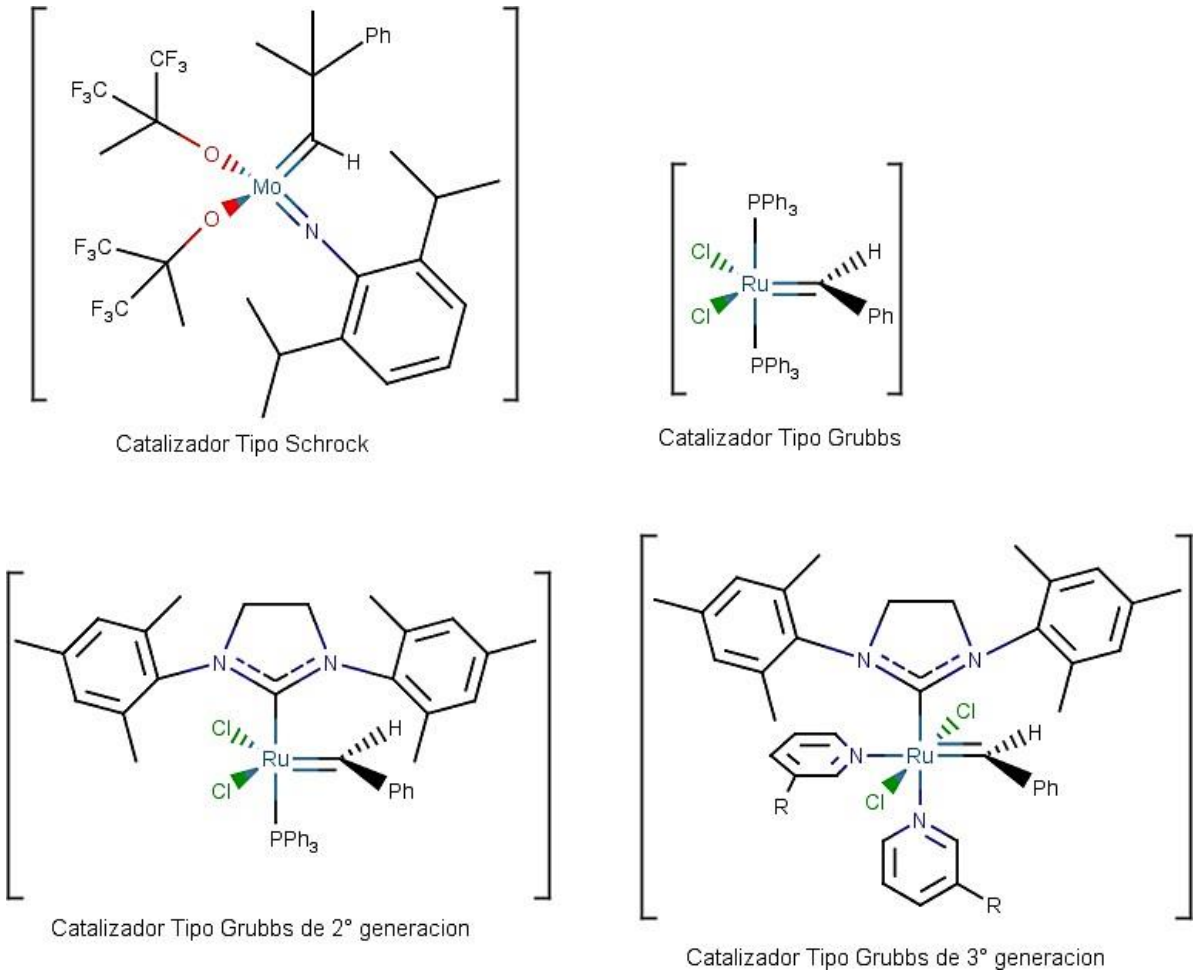
Figura 74. Diferentes tipos de reacciones de metátesis olefínica.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, p. 944.

El método de metátesis en síntesis orgánica se emplea industrialmente en petroquímica y síntesis de polímeros, entre otras áreas. Inicialmente Grubbs y Shrock prepararon y probaron diversos catalizadores, los cuales se denominaron catalizadores tipo Grubbs y tipo Shrock, respectivamente, los cuales han sufrido modificaciones con el fin de mejorar su actividad catalítica, algunos ejemplos se muestran en la Figura 75.

Figura 75.- Catalizadores tipo Grubbs y tipo Schrock utilizados en la metátesis olefínica.



Fuente: Housecroft y Sharpe, 2012, 924.

6.6.2. Química bioinorgánica.

La química de coordinación también tiene aplicación en algunos procesos bioquímicos, debido al gran número de ellos que requieren de la presencia de un ion metálico, esta área es conocida como química bioinorgánica (House, 2013, p. 747).

Uno de estos casos es el de las enzimas; éstas no pueden funcionar o no lo hacen bien si no hay presencia de otra especie conocida como cofactor. Entre las especies que funcionan como cofactores están los compuestos orgánicos, sin embargo, los iones metálicos son requeridos como cofactores por aproximadamente una cuarta parte de las enzimas (House, 2013, p. 774).

Dependiendo de los tipos de enzimas los iones metálicos empleados como cofactor pueden ser: Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, Fe^{2+} o Cu^{2+}, por esto, algunas enzimas se denominan metaloenzimas porque tienen sitios activos que contienen un metal (House, 2013, p. 774).

Aunque los metales que son necesarios en un proceso bioquímico son pocos (Na, K, Mg, Ca, Mo, o los metales de transición de la primera fila del V al Zn) los cuales comparten las características de ser ácidos de Lewis duros o con dureza intermedia; los metales blandos (metales pesados con carga baja) son tóxicos, ya que se unen a los grupos sulfihidrilo (-SH) en enzimas destruyendo la capacidad de la enzima para llevar a cabo su reacción de manera normal (House, 2013, p. 776).

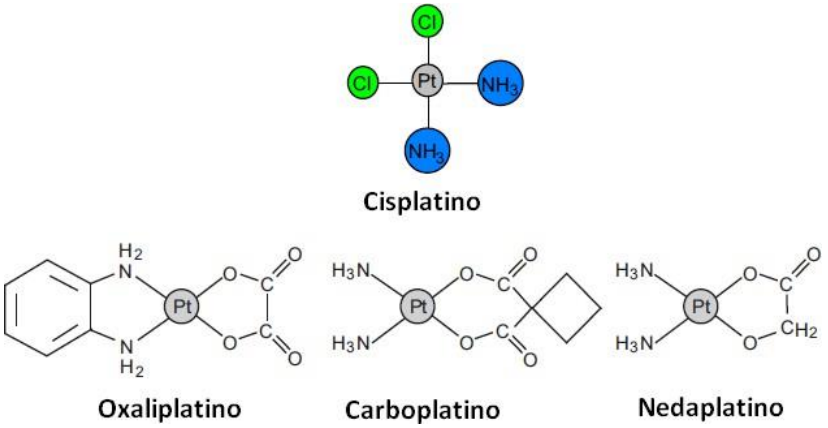
Existe una relación entre la suavidad de la acidez de los metales y su toxicidad, aunque hay excepciones, pues el berilio es extremadamente tóxico y no es blando. Otra razón que explica la toxicidad de los metales es porque desplazan a otros iones metálicos, un ejemplo, es el Cd que remplaza fácilmente al Zn, el cual se encentra en varios sistemas enzimáticos (House, 2013, p. 776).

Esta toxicidad a su vez permite que los compuestos de coordinación se usen como agentes citotóxicos en enfermedades cancerígenas, este campo es muy amplio y ha tenido rápido crecimiento. El uso de complejos metálicos para el tratamiento médico de dichas enfermedades se denomina metaloterapia o química inorgánica medicinal (House, 2013, p. 785).

Uno de los compuestos más conocidos usado como agente citotóxico contra el cáncer es el *cis*-diaminodicloroplatino (II) conocido comúnmente como cisplatino, se sintetizó en 1845 por Michel Peyrone y su estructura fue explicada por Alfred Werner en 1893. Se ha utilizado en el tratamiento contra el cáncer desde 1978 y dio origen a 3000 nuevos complejos de platino adicionales con el fin de probar su efectividad (House, 2013, p. 785).

El cisplatino junto con el oxaliplatino, carboplatino y el nedaplatino, son los cuatro compuestos de platino más empleados en el tratamiento contra el cáncer, su estructura se muestra en la Figura 76.

Figura 76. Compuestos de platino más usados en el tratamiento contra el cáncer

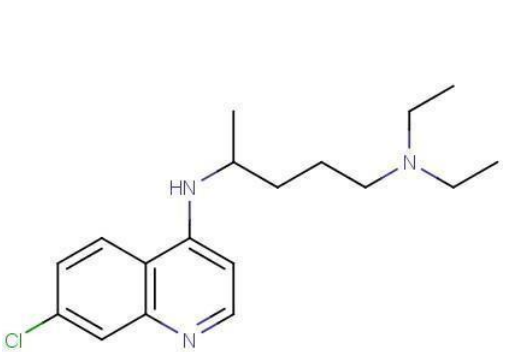


Fuente: House, 2013, p. 786.

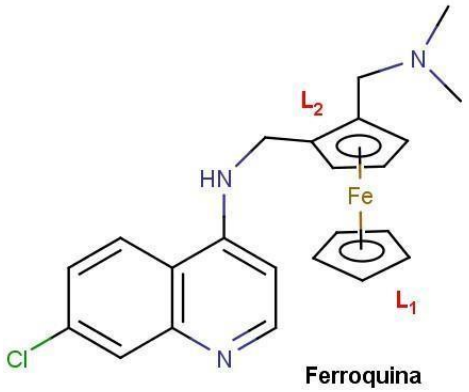
6.6.3. Ejercicios resueltos.

En los siguientes ejercicios determine para el compuesto indicado a partir de la definición si se trata de un compuesto organometálico o no, y si es el caso, para los ligantes enlazados mediante átomos de carbono indique si se trata de donadores de par de enlace o de par libre e indique su hapticidad. Utilice la metodología del Diagrama 7.

1. La malaria es causada por el parasito *Plasmodium falciparum* que se transmite por el mosquito hembra *Anopheles.* Uno de los medicamentos que se usa en su tratamiento es la Cloroquina. Uno de sus derivados es la Ferroquina y no solo es eficaz para tratar la malaria, sino que es efectiva contra parásitos que han desarrollado resistencia a la Cloroquina (House, 2013, p. 793). Indique si la Ferroquina es o no organometálico y que tipo de ligante tiene.



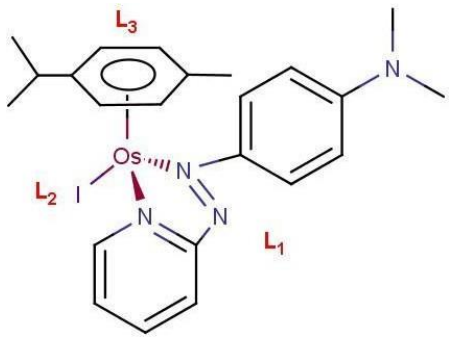
Cloroquina



Ferroquina

1) Etiquetar los ligantes.
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1: Fe^{2+}-C
   L_2: Fe^{2+}-C
3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   L_1: Donador de par enlace
   L_2: Donador de par enlace
4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   L_1: eta 5 η^5
   L_2: eta 5 η^5
5) Concluir.
   Compuesto organometálico con dos ligantes donadores de par de enlace y eta 5 (η^5).

2. Algunos complejos de Osmio con ligante arilo son efectivos como agentes anticancerígenos, un ejemplo es el siguiente compuesto que presenta una configuración peculiar denominada "taburete de piano", el cual es eficaz en células cancerosas resistentes al *cis*platino (House, 2013, p. 792). Analice si es o no organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

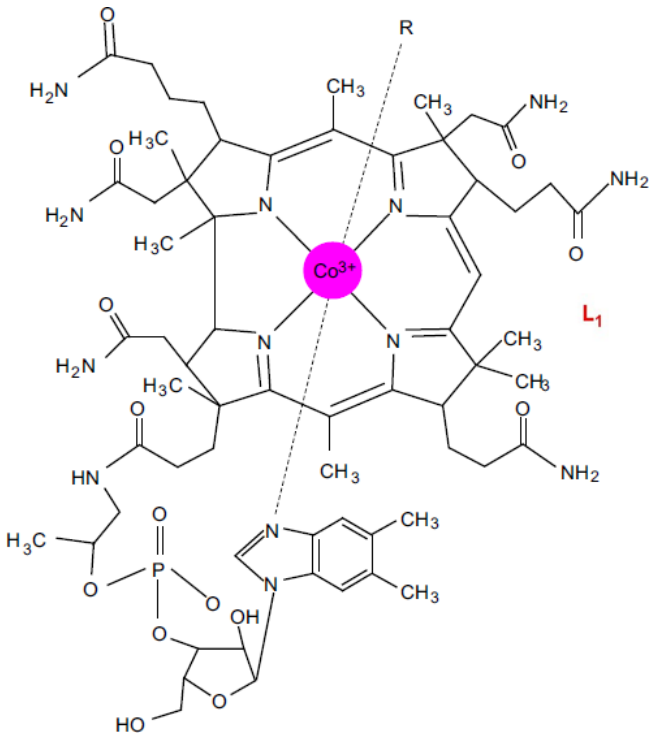
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1: Os^+-N / Os^+-N
   L_2: Os^+-I
   L_3: Os^+-C

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   L_3: Donador de par enlace

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   L_3: eta 6 (η^6)

5) Concluir.
   Compuesto organometálico con 1 ligante donador de par de enlace y eta 6 (η^6).

3. La anemia perniciosa es una enfermedad que resulta de una deficiencia de cobalto, específicamente, deficiencia de Vitamina B12 que es una coenzima requerida en la producción de glóbulos rojos (House, 2013, pp. 782, 783). A continuación, se muestra la estructura simplificada de la Vitamina B12, determine si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



Fuente: House 2013, p.784.

1) Etiquetar los ligantes.

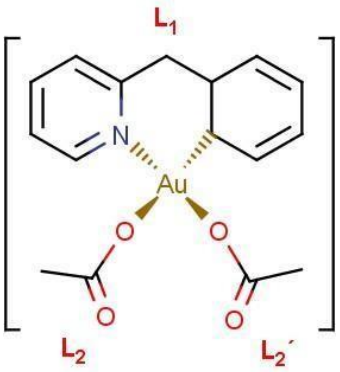
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1: Co^{3+}-N / Co^{3+}-N/ Co^{3+}-N / Co^{3+}-N/ Co^{3+}-N

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   No es necesario

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   No es necesario

5) Concluir.
   Compuesto no organometálico.

4. El siguiente complejo ciclo metálico de oro (III) es el inhibidor de la enzima catepsina cisteína proteasa, la cual está involucrada en la fisiopatología de varias enfermedades como el cáncer, la osteoporosis, la aterosclerosis y la inflamación, además, de que juegan un papel integral en los ciclos de vida parasitarios (Gambino y Otero, 2018, p. 64). Indique si se trata o no de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

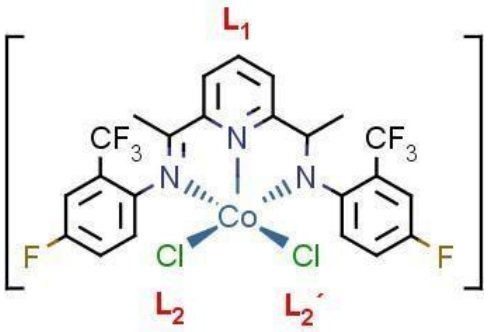
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1; Au^{3+}-N /Au^{3+}-C
   L_2; Au^{3+}-O

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   L_1; Donador de par libre

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   No es necesario

5) Concluir.
   Compuesto organometálico con un ligante donador de par libre.

5. El siguiente complejo de Co ha mostrado una alta actividad como catalizador en la oligomerización de propileno, el cual es un proceso de interés industrial, ya que los productos correspondientes son intermediarios, ampliamente utilizados para la síntesis de aditivos para gasolina, polímeros, detergentes, entre otros (Rodríguez, Miraglia, Thiele, Favero, Vicente, Bernardo-Gusmao, Stieler, Fernando de Souza y Oberson de Souza, 2017, p. 272). Determine si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

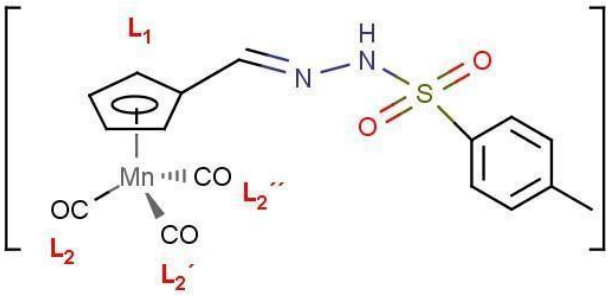
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1; Co^{2+}-N / Co^{2+}-N / Co^{2+}-N
   L_2; Co^{2+}-Cl

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   No es necesario

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   No es necesario

5) Concluir.
   Compuesto no organometálico.

6. El siguiente complejo es un ejemplo de una tosilhidrazona, se evaluó su actividad antiproliferativa contra células de cáncer de pulmón, dando como resultado una IC_{50} 3 veces mayor que el cisplatino (Concha, Quintana, Klahn, Artigas, Fuentealba, Biot, Halloum, Kremer, López, Romanos, Huentupil y Arancibia, 2017, p. 44). Analice si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

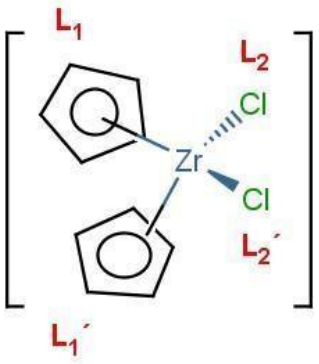
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1; Mn°-C
   L_2; Mn°-C

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   L_1; Donador de par de enlace
   L_2; Donador de par libre

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   L_1; eta 5 (η^5)
   L_2; *No es necesario*

5) Concluir.
   Compuesto organometálico con un ligante donador de par de enlace eta 5 (η^5) y 3 ligantes donadores de par libre.

7. Estudios realizados con el siguiente complejo, el cual es usado como catalizador, arrojaron que es eficaz en la polimerización de etileno con norboreno (Li y Hou, 2008, p. 1845). Determine si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

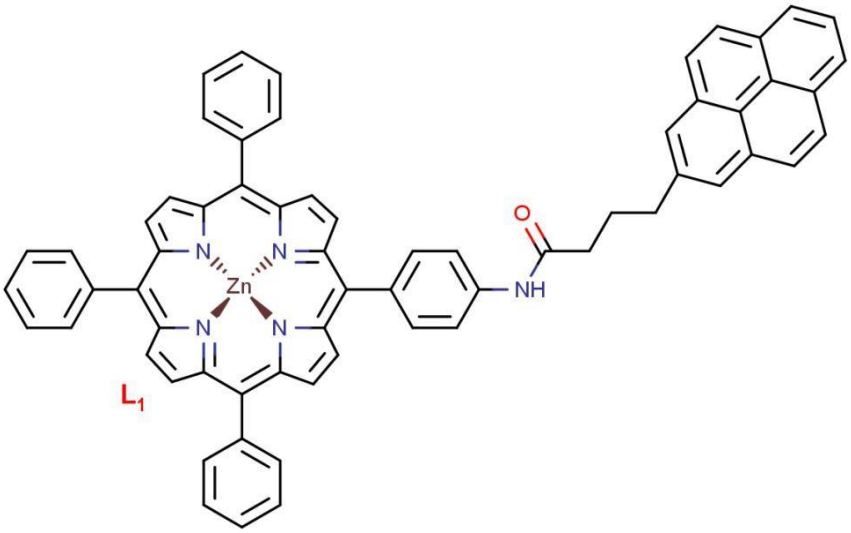
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1; Zr^{4+}-C
   L_2; Zr^{4+}-Cl

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   L_1; Donador de par de enlace

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   L_1; eta 5 (η^5)

5) Concluir.
   Compuesto organometálico con 2 ligantes donadores de par de enlace y eta 5 (η^5).

8. Entre los diferentes métodos aplicados a la detección de aminoácidos, las técnicas espectroscópicas de fluorescencia/luminiscencia han despertado un gran interés debido a su simplicidad, bajo costo, alta sensibilidad, tiempo de respuesta rápido, etc. El siguiente complejo presenta selectividad para Histidina usando metanol/H_2O como disolventes (Wang, Liu, Tong y Ha, 2015, pp. 140, 141). Indique si este compuesto es o no organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

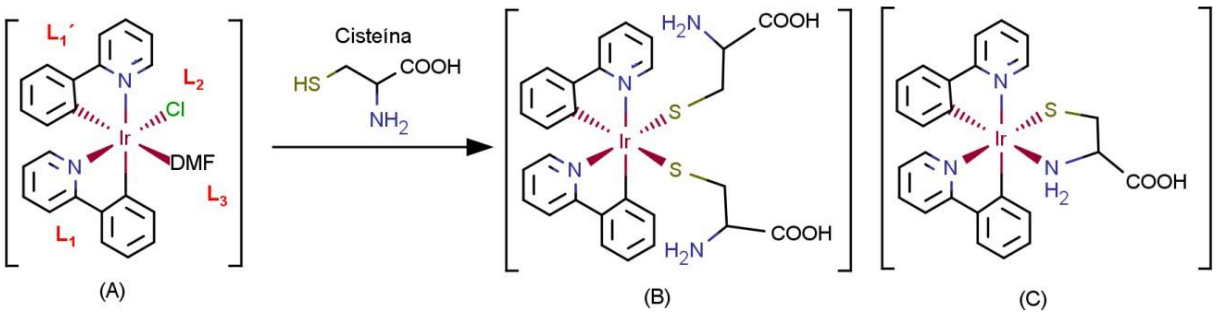
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1; Zn^{2+}- N / Zn^{2+}- N / Zn^{2+}- N / Zn^{2+}- N

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   No es necesario

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   No es necesario

5) Concluir.
   Compuesto no organometálico.

9. El complejo A se utiliza para la determinación de Cisteína en función del tiempo. Tras la adición de Cisteína, en 30 minutos se forma el compuesto B, con un evidente cambio de color emisivo de verde a naranja. Después de otros 30 minutos se forma el complejo C con un cambio de color emisivo de naranja a verde (Wang *et al.,* 2015, pp. 143,145). Determine si el complejo (A) es o no organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

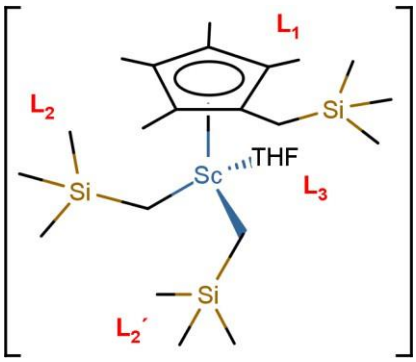
2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1; Ir^{3+}-C / Ir^{3+}-N
   L_2; Ir^{3+}-Cl
   L_3; Ir^{3+}-N

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   L_1; Donador de par libre

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   No es necesario

5) Concluir.
   Compuesto organometálico con dos ligantes donadores de par libre.

10. El siguiente complejo de escandio muestra una alta actividad como catalizador para la polimerización y copolimerización de olefinas cíclicas (Li y Hou, 2008, p. 1843). Determine si es o no organometálico y que tipo de ligante tiene.



1) Etiquetar los ligantes.

2) Identificar a los átomos que participan en el enlace metal-ligante.
   L_1; Sc^{3+}-C
   L_2; Sc^{3+}-C
   L_3; Sc^{3+}-O

3) Indicar el tipo de donador al que pertenece cada ligante.
   L_1; Donador de par de enlace
   L_2; Donador de par libre

4) Determinar la hapticidad de los ligantes.
   L_1; eta 5 (η^5)

5) Concluir.
   Compuesto organometálico con un ligante donador de par de enlace eta 5 (η^5) y 2 ligantes donadores de par libre.

6.6.4. Ejercicios propuestos.

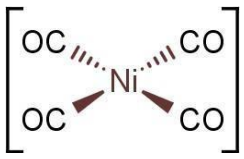
En los siguientes ejercicios determine para el compuesto indicado a partir de la definición si se trata de un compuesto organometálico o no, y si es el caso, para los ligantes enlazados mediante átomos de carbono indique si se tratan de donadores de par de enlace o de par libre e indique su hapticidad. Utilice la metodología del Diagrama 7.

1. El primer compuesto carbonil-metal sintetizado fue $Ni(CO)_4$ por Mond en 1890. Es extremadamente tóxico. Se preparó mediante una reducción de óxido de níquel con hidrógeno, seguida de un tratamiento con monóxido de carbono:

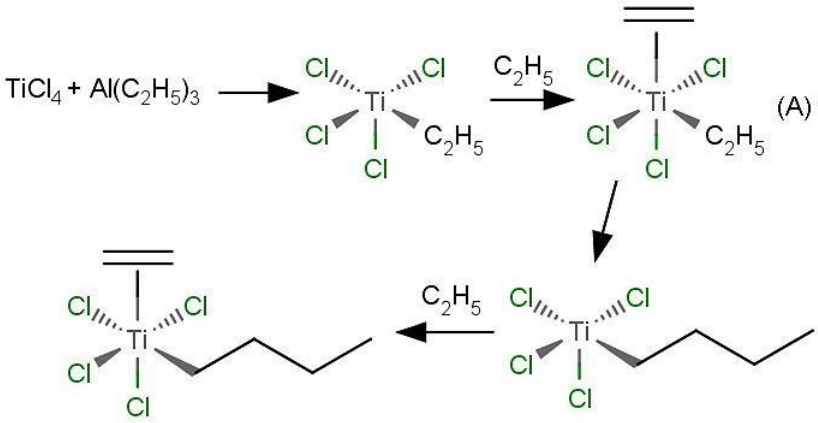
$$NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O \ (A\ temperatura\ de\ 400°C)$$

$$Ni^0 + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 \ (A\ temperatura\ de\ 100°C)$$

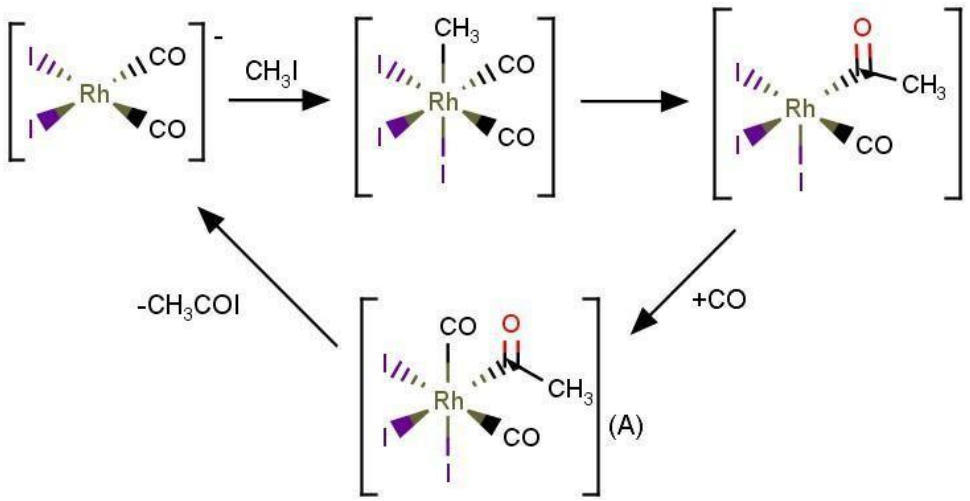
Debido a que el $Ni(CO)_4$ es volátil (Punto de ebullición 43°C) y el cobalto no reacciona bajo estas condiciones, este proceso sirvió para separar el Ni° de Co°, conociéndose como proceso Mond (House, 2013, p. 708). Determine si el siguiente compuesto es organometálico y que tipo de ligante tiene.



2. La polimerización de alquenos es un proceso de gran importancia industrial. El proceso de Ziegler-Natta se descubrió en 1952 y permite la polimerización de etileno a presión y temperatura atmosférica usando $TiCl_4$ y $Al(C_2H_5)_3$ como catalizadores en un solvente hidrocarbonado (House, 2013, p. 766). La reacción se muestra a continuación, indique si el intermediario (A) es un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.

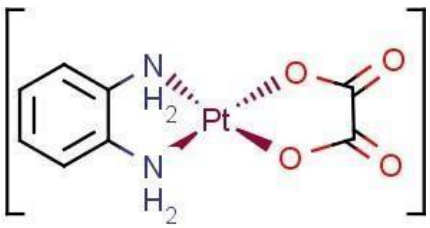


3. El ácido acético ha sido manufacturado en enormes cantidades. El proceso Monsanto es uno de los principales procesos para su producción, el cual se muestra más adelante (House, 2013, p. 769). Analice si el intermediario (A) es un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.

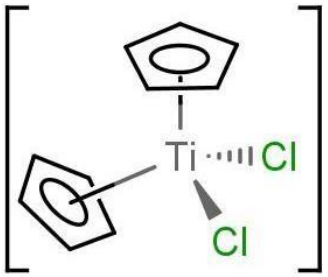


$$CH_3COI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI$$

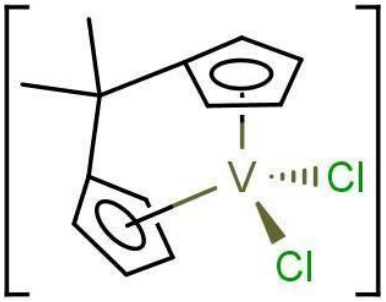
4. Un derivado del *cisplatino* es el compuesto oxaliplatino, el cual es efectivo sobre tumores resistentes al *cis*platino. Se emplea en tratamientos de cáncer colorrectal, de ovario, mama, páncreas y esofagogástrico (House, 2013, p. 786). Determine si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



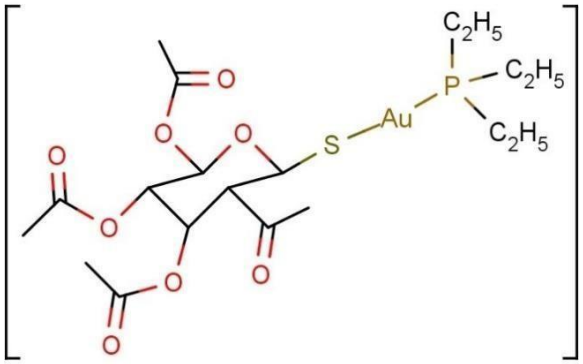
5. El siguiente complejo de titanio es más efectivo que el *cisplatino* para destruir células de cánceres de ovario y colon, pero tiene una vida útil relativamente corta en entornos acuosos porque no es cinéticamente inerte (House, 2013, p. 788). Indique si se trata o no de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



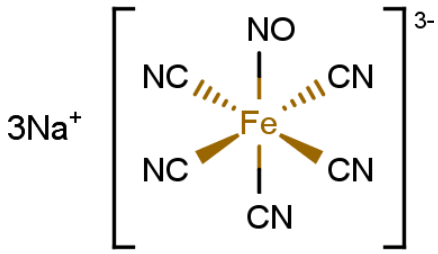
6. El siguiente complejo de Vanadio presenta actividad citotóxica. Presenta un valor de IC_{50} de 80 µM, contra células de leucemia T-Linfocítica humana MOLT-4 (House, 2013, p. 789). Determine si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



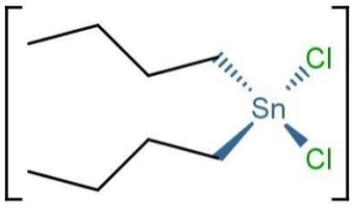
7. El auranofin es ampliamente reconocido como un fármaco eficaz para el tratamiento de la artritis reumatoide, además, ha demostrado que tiene propiedades anticancerígenas. Su método de acción implica la eliminación de ligantes, que permite que el ion de oro interactúe con los átomos de azufre de las enzimas (House, 2013, p. 791). Indique si se trata o no de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



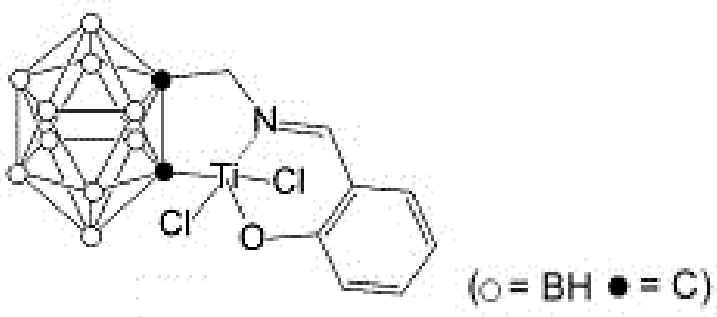
8. El siguiente complejo de hierro ha sido usado en la práctica clínica como un vaso dilatador arterial y venoso durante 40 años, sin embargo, su uso implicaba la potencial acumulación de cianuro, el cual se caracteriza por su severa toxicidad (Hottinger, Beebe, Kozhimanil, Prielipp y Belani, 2014, p. 462), lo que conlleva su desuso en la práctica clínica. Determine si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



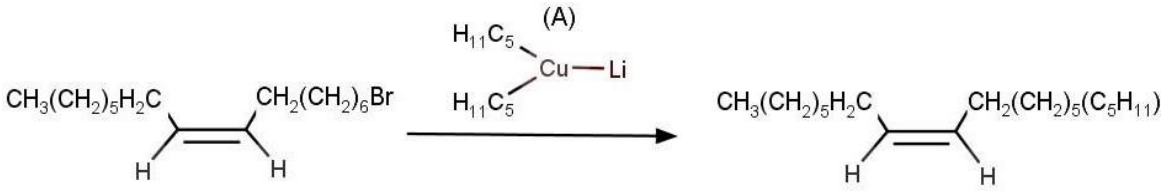
9. El policloruro de vinilo (PVC) contiene compuestos de organoestaño utilizados como aditivos estabilizadores térmicos, los cuales entre otras funciones previenen la oxidación atmosférica del producto (Hoch, 2001, p. 723). Uno de estos compuestos se muestra abajo, analice si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de enlace tiene.



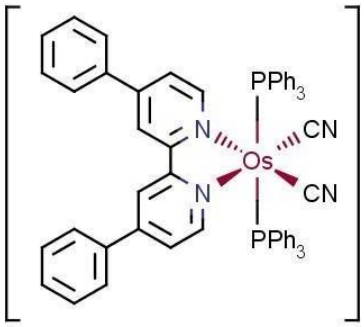
10. El compuesto de titanio que se muestra actúa como catalizador activo para la polimerización de etileno de alto peso molecular y poli(etileno/10-undecanoato de metilo) (Yinghuai, Shiwei, Vangala, Chia, Cheong, Qin y Hosmane, 2012, p. 121). Su estructura se muestra a continuación, determine si es un compuesto organometálico y que tipo de enlace tiene.



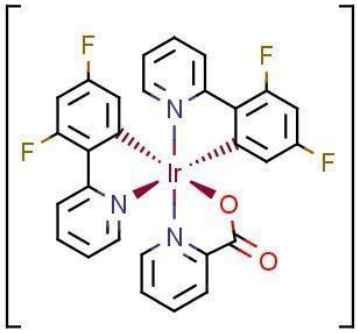
11. El reactivo de Gilman (A) se ha utilizado en la síntesis industrial de Muscalure, el atrayente sexual de la mosca casera común. Muscalure se agrega al cebo de mosca que también contiene un insecticida (Ouellette y Rawn, 2014, p. 571). La reacción de síntesis se muestra a continuación, determine si el reactivo de Gilman es o no un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



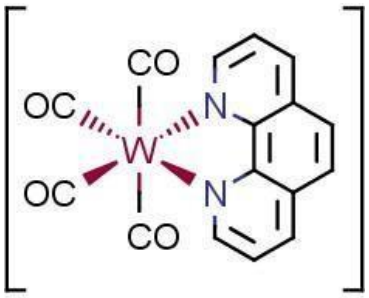
12. El siguiente complejo de osmio (II) se usó como material emisor en los primeros prototipos de Diodos Emisores de Luz Orgánicos Fosforescentes (P-OLED por sus siglas en ingles) de alto rendimiento (Che, Kwok, Kul, Lal y Low, 2013, p. 607). Estos materiales son usados en productos de alta tecnología, tales como teléfonos inteligentes, televisores y cámaras, entre otros usos. Indique si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



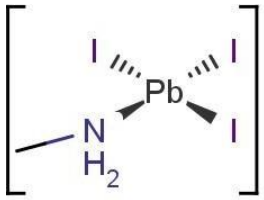
13. En el mundo de los P-OLED, los complejos de Iridio (III) son la principal fuente de materiales emisores de luz. Un ejemplo es el complejo que se muestra abajo, el cual se utiliza en un dispositivo que emite una luz azul celeste ($\lambda_{emisión}$ = 470 nm) (Che et al., 2013, pp. 613, 614). Analice el compuesto e indique si es un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



14. El siguiente complejo es usado en sondas espectroscópicas en el control de los procesos de curado de polímeros termoestables y fotosensibles (Lees, 1998, p. 4). Determine si es un compuesto organometálico y que tipo de ligante tiene.



15. La eficiencia de las Celdas Solares de Perovskita (PSC´s), basadas en una mezcla de haluros organometálicos de película fina y haluros mixtos, ha aumentado rápidamente del 3.8% en 2009 a 20.1% en 2015 (Mehmood, Al-Ahmed, Afzaal, Al-Sulaiman y Daud, 2017, pp. 1, 5). El siguiente complejo es usado como componente en estos sistemas, indique si se trata de un compuesto organometálico y que tipo de ligantes tiene.



6.6.5. Solución a los ejercicios propuestos.

1. Compuesto organometálico con 4 ligantes donadores de par libre.
2. Compuesto organometálico con un ligante donador de par libre y un ligante donador de par de enlace diháptico (η^2).
3. Compuesto organometálico con 3 ligantes donadores de par libre.
4. Compuesto no organometálico.
5. Compuesto organometálico con 2 ligantes donadores de par de enlace eta 5 (η^5).
6. Compuesto organometálico con un ligante donador de par de enlace eta 5 por cada anillo (η^5).
7. Compuesto no organometálico.
8. Compuesto organometálico con 5 ligantes donadores de par libre.
9. Compuesto organometálico con 2 ligantes donadores de par libre.
10. Compuesto organometálico con un ligante donador de par libre.
11. Compuesto organometálico con 2 ligantes donadores de par libre.
12. Compuesto organometálico con 2 ligantes donadores de par libre.
13. Compuesto organometálico con 2 ligantes donadores de par libre.
14. Compuesto organometálico con 4 ligantes donadores de par libre.
15. Compuesto no organometálico.

6.6.6. Referencias.

Che, C.-M., Kwok, C.-C., Kui, C.-F., Lai, S.-L., & Low, K.-H. (2013). Luminescent Coordination and Organometallic Complexes for OLEDs. *Comprehensive Inorg. Chem. II: from elements to app.*, 8, 607-655.

Concha, C., Quintana, C., Klahn, H., Artigas, V., Fuentealba, M., Biot, C., Arancibia, R. (2017). Organometallic tosyl hydrazones: Synthesis, characterization, crystal structures and in vitro evaluation for anti-Mycobacterium tuberculosis and antiproliferative activities. *Polyhedron*, 131, 40-45.

Gambino, D., & Otero, L. (2018). Design of prospective antiparasitic metal-based compounds including selected organometallic cores. *Inorg. Chim. Acta*, 472, 58-75.

Hoch, M. (2001). Organotin compounds in the environment — an overview. *Appl. Geochem.*, 16 (7-8), 719-743.

Hottinger, D. G., Beebe, D. S., Kozhimannil, T., Prielipp, R. C., & Belani, K. G. (2014). Sodium nitroprusside in 2014: A clinical concepts review. *J. of Anesthesiology Clinical Pharmacology*, 30 (4), 462-471.

House, J. E. (2013). *Inorganic Chemistry.* Oxford, U. K.: Academic Press.

Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2012). *Inorganic Chemistry.* Harlow, England: Pearson Education Limited.

Komiya, S., (editor), (1988). Synthesis of Organometallic Compounds. A Practical Guide. New Delhi: Wiley.

Lees, A. J. (1998). Organometallic complexes as luminescence probes in monitoring thermal and photochemical polymerizations. *Coord. Chem. Rev.*, 177 (1), 3-35.

Li, X., & Hou, Z. (2008). Organometallic catalysts for copolymerization of cyclic olefins. *Coord. Chem. Rev.*, 252 (15-17), 1842-1869.

Lopez Suero, C., Morales Morales, D., & García Alejandre, J. (2006). *Introducción a la Química Organometálica.* México, D. F.: Facultad de Química, UNAM.

Mehmood, U., Al-Ahmed, A., Afzaal, M., Al-Sulaiman, F. A., & Daud, M. (2017). Recent progress and remaining challenges in organometallic halides based perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 78, 1-14.

Ouellette, R. J., & Rwan, J. D. (2014). *Organic Chemistry. Structure, Mechanism, and Synthesis.* London, England: ElSevier.

Rayner-Canham, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva.* México, México: Pearson Educación.

Rodrigues Ehlert, A. P., Miraglia Carvalho, E., Thiele, D., Favero, C., Vicente, I., Bernardo-Gusmao, K., Oberson de Souza, M. (2017). Fluorine substitution effect in bis(imino)pyridine cobalt complex in propylene oligomerization. *Catal. Today*, 296, 272-276.

Wang, J., Liu, H.-B., Tong, Z., & Ha, C.-S. (2015). Fluorescent/luminescent detection of natural amino acids by organometallic systems. *Coord. Chem. Rev.*, 303, 139-184.

Yinghuai, Z., Shiwei, X., Vangala, V. R., Chia, S. C., Cheong, A., Qin, O. N., & Hosmane, N. S. (2012). Carboranylimine-complexed titanium (IV) organometallics: An investigation of synthesis, structure and catalytic polymerization. *J. of Organomet. Chem.*, 721-722, 119-123.

7. **Referencias**

Coordinación de Química Industrial (2019). Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México.

Universidad Nacional Autónoma de México. (2019). *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.* Recuperado de: http://www.cuautitlan.unam.mx/licenciaturas/quimica_industrial/descargas/Quimica_de_Coordinacion.pdf. Consultado el 10 de noviembre de 2018.

