Complexos

agrupació química (neutra, catiònica o aniònica) formada per:

- Àtom o ió metàl·lic — Àcid de Lewis ($0 \leq N \geq 0$)
- Ligands (neutres, (+ o a-) — Bases de Lewis

$[ML_n]^{q\pm}$ → càrrega del complex.

El nombre de coordinació de l'àtom central és el nombre d'enllaços covalents dativs que llencen (pot no coincidir amb el nº de ligands) ⇒

$[Cu(Cl_4)]^{2-}$ NC = 4

$[Pt(en)_2]^{2+}$ NC = 4

Classificació dels ligands

1) en funció de la càrrega:
- aniònics: H^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, HS^-, $RCOO^-$...
- neutres: H_2O, CO, amines, fosfines ...
- catiònics (poc freqüents)

2) en funció de la naturalesa de l'àtom donador:
- O-donadors: H_2O, OH^-, $RCOO^-$
- N-donadors: NH_3, SCN^- (N del)
- P-donadors: PR_3, $P(O)R_3$ ...
- S-donadors: HS^-, SR^-, SCN^- (tiou)

3) en funció de la denticitat (nº d'enllaços covalents dativs que pot formar un ligand amb un mateix àtom central)
- Monodentats: H_2O, NH_3, OH^-...
- Bidentats: diamines, difosfines, carboxilats, ligands mixtes.
- Tridentats: triamines (tien)
- Tetradentats: tetraamines, macrocicles
- Polidentats

4) en funció de les propietats electròniques:

Ligands σ-donadors: només forma un enllaç σ en coordinar-se amb el metall. (NH_3, H_2O)

Ligands π: participen a l'enllaç amb ligands en orbitals simètrics a la rotació (contribució σ) i amb antisimètrics (contribució π)

Ligands π-bàsics (donadors): orbitals π plens (halurs, oxo)

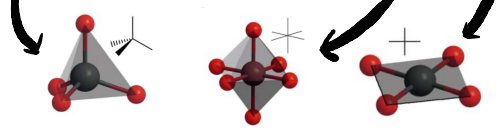
Ligands π-àcids (acceptors): orbitals π buits. (CO, PR_3, N_2, CN)

π-b: M^{m+} ← X^- (σ) ; M^{m+} ← X^- (π)

π-a: M^{m+} ← L (buits) — orb d amb e⁻! — cedeix densitat electrònica M cap a L que torna amb l'enllaç covalent dativ ↳ RETRODONACIÓ. (BACKBONDING)

Geometria dels complexos

Nº de coordinació	Geometria
2	Lineal
3	Triangular
4	Plano-quadrada ($M=d^8$)
	Tetraèdrica
5	Bipiràmide trigonal
	Piràmide de base quadrada
6	Octaèdrica



Isomeria

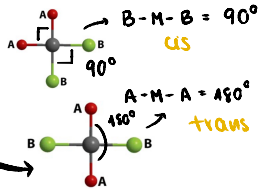
els isòmers són espècies químiques que tenen la mateixa fòrmula química però que difereixen en les seves propietats físico-químiques.

isòmers estructurals Difereixen en la manera d'unir els ligands

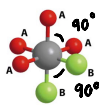
1. isòmers d'ionització: una espècie actua com a ligand (dins del complex) en un isòmer i com a anió en l'altre: $[M(ClO_4)(H_2O)_5]Cl$ ⟷ $[MCl(H_2O)_5](ClO_4)$
2. isòmers d'hidratació: en un isòmer l'aigua actua com a ligand i en l'altre com a aigua de cristal·lització: $[M(H_2O)_6]Cl_2$ ⟷ $[MCl(H_2O)_5]Cl \cdot H_2O$
3. isòmers d'enllaç: tenen ligands ambidentats (un mateix ligand pot coordinar-se a través de diferents àtoms donadors). Els isòmers difereixen en l'àtom del ligand que es coordina: $[M(L)_n(NO_2)]^q$ / $[M(L)_n(ONO)]^q$
   (quin àtom es coordina? estabilitat àcids i bases tous i durs)
4. isòmers de coordinació: en sals formades per un cació i un anió que són complexos, els isòmers deriven de l'intercanvi (parcial o total) dels ligands o de l'àtom central entre el complex aniònic i el catiònic:
   $[Pd(NH_3)_4][Pt(Cl_4)]$ ⟷ $[Pt(NH_3)_4][Pd(Cl_4)]$ ⟷ $[Pd(Cl)(NH_3)_3][Pt(Cl_3(NH_3)]$

estereoisòmers Difereixen en la distribució espacial dels ligands.

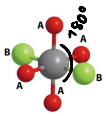
1. isòmers geomètrics: difereixen en un o més angles d'enllaç ligand - M - ligand:
   a) complexos planquadrats (NC = 4, M = d^8) del tipus $[M(A)_2(B)_2]^q$, $[M(A)_2B]^q$
   cis-$[MA_2B_2]$ quan B-M-B = 90°, trans-$[MA_2B_2]$ quan B-M-B = 180°



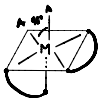
   b) complexos octaèdrics (NC = 6) del tipus $[M(L(bidentat))_2A_2]^q$, $[M(L_6)AB]$, $[MA_4B_2]$, $[MA_4B]$



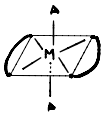
cis-$[MA_4B_2]$



trans-$[MA_4B_2]$

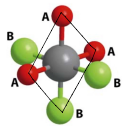


cis-$[M(L_6)_2A_2]$

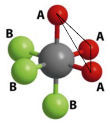


trans-$[M(L_6)_2A_2]$

c) complexos octaèdrics (NC = 6) del tipus [MA3B3] o [MABCD]



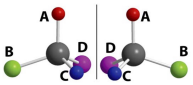
3 A's en 4 dels vèrtexs del pla meridional: mer-[MA3B3]



3 As en els vèrtexs d'una cara de l'octaedre: fac-[MA3B3]

② isòmeris òptics: són isòmeris que no es poden superposar, un és la imatge reflectida en un miroll de l'altre. Un complex tindrà isòmeris òptics i, per tant, serà quiral, quan no tingui cap pla de simetria.

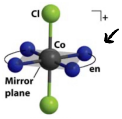
a) complexos tetraèdrics del tipus [MABCD]:



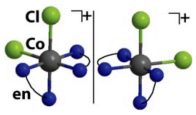
Un és la imatge especular de l'altre.

enantòmeris [MABCD] →

b) complexos octaèdrics del tipus [ML2(L.bi)2]



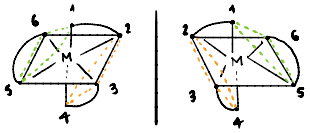
isòmer trans: pla de simetria = aquiral.

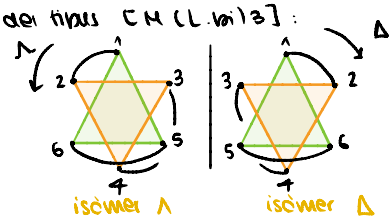


isòmer cis no té pla de simetria = quiral

enantòmeris cis-[Co(Cl)2(en)2]+

c) complexos octaèdrics del tipus [M(L.bi)3]:





isòmer Λ isòmer Δ

Teoria del camp cristal·lí

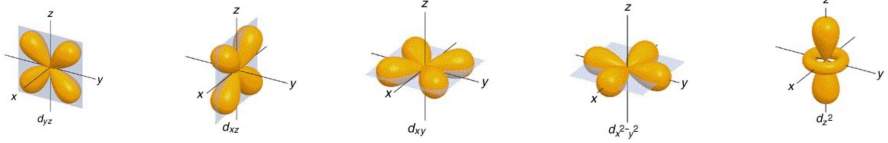
és un model teòric que descriu l'estructura electrònica dels compostos de coordinació.

Àcid de Lewis → M^{m+} + nL → $[MLn]^q$ ← Base de Lewis

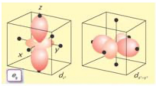
M amb electrons en orbitals d degenerats + parells d'electrons solitaris = repulsió sobre els electrons dels orbitals d que provoca la seva deformació i altera les seves energies, perdent la degeneració.

Els lligands que, en aproximar-se segons la direcció fixada per la geometria del complex, coincideixin amb un dels lòbuls d'algun dels 5 orbitals d, notaran més la repulsió i tindran una major energia.

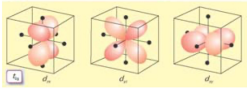
Orbitals d →



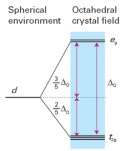
1. Complexos octaèdrics:



orbitals que coincideixen amb la direcció d'aproximació dels lligands: d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ ← eg



orbitals que no coincideixen amb la direcció d'aproximació dels lligands: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. ← t_{2g}

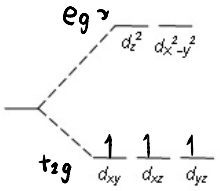


Desdoblament del camp octaèdric = Δo

De què depèn Δo?

1) El lligand: de quin tipus és? π bàsics menor desdoblament - X^-; σ-donades entre mig. - H_2O, NH_3; π-àcids major desdoblament - PR_3, CN

2) L'àtom central: grau d'oxidació → com més gran, major Δo; període de la TP → quan més ↓ a la TP, major Δo



g = centrosimètrics

Els 3 primers electrons es col·loquen als nivells més alts. A partir del 4t electró i fins el 7è, la seva posició dependrà d'Δo i si és més gran o no que P, l'energia d'aparellament entre M i L:

Si Δo > P ⇒ camp fort, els e⁻ es col·loquen als nivells inferiors (t_{2g})⁴⁻⁷ perquè Δo és molt gran.

Si Δo < P ⇒ camp dèbil, els primers 5 e⁻ es col·loquen un a cada orbital amb spins paral·lels, i els 2 últims als nivells inferiors.

M^{m+} lliure	nºe⁻ desaparellats = n	Moment magnètic $\mu = (n(n+2))^{\frac{1}{2}}$	Configuració electrònica
d^1	1	$\mu = (1(1+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^1(e_g)^0$
d^2	2	$\mu = (2(2+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^2(e_g)^0$
d^3	3	$\mu = (3(3+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^3(e_g)^0$
d^8	2	$\mu = (2(2+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$
d^9	1	$\mu = (1(1+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$
d^{10}	0	$\mu = 0$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$

configuració electrònica en funció de d^x

$1 \leq d \leq 3$

$8 \leq d \leq 10$

$4 \leq d \leq 7$ ⚠

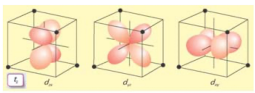
$\mu = 0$ ⇒ diamagnètic

$\mu \neq 0$ ⇒ paramagnètic

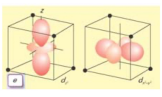
M^{m+} lliure	Valor d'Δ_o	nºe⁻ desaparellats = n	Moment magnètic $\mu = (n(n+2))^{\frac{1}{2}}$	Configuració electrònica
d^4	$\Delta_o > P$	2	$\mu = (2(2+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^4(e_g)^0$
	$\Delta_o < P$	4	$\mu = (4(4+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$
d^5	$\Delta_o > P$	1	$\mu = (1(1+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^5(e_g)^0$
	$\Delta_o < P$	5	$\mu = (5(5+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$
d^6	$\Delta_o > P$	0	$\mu = 0$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$
	$\Delta_o < P$	4	$\mu = (4(4+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$
d^7	$\Delta_o > P$	1	$\mu = (1(1+2))^{\frac{1}{2}}$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$
	$\Delta_o < P$	3	$\mu = (3(3+2))^{1/2}$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$

per Δo < P → complexos de spin alt; Δo > P → complexos de spin baix

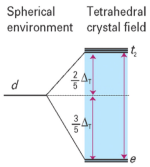
2. Complexos tetraèdrics



orbitals que coincideixen amb la direcció d'aproximació dels lligands: d_{xy}, d_{xz} i d_{yz}. ← t_2



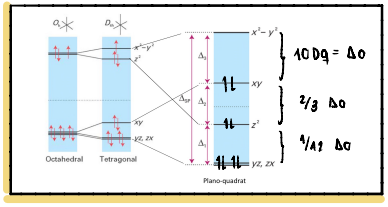
orbitals que no coincideixen amb la direcció d'aproximació dels lligands: d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$. ← e



Δt = Desdoblament del camp tetraèdric → Δt <<< P NO parlem de camp fort o dèbil.
Els e^- primer es col·locaran en orbitals separats i amb spins paral·lels i per d^x $x>5$ es posaran en orbitals semiocupats amb spin aparellat.
En els complexos tetraèdrics no hi ha centre de simetria i per això no hi ha el subíndex 'g'.

3. Complexos plano-quadrats

la configuració electrònica de l'àtom central sempre és d^8 = 8 electrons

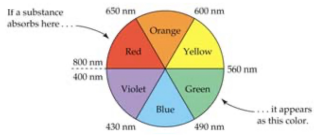


Els complexos amb geometria quadrangular plana sempre seran diamagnètics perquè tenen 0 electrons desaparellats.

Color dels complexos

influeixen la naturalesa de l'àtom central, el seu nombre d'oxidació, els lligands, la geometria del complex i els isòmers que pugui tenir.

Els complexos tenen color perquè absorbeixen llum de l'espectre visible. El color que veiem és el complementari del que s'absorbeix
El violat és el rang de l'espectre de llum visible que té una menor longitud d'onda i el vermell el que té una major λ.



El valor mínim d'Δo correspon a l'absorció del color vermell i que, per tant, el veiem com a verd, i el valor màxim d'Δo correspon a l'absorció del violat, que el veiem com a groc. Si s'absorbeix un color que es troba entre el vermell i el violat a l'espectre visible, tindrà un valor d'Δo intermedi i major com més proper al valor màxim estigui.