

## **TEMA 6**

# **INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA INORGÀNICA**



## Organització del TEMA 6

<b>6.1 Eines i conceptes per entendre la química dels elements de grups principals</b>	<b>4</b>
6.1.1 La llei periòdica	4
6.1.1.1 La duresa dels elements	5
6.1.2 El principi de singularitat	6
6.1.2.1 El radi atòmic dels elements del segon període	7
6.1.2.2 Les dues primeres <i>regles de Fajans</i> i la teoria àcid-base de <i>Pearson</i>	8
6.1.2.3 Les interaccions $p_{\pi}-p_{\pi}$	10
6.1.3 L'efecte diagonal	11
6.1.4 L'efecte del parell inert	12
6.1.5 La divisió entre metalls i no metalls	15
6.1.6 El caràcter àcid-base dels òxids dels elements en solució aquosa	16
6.1.7 El caràcter redox dels elements	18
6.1.8 Les interaccions $p_{\pi}-d_{\pi}$ entre elements del segon període i elements de períodes superiors	18
<b>6.2 Introducció als compostos de coordinació</b>	<b>20</b>
6.2.1 La teoria àcid-base de <i>Lewis</i>	20
6.2.2 Els elements de transició i de transició interna (àcids de <i>Lewis</i> )	22
6.2.2.1 Estats d'oxidació. Tercera regla de <i>Fajans</i>	25
6.2.3 Tipus de lligands (bases de <i>Lewis</i> )	26
6.2.4 Nombre de coordinació i geometria dels compostos de coordinació	28
6.2.5 Formulació i Nomenclatura	32
6.2.6 Isomeria	36
6.2.6.1 Notació estereoquímica	40
<b>Apèndix</b>	<b>53</b>
Què cal saber?	53
Què cal saber fer?	54
Índex d'exercicis	55
Índex de taules	56
Índex de figures	57
Lectures recomanades	59

## 6.1 Eines i conceptes per entendre la química dels elements de grups principals

La assignatura *Química dels Elements*, que cursareu el proper curs, és una assignatura *descriptiva* on es reporten les propietats dels diferents elements de la taula periòdica i dels seus compostos. Aquest tipus d'assignatures poden ser molt dures i avorrides si no es pot relacionar les observacions experimentals que s'han d'aprendre amb algun concepte o eina teoricopràctica que permeti organitzar-les adequadament.

En aquest capítol repassarem alguns d'aquests conceptes, que ja heu vist al capítol 2 de l'assignatura de primer semestre, i introduïrem nous conceptes i eines que us seran de gran ajuda a l'assignatura del proper curs.

### 6.1.1 La llei periòdica

La llei periòdica no és més que la variació general que s'observa en les propietats atòmiques dels àtoms en moure'ns per la taula periòdica. Ens referim a radi atòmic ( $r$ ), energia de ionització ( $EI$ ), afinitat electrònica ( $AE$ ) i electronegativitat ( $\chi$ ).

Al capítol 2 heu vist que, de forma general, en augmentar el nombre atòmic en un període, la càrrega nuclear efectiva ( $Z^*$ ) sobre els orbitals de la capa externa de valència augmenta. Aquest augment de  $Z^*$  és la causa de l'augment també de  $EI$ ,  $AE$  i  $\chi$ , i de la disminució del radi atòmic.

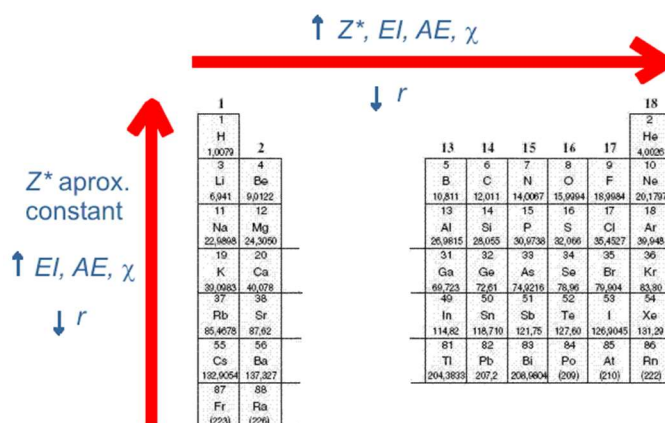


Figura 6.1. La llei periòdica.

Per una altra part, recordeu que quan augmenta el nombre atòmic en un grup de la taula periòdica, la càrrega nuclear efectiva sobre els orbitals de la capa externa de valència també augmenta, però de forma poc apreciable. És per això que s'acostuma a considerar pràcticament constant. De fet en molts casos ho és si es calcula mitjançant les *regles d'Slater*. Aleshores, el paràmetre que controla la variació de les propietats atòmiques passa a ser el nombre quàntic principal,  $n$ , dels orbitals de la capa externa de valència, que té un major efecte sobre l'energia d'aquests orbitals. Així, en augmentar  $n$  en un grup, augmenta l'energia dels orbitals de la capa externa de valència i això provoca la disminució dels valors de  $EI$ ,  $AE$  i  $\chi$ , i l'augment en del valor del radi atòmic.

**Exercici 6.1.** Mitjançant les *regles d'Slater*, calcula pels primers 5 elements del grup 2:

- a) la càrrega nuclear efectiva sobre els electrons de la capa de valència  
b) l'energia dels electrons de valència en eV

Dades:  $Z_{\text{Be}} = 4$ ,  $Z_{\text{Mg}} = 12$ ,  $Z_{\text{Ca}} = 20$ ,  $Z_{\text{Sr}} = 38$ ,  $Z_{\text{Ba}} = 56$

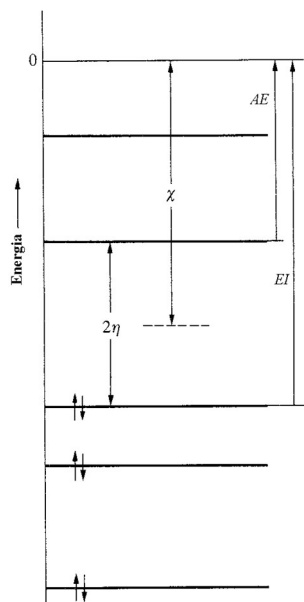
Resposta: a)  $Z^*_{(2s2p)} = 1.95$ ,  $Z^*_{(3s3p)} = 2.85$ ,  $Z^*_{(4s4p)} = 2.85$ ,  $Z^*_{(5s5p)} = 2.85$ ,  $Z^*_{(6s6p)} = 2.85$ ; b)  $E_{(2s2p)} = -12.93$ ,  $E_{(3s3p)} = -12.27$ ,  $E_{(4s4p)} = -8.07$ ,  $E_{(5s5p)} = -6.90$ ,  $E_{(6s6p)} = -6.26$

Tan important com la pròpia llei periòdica són les seves irregularitats. Recordeu del capítol 2, que les irregularitats observades en els períodes acostumen a ser causades per les configuracions electròniques particulars de cada grup de la taula periòdica, mentre que les irregularitats observades en els grups solen ser causades per la presència de diferents capes internes de valència.

A més dels conceptes que ja heu après al capítol 2, hi ha una idea nova que pot ser d'utilitat a l'hora d'entendre les propietats dels elements.

### 6.1.1.1. La duresa dels elements

Com ja sabeu del capítol 2, l'electronegativitat de Mulliken (o electronegativitat absoluta) defineix el concepte d'electronegativitat d'un element com la mitjana entre la seva energia de ionització i la seva afinitat electrònica. Es a dir, interpreta l'electronegativitat en termes de nivells energètics de l'àtom, i en particular dels orbitals frontera de l'element, aquell ocupat de major energia i el desocupat de menor energia, que corresponen als valors energètics de la primera energia de ionització i de la primera afinitat electrònica, respectivament.



Utilitzant els mateixos paràmetres energètics, es defineix la *duresa* d'un element,  $\eta$ , com la meitat de la diferència entre l'energia de ionització de l'àtom neutre i la del seu anió. Tenint en compte que l'energia de ionització d'un anió no és més que la afinitat electrònica de l'àtom neutre ( $E_{I^-} = AE_x$ ):

$$\eta = \frac{1}{2}(EI - AE)$$

La duresa és, doncs, la meitat de la separació entre els dos orbitals frontera de l'element, i és un concepte molt utilitzat en la formació d'*adductes àcid-base de Lewis* i també en la teoria àcid-base de *Pearson*.

**Figura 6.2.** Interpretació de la electronegativitat absoluta i de la duresa dels elements en termes de nivells energètics de l'àtom. Figura extreta de D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*. Ed. Oxford University Press, Oxford, 1991

Segons la definició de l'enunciat, la duresa d'un element serà alta (serà un element dur) quan la diferència d'energia entre els dos nivells frontera (el nivell ocupat de major energia i el nivell desocupat de menor energia) sigui gran. Per contra, la duresa d'un element serà baixa (serà un element tou) quan la diferència d'energia entre aquests dos nivells frontera sigui petita.

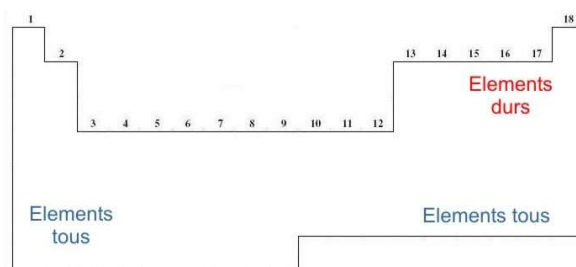
D'acord amb l'anterior, els àtoms durs seran aquells amb elevades energies de ionització i baixes afinitats electròniques, mentre que els àtoms tous seran aquells amb baixes energies de ionització i elevades afinitats electròniques. Per a conèixer com varia la duresa a la taula periòdica, el fet que l'energia de ionització i l'afinitat electrònica variïn de la mateixa forma, no ajuda gaire.

Habitualment, l'energia de ionització té valors força superiors als de l'afinitat electrònica. Per exemple:

**Taula 6.1.** Energies de ionització ( $E_I$ ) i afinitats electròniques ( $AE$ ) d'alguns elements de grups principals

Element	$E_I$ (kJ/mol)	$AE$ (kJ/mol)
Li	519	60
In	556	29
C	1090	122
S	1000	200

En aquesta situació, la duresa es pot relacionar amb una alta energia de ionització. Així, els àtoms i ions més durs són aquells de petita grandària que es troben, a la taula periòdica, a la zona propera al fluor, mentre que els àtoms i ions tous seran aquells que es troben a la part baixa de la taula periòdica. En un grup de la taula periòdica els elements lleugers es consideren durs i els pesants, tous.



**Figura 6.3.** Variació de la duresa dels elements.

### 6.1.2 El principi de singularitat

El principi de singularitat, també anomenat anomalia del segon període, no és més que la diferència en les propietats i comportament entre els elements del segon període i la resta d'elements del seu grup.

Tot i que els elements del segon període siguin "singulars" respecte als elements del seu grup, també presenten entre ells una ampla diferència de comportament químic. Així, el primer element, el liti, és un metall que perd fàcilment un electró per formar compostos amb el catió  $Li^+$ . Per aquest motiu és un bon reductor. Els tres elements següents (Be, B, C), des del punt de vista físic varien entre un metall, un semimetall i un no metall (veure apartat 6.1.5). Els tres darrers

elements són electronegatius i preferentment formen anions. Són, per tant, oxidants.

### 6.1.2.1 El radi atòmic dels elements del segon període

A la base del principi de singularitat trobem que els orbitals de valència dels elements del segon període suporten una càrrega nuclear efectiva anormalment gran, a causa que la capa tancada que presenten només està formada per dos electrons. Una de les conseqüències més apreciables d'aquesta forta atracció nuclear és que aquests elements presenten un radi atòmic molt petit, especialment els últims elements del segon període. Per aquets, la presència de tants electrons (càrregues negatives) en tan poc espai causa fortes repulsions desestabilitzant els orbitals de valència. Conseqüentment, per exemple, els valors de l'afinitat electrònica seran anormalment baixos.

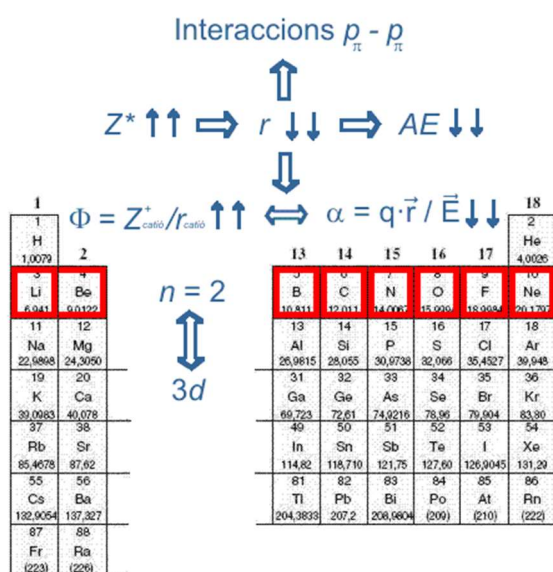


Figura 6.4. El principi de singularitat.

Una segona conseqüència del petit radi dels elements del segon període s'observa en els cations dels primers elements del segon període. Aquests cations mostren una elevada *densitat de càrrega elèctrica*, definida com quantitat de càrrega elèctrica per unitat volum ( $\rho$ , mesurada en C/mm<sup>3</sup>). Aquesta densitat de càrrega és molt més elevada pels cations d'aquests elements del segon període que pels altres elements del grup provocant una major deformació del núvol electrònic de l'anió veí.

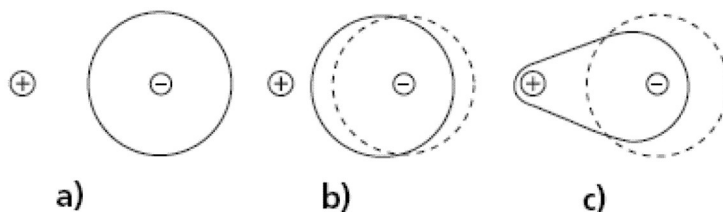


Figura 6.5. Efecte de la densitat de càrrega elèctrica d'un catió sobre el núvol electrònic d'un anió veí. a) baixa densitat de càrrega; b) densitat de càrrega moderada; c) alta densitat de càrrega.

Com es pot veure a la figura anterior, l'augment de la densitat de càrrega elèctrica del catió provoca l'atracció del núvol electrònic del anió cap a la zona entre les dues espècies passant d'un enllaç iònic pur a) a un enllaç covalent polaritzat c).

Aquesta consideració queda reflectida en la primera *regla de Fajans*, que afirma que els cations petits i carregats formaran probablement enllaços covalents.

### 6.1.2.2 Les dues primeres regles de Fajans i la teoria àcid-base de Pearson

Es defineix la capacitat polaritzant d'un catió com la capacitat que té el catió de deformar el núvol electrònic d'un anió veí. Aquesta capacitat està relacionada amb la seva densitat de càrrega elèctrica.

La primera regla de Fajans ens diu que la capacitat polaritzant d'un catió augmenta en augmentar la càrrega i en disminuir el volum del catió. Aquesta capacitat polaritzant del catió es pot quantificar de manera aproximada mitjançant el potencial iònic o poder polaritzant ( $\Phi$ ), que s'expressa com:

$$\Phi = \frac{Z_{\text{catió}}^+}{r_{\text{catió}}}, \text{ on } r \text{ està en nm}$$

En baixar en un grup de la taula periòdica es manté la càrrega del catió i augmenta el radi. Per tant,  $\Phi$  disminuirà afavorint els compostos iònics.

Una propietat física de les substàncies, amb la es pot observar el canvi en la covalència/ionicitat dels enllaços és la temperatura de fusió, ja que una disminució del punt de fusió pot associar-se amb un major caràcter covalent. Així, per exemple, el  $\text{BeCl}_2$  fon a 405 °C mentre que el  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  i el  $\text{BaCl}_2$  ho fan a 714, 772, 814 i 963 °C respectivament.

La covalència de l'enllaç no només depèn de la capacitat polaritzant del catió, sinó també de la resistència de l'anió a ser deformat (polaritzat). Així, la segona regla de Fajans ens diu que la polaritzabilitat (deformabilitat) d'un anió,  $\alpha$ , augmenta en augmentar la seva càrrega negativa i en augmentar la seva mida. Matemàticament, la polaritzabilitat es defineix com la relació entre el moment dipolar induït en l'espècie i el camp elèctric que provoca la deformació:

$$\alpha = \frac{\vec{\mu}}{\vec{E}} = \frac{q \cdot \vec{r}}{\vec{E}}$$

Si ens centrem ara en els anions dels últims elements del segon període, aquests seran força més petits que els dels altres elements del seu grup. En aquest sentí seran molt menys polaritzables donant lloc a productes més iònics, i, segons acabem de comentar, amb punts de fusió més elevats. Així per exemple, el  $\text{LiF}$  fon a 870 °C mentre que el  $\text{LiCl}$ , el  $\text{LiBr}$  i el  $\text{LiI}$  ho fan a 613, 547, i 446 °C respectivament.



**Exercici 6.2.** Pel  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  i  $\text{CaF}_2$

- a) calcula la densitat de càrrega elèctrica i el potencial iònic dels cations.  
b) determina quin d'ells presenta una estructura covalent de tipus quars, quin una estructura iònica de tipus rutil i quin una estructura iònica de tipus fluorita.

Dades:  $r_{\text{Be}^{2+}} = 27 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 100 \text{ pm}$ ,  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Resposta: a)  $\rho_{\text{Be}^{2+}} = 3886.1 \text{ C/mm}^3$ ,  $\rho_{\text{Mg}^{2+}} = 204.9 \text{ C/mm}^3$ ,  $\rho_{\text{Ca}^{2+}} = 79.5 \text{ C/mm}^3$ ;  $\Phi_{\text{Be}^{2+}} = 74.1 \text{ cee/nm}$ ,  $\Phi_{\text{Mg}^{2+}} = 27.8 \text{ cee/nm}$ ,  $\Phi_{\text{Ca}^{2+}} = 20.0 \text{ cee/nm}$ . b)  $\text{BeF}_2$  tipus quars,  $\text{MgF}_2$  tipus rutil,  $\text{CaF}_2$  tipus fluorita.

La teoria àcid-base de Pearson (o teoria àcid-base dur-tou, o teoria HSAB, per les seves sigles en anglès) és un model àmpliament utilitzat en química per explicar l'estabilitat dels compostos i mecanismes de reacció. Aquesta teoria va sorgir per donar explicació a la preferència en la formació d'adductes àcid-base de *Lewis* (*vide infra*) i en especial en la formació dels complexos dels metalls de transició.

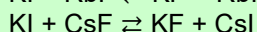
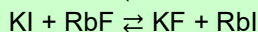
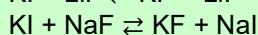
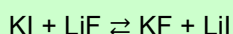
S'utilitza el terme “dur” per aquelles espècies que son petites, tenen un estat de oxidació o càrrega alta (el criteri de càrrega s'aplica bàsicament als àcids), i són dèbilment polaritzables. Per contra, es fa servir el terme “tou” per aquelles espècies que són grans, tenen un estat d'oxidació o càrrega petita, i son fortament polaritzables.

Així, un àcid dur clàssic seria un catió petit i carregat (fortament polaritzant; e.g.  $\text{H}_3\text{O}^+$ , alcalins, alcalinoterris, ions de metalls de transició lleugers en alts estats d'oxidació ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ), mentre que un àcid tou típic seria un catió gran, o amb poca càrrega, (poc polaritzant; e.g. elements de transició pesants o en baix estat d'oxidació ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ). Pel que fa a les bases, una base dura característica seria un anió molt petit o amb poca càrrega (poc polaritzable; e.g.  $\text{OH}^-$ , halurs lleugers, anions d'elements molt electronegatius). Per contra una base tova prototípica seria un anió gran o molt carregat (fortament polaritzable; e.g. anions d'elements que subjectin poc els seus electrons ( $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}^-$ ). També s'han identificat àcids i bases frontera (e.g. àcids:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ; bases: piridina,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Tot i aquestes definicions, no s'ha d'oblidar que aquesta teoria, com totes les teories àcid-base, tenen un fons termodinàmic, i de fet la classificació dels àcids i les bases es realitza en base a la constant d'equilibri experimental de la seva reacció amb un àcid o una base predeterminats. Per tant, un àcid (o base) serà dur o tou, depenent amb què el comparem. Així, per exemple, el  $\text{Na}^+$  és dur en comparació amb el  $\text{K}^+$ , però tou si es compara amb el  $\text{Li}^+$ .

L'essència d'aquesta teoria és que els àcids tous reaccionen més ràpidament i formen enllaços més forts amb bases toves, mentre que els àcids durs reaccionen més veloçment i formen enllaços més forts amb bases dures, en igualtat de tots els altres factors. Això és així perquè la correlació entre espècies dures, genera poca deformació dels núvols electrònics, donant lloc a una interacció preferentment electrostàtica (iònica). Per contra, la relació entre espècies toves, comporta molta deformació dels núvols electrònics, produint una interacció preferentment covalent.

**Exercici 6.3.** Cap a on estan desplaçats els següents equilibris?



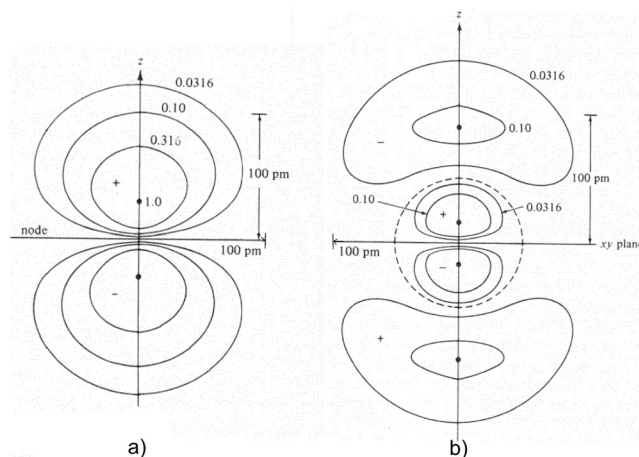
Resposta:  $\leftarrow \leftarrow \rightarrow \rightarrow$

### 6.1.2.3 Les interaccions $p_{\pi}-p_{\pi}$

El petit radi dels elements electronegatius del segon període, juntament amb la seva impossibilitat d'utilitzar orbitals de tipus  $d$ , fa que augmenti la probabilitat de formar enllaços  $p_{\pi}-p_{\pi}$  entre ells (e.g.  $\text{C}\equiv\text{O}$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$ ,  $\text{N}\equiv\text{O}$ ,  $\text{O}=\text{O}$ , etc.). El poder de donar aquestes interaccions es perd davant altres elements amb major radi, a excepció del sofre (e.g.  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ ).

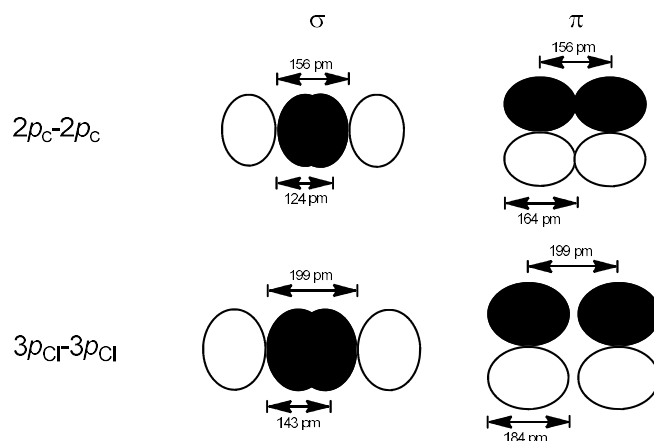
La capacitat de donar interaccions  $p_{\pi}-p_{\pi}$  entre elements del tercer període pràcticament no existeix a causa del major radi d'aquests elements. Com recordareu del capítol d'enllaç, l'efectivitat de l'enllaç covalent disminueix en augmentar el radi dels elements que uneix. Això és especialment notable per a les interaccions de tipus  $\pi$ .

Per exemplificar aquest fet, a la següent figura teniu representat a escala el quadrat de la funció d'ona per: a) un orbital  $2p_z$  del carboni i b) un orbital  $3p_z$  del clor.



**Figura 6.6.** Representacions de  $\Psi^2$  utilitzant corbes de nivell per als orbitals: a)  $2p_z$  del C i b)  $3p_z$  del Cl. Els valors es refereixen a la densitat de probabilitat màxima que es considera 1.

Si ara pensem en una interacció  $\sigma$  entre dos carbonis, i tenim en compte que la distància C-C és d'uns 156 pm, pràcticament es recobriran els lòbuls dels dos orbitals  $2p$  (següent figura). Si fem el mateix per a una interacció  $\pi$ , els orbitals  $2p$  encara es troben lleugerament recoberts. Per contra, si ho repetim utilitzant els orbitals  $3p$  del clor i tenint en compte que la distància Cl-Cl és de 199 pm, es pot observar que el recobriment  $\sigma$  perd una mica d'efectivitat, però el recobriment  $\pi$  deixa d'existir.



**Figura 6.7.** Representacions esquemàtiques del recobriment d'orbitals en interaccions  $\sigma$  i  $\pi$  entre els orbitals  $p$  de valència del carboni i del clor.

**Exercici 6.4.** Dos elements d'un mateix grup principal de la taula periòdica es combinen amb l'oxigen per donar un òxid amb l'estequiometria  $AO_2$ . Un d'aquests òxids és una gas, mentre que l'altre és un sòlid d'alt punt de fusió. Sabent que un dels elements és del segon període i l'altre del tercer període:

- raona a quin element pertany cada òxid.
- digues a quin grup de la taula periòdica pertanyen els elements i proposa l'estructura de l'òxid.

Resposta: a) el producte gasós a l'element del segon període. b) G14; molecular, segon període; tipus cristobalita, tercer període.

### 6.1.3 L'efecte diagonal

Es coneix com efecte diagonal la similitud de comportament entre dos elements (i els seus compostos) de grups principals diferents. Un dels elements és del segon període, d'un grup determinat, i l'altre element és del tercer període i del següent grup. Tot i que teòricament es podria donar aquest efecte per tots els elements del segon període, les similituds entre els elements i els compostos només s'observen per als tres primers elements.

1								18
1	H							2
1,0079								4,0026
3	Li	4	Be					6
6,941	6,9412							10
11	Na	12	Mg					14
22,9898	24,305							16
19	K	20	Ca					18
39,0983	40,078							20
37	Rb	38	Sr					36
85,4678	87,62							34
55	Cs	56	Ba					54
132,9054	137,327							52
87	Fr	88	Ra					86
(223)	(226)							(222)

**Figura 6.8.** Elements que presenten l'efecte diagonal.

L'efecte diagonal es basa, principalment, en la similitud en tres propietats: el radi i la densitat de càrrega elèctrica dels seus cations, i l'electronegativitat.

En aquest sentit, el petit radi dels cations dels elements del segon període respecte als seus companys de grup fa que el potencial iònic sigui apreciablement superior als cations dels elements del tercer període del mateix grup, i més semblants als cations de l'element del tercer període del següent grup, amb major radi iònic, però també amb major càrrega (exemples a la següent figura). Per una altra part, la disminució de l'electronegativitat en baixar en el grup queda compensada per l'augment de la mateixa en moure's un grup cap a la dreta.

Aquest efecte permet explicar certs comportament distintius dels primers elements del segon període, com per exemple:

- el liti és l'únic metall alcalí que reacciona amb  $N_2$  per donar el nitrur  $Li_3N$ , tal com ho fa el magnesi ( $Mg_3N_2$ ).
- El beril·li és l'únic element alcalinoterri que presenta un òxid amfòter, com els d'alumini.

	Li	Be	B	C
Charge of ion	+1	+2	+3	+4
Ionic radius, Å <sup>a</sup>	0.73	0.41	0.25	0.29
Charge density	1.4	4.9	12	14
Electronegativity	1.0	1.5	2.0	2.5
	Na	Mg	Al	Si
Charge of ion	+1	+2	+3	+4
Ionic radius, Å	1.13	0.71	0.53	0.40
Charge density	0.88	2.8	5.7	10
Electronegativity	0.9	1.2	1.5	1.8

**Figura 6.9.** Principals factors que afecten a l'efecte diagonal. <sup>a</sup> Els radis iònics presentats són els de Shannon–Prewitt per a ions amb nombre de coordinació 4.

Figura adaptada de: Rodgers, *Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry*, 3<sup>a</sup> Ed. 2012 Brooks/Cole.

**Exercici 6.5.** Indica raonadament quins productes majoritaris cal esperar de les següents reaccions directes:

- liti i l'oxigen
- òxid de beril·li i carboni

Dades:  $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ ,  $M (K, Rb, Cs) + O_2 \rightarrow MO_2$ ,  $Mg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MgO$   
 $MO (Mg, Ca, Sr, Ba) + 3 C \rightarrow MC_2 + CO$ ,  $Al_2O_3 + 5 C \rightarrow Al_2C_3 + CO + CO_2$

Resposta: a)  $Li_2O$ . b)  $Be_2C$ .

#### 6.1.4 L'efecte del parell inert

Com ja coneixeu del capítol 2, l'efecte del parell inert és l'aparició i estabilització de un estat d'oxidació dues unitats inferior a l'estat d'oxidació «natural» dels grups del bloc *p*, entenent com l'estat natural, aquell estat d'oxidació positiu que porta als elements del grup a una configuració de gas noble.

Com també sabeu, aquest efecte apareix per la dificultat energètica d'extreure el parell d'electrons  $ns^2$  en augmentar el nombre atòmic en els grups del bloc  $p$  de la taula periòdica. Així, tot i que la llei periòdica prediu una disminució de les energies de ionització en baixar en els grups, a la següent taula es pot comprovar com l'energia per extreure els electrons  $ns^2$  dels elements del grup 13 disminueix del bor a l'alumini, però augmenta en passar al gal·li. A continuació, es torna a complir la llei periòdica en passar del gal·li a l'indi, però de nou s'inverteix en passar al tal·li.

Per una altra part, l'augment en l'energia per extreure els electrons  $ns^2$  entre el tercer i quart període i entre el cinquè i sisè període podria venir compensada per la formació de dos nous enllaços, però com es pot observar a la taula, l'energia dels enllaços disminueix regularment al baixar a la taula periòdica.

**Taula 6.2.** Energies de ionització ( $E_I$ ) i energies d'enllaç ( $D$ ) pels elements del grup 13

Element	Configuració electrònica	$E_{I2} + E_{I3}$ (kJ/mol)	$2 \cdot D_{M-Cl}$ (kJ/mol)
B	[He] $2s^2 2p^1$	6087	912
Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	4562	842
Ga	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	4942	708
In	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	4526	656
Tl	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	4849	548

La conseqüència d'aquests dos fets en comú, és l'aparició de productes estables amb l'estat d'oxidació +1 (dues unitats inferiors al +3) pel gal·li, indi i tal·li. A més l'estabilitat dels productes amb aquest estat d'oxidació augmenta en augmentar el nombre atòmic de l'element, de tal forma que és realment important per l'In i el Tl.

Com en el cas de l'efecte diagonal, teòricament l'efecte del parell inert hauria d'observar-se per tots els grups del bloc  $p$  de la taula periòdica. Realment, però, només és apreciablement important pels elements més pesants dels primers grups del bloc  $p$ , a causa també de la pèrdua d'importància dels estats d'oxidació positius en avançar en els períodes.

1 H 1,0079	2 He 4,0026					
3 Li 6,941	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984
11 Na 22,9898	12 Mg 24,3050	13 Al 26,9815	14 Si 28,085	15 P 30,9738	16 S 32,066	17 Cl 35,4527
19 K 39,0983	20 Ca 40,078	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904
37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,757	52 Te 127,60	53 I 126,9045
55 Cs 132,9054	56 Ba 137,327	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po (209)	85 At (210)
87 Fr (223)	88 Ra (226)					

**Figura 6.10.** Elements pels que l'efecte del parell inert és apreciablement important.

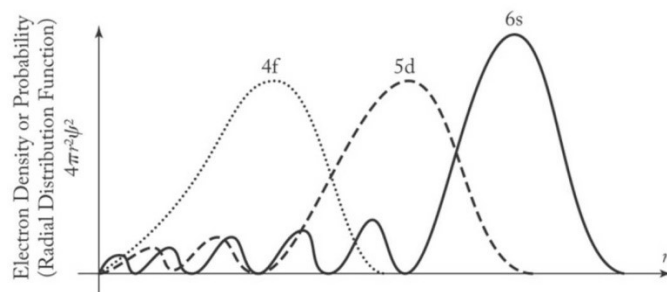
**Exercici 6.6.** Ordena raonadament els diòxids de Ge, Sn i Pb segons el seu poder oxidant.

Resposta:  $\text{PbO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{GeO}_2$

Pel que fa a les causes físiques de l'efecte del parell inert, a la taula anterior es pot observar que tot i que la configuració electrònica de la capa externa de valència de tots els elements del grup 13 és la mateixa ( $ns^2np^1$ ), el gal·li i l'indi presenten una capa interna de valència  $(n-1)d^{10}$  i el tal·li una  $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ .

Com ja sabeu del capítol 2, la capa interna de valència que apareix en el gal·li provoca que la càrrega nuclear efectiva sobre els orbitals  $ns$  sigui prou elevada perquè els electrons  $ns^2$  es perdin amb força més dificultat que l'electró  $np^1$  ( $EI_1 = 579 \leftarrow EI_2 + EI_3 = 4942 \text{ kJ/mol}$ ). Aquesta despesa d'energia en excés necessària per formar l'estat +3 ha de venir retornada per la formació de dos enllaços més que a l'estat d'oxidació +1. El mateix succeeix en el cas de l'indi, ( $EI_1 = 558 \leftarrow EI_2 + EI_3 = 4526 \text{ kJ/mol}$ ), ja que tots dos tenen la mateixa capa interna de valència. Tot i que la despesa d'energia en excés necessària per formar l'estat +3 és menor que en el cas anterior, el fet que els enllaços que forma l'indi siguin apreciablement més febles que els que forma el gal·li provoca que els compostos en estat d'oxidació +1 siguin més estables respecte als de l'estat d'oxidació +3 per l'indi que pel gal·li. Finalment, pel tal·li la despesa d'energia en excés necessària per formar l'estat +3 respecte al +1 és força elevada a causa de la presència d'una segona semicapa complerta ( $(n-2)f^{14}$ ) a la seva configuració electrònica de valència ( $EI_1 = 589 \leftarrow EI_2 + EI_3 = 4849 \text{ kJ/mol}$ ). Aquest excés d'energia difícilment pot ser retornada per la formació de dos enllaços addicionals tant febles com els que forma el tal·li. Conseqüentment, els compostos de tal·li +1 acostumen a ser més estables que els anàlegs de tal·li +3.

Una segona forma d'explicar la naturalesa física de l'efecte del parell inert és tenir en compte que per aquests elements del bloc p els orbitals  $ns$  són més penetrants que els orbitals que formen les capes internes de valència, estabilitzant-se en augmentar el nombre d'electrons en aquestes capes internes. En la següent figura es representa esquemàticament la funció de distribució radial pels orbitals 6s, 5d i 4f per un element del sisè període.

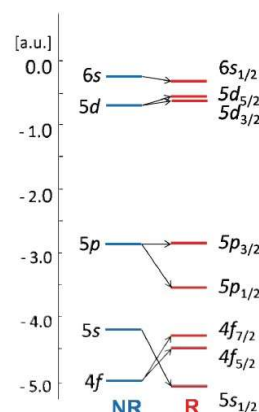


**Figura 6.11.** Funció de distribució radial pels orbitals 6s, 5d i 4f per un element del sisè període.

Figura adaptada de: Rodgers, *Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry*, 3ª Ed. 2012 Brooks/Cole.



Finalment, i específicament pels elements del sisè període, l'efecte del parell inert és causat per efectes relativistes. Com podeu trobar a l'annex 7 del capítol 1, la velocitat a la que es mouen els electrons dels elements més pesants (sisè i setè període) és propera a la velocitat de la llum i els seu moviment s'ha d'estudiar tenint en compte la teoria de la relativitat. Quan s'inclou aquesta teoria en l'estudi dels àtoms del sisè període, el resultat implica una estabilització dels spinorbitals  $6s$  i la desestabilització dels spinorbitals  $5d$  i  $4f$ .

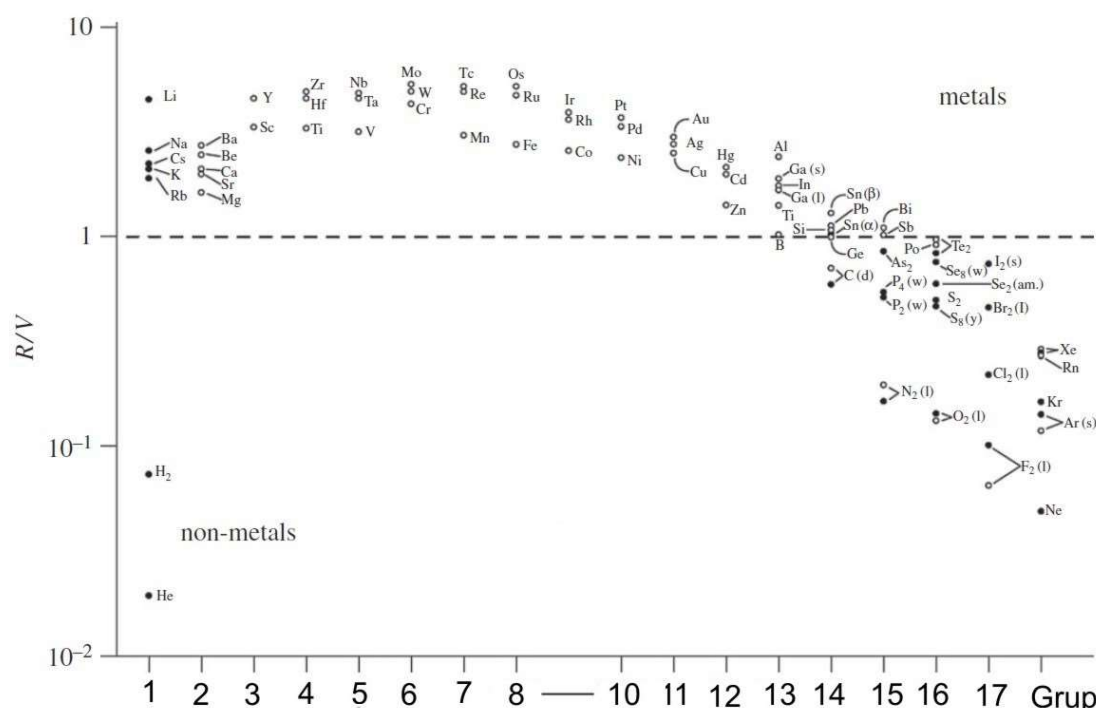


**Figura 6.12.** Comparació entre els nivells no relativistes (NR) i els nivells relativistes (R) calculats (Hartree-Fock) pels orbitals exteriors de l'àtom de mercuri.

Figura adaptada de: M. Iliaš, V. Kellö, M. Urban, *Acta Phys. Slov.*, **60** (2010) 259-391.

## 6.1.5 La divisió entre els metalls i els no metalls

La divisió dels elements entre metalls i no metalls és una de les particions més antigues de la taula periòdica. Independentment de les definicions de conductor, semiconductor i aïllant segons la teoria de l'orbital molecular aplicada als sòlids (teoria de bandes) que s'ha vist al capítol 2 d'aquesta assignatura, les pautes més senzilles per explicar l'aparició del comportament metàl·lic provenen dels models prequàntics de la naturalesa de l'àtom.



**Figura 6.13.** Metal·lització dels elements de la taula periòdica segons el criteri de Goldhammer-Herzfeld. ● elements pels que tant  $R$  com  $V$  són coneguts experimentalment. ○ elements pels que el valor de  $R$  és calculat i  $V$  es coneix experimentalment.

Figura adaptada de: F. Hensel, D. R. Slocombe, P. P. Edwards, *Phil. Trans. R. Soc. A* **373** (2015) 20140477.

No és objectiu d'aquesta assignatura l'estudi d'aquests models prequàntics, i per tant només direm que el criteri pioner que explica l'aparició del caràcter metàl·lic, el criteri de *Goldhammer–Herzfeld*, indica que el comportament metàl·lic apareix quan el volum molar,  $V$  (el volum accessible per l'àtom en unes condicions particulars de temperatura, pressió i densitat elemental) és igual o inferior a la refractivitat molar,  $R$  (una mesura de la polaritzabilitat total d'una substància en unes condicions determinades de temperatura, pressió i índex de refracció). Per tant:

Si  $R/V > 1$  tenim un metall

Si  $R/V < 1$  tenim un no metall

Aquest criteri és de naturalesa empírica i el seu resultat es pot observar a la anterior figura.

Com ja sabeu, els elements situats al voltant de la frontera entre els metalls i els no metalls es coneixen com a semimetalls, i fixeu-vos que tracen una diagonal entre l'element més lleuger del grup 13 i el més pesant del grup 17. D'aquesta forma es poden determinar els elements que formen la frontera entre els elements metàl·lics (a l'esquerra de la frontera) i els no metàl·lics (a la dreta de la frontera).

1										18
1	2									2
H	He									He
1,0079	4,0026									4,0026
3	4									10
Li	Be									Ne
6,941	9,0122									20,1797
11	12									18
Na	Mg									Ar
22,9898	24,3050									39,948
19	20									36
K	Ca									Kr
39,0983	40,078									83,80
37	38									54
Rb	Sr									Xe
85,4678	87,62									131,29
55	56									86
Cs	Ba									Rn
132,9054	137,327									(222)
87	88									
Fr	Ra									
(223)	(226)									

**Figura 6.14.** Semimetalls i frontera entre els elements metàl·lics i no metàl·lics.

A l'anterior figura apareixen els elements que habitualment es consideren semimetalls, tot i que segons la font poden variar, i la frontera entre metalls i semimetalls considerada també de forma usual (en color groc).

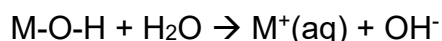
El caràcter metàl·lic dels elements està relacionat amb certes propietats, entre elles, facilitat per perdre electrons actuant com a reductors, formació d'halurs iònics i òxids bàsics, química catiónica en dissolució aquosa i habilitat de produir hidrogen a partir de solucions àcides diluïdes. D'una forma simplificada (en absència d'altres diferències) podríem dir que el caràcter metàl·lic augmenta en augmentar la grandària atòmica i en disminuir l'electronegativitat atòmica.

### 6.1.6 El caràcter àcid-base dels òxids dels elements en solució aquosa

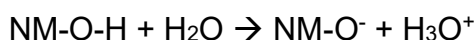


El caràcter bàsic o àcid dels òxids dels elements en solució aquosa està força relacionat amb la naturalesa metàl·lica o no metàl·lica de l'element. En principi, la dissolució dels òxids en aigua genera espècies de tipus X-O-H, on X és l'element en qüestió. Segons com es trenqui aquesta espècie en presència de l'aigua tindrem un àcid o una base.

Així, els elements metàl·lics (M), habitualment amb baixes electronegativitats, prefereixen generar el catió en solució i alliberar ions hidroxils ( $\text{OH}^-$ ) al medi, actuant com a bases. En general podem dir que a major caràcter metàl·lic de l'element major basicitat de l'òxid, si bé s'ha de tenir en compte que l'equilibri àcid-base està controlat per efectes termodinàmics. Així, una substància és més bàsica quan més estable és la seva base conjugada i per tant hi ha altres paràmetres (e.g. estabilitat dels cations hidratats) que poden afectar apreciablement.



Per contra, els elements no metàl·lics (NM), habitualment amb altes electronegativitats, afavoreixen la generació d'anions poliatòmics i l'alliberament de ions oxidani o oxoni ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), actuant com a àcids.



En aquest cas, amb les precaucions causades per l'estabilitat dels anions solvatats, podem dir que a menor caràcter metàl·lic de l'element major acidesa de l'òxid.

Les espècies A-O-H dels elements que envolten la frontera entre els metalls i els no metalls acostumen a poder evolucionar de les dues formes, tal com les dels metalls en presència d'àcids, com les dels no metalls en presència de bases, presentant un comportament amfòter.



Finalment, pels elements del bloc p, que poden presentar òxids amb diferents estats d'oxidació, el comportament experimentalment observat és que l'acidesa de l'òxid augmenta en augmentar l'estat d'oxidació de l'element o bé, la basicitat de l'òxid disminueix en augmentar l'estat d'oxidació de l'element. Aquest comportament té a veure amb la covalència/ionicitat de l'enllaç X-O a les espècies hidratades X-O-H. A major covalència de l'enllaç X-O més tendència a generar anions poliatòmics i l'alliberament de ions oxoni ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), actuant com a àcids. Per contra, a major ionicitat de l'enllaç X-O major tendència a generar el catió en solució i alliberar ions hidroxils ( $\text{OH}^-$ ) al medi, actuant com a bases.

**Exercici 6.7.** Ordena raonadament els següents òxids en ordre decreixent d'acidesa. Algun d'ells és un bon candidat per tenir un comportament amfòter?

$\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Resposta:  $\text{CO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O}$

### 6.1.7 El caràcter redox dels elements

Com passava pels elements del segon període, els elements dels altres períodes també presenten entre ells una ampla diferència de comportament redox. Així, els elements del bloc *s*, alcalins i alcalinoterris, són metalls amb tendència a perdre amb facilitat electrons per formar compostos amb els cations  $M^+$  i  $M^{2+}$  respectivament. Per aquest motiu són poderosos reductors.

Els darrers elements dels períodes (excepte els gasos nobles) són electronegatius i prefereixen formar anions. Són, llavors, oxidants. Fixeu-vos que també el caràcter redox dels elements està força relacionat amb el seu caràcter metàl·lic. Per tant, a la zona fronterera entre els metalls i no metalls ens podem trobar, segons el grup, una distribució d'oxidants i reductors diferent. Així per exemple, al grup 13 (excepte el bor que és del segon període) tots els elements són reductors. En canvi al grup 17 tots els elements són oxidants.

A l'igual que a l'apartat anterior, prenent totes les precaucions degudes a l'estabilitat dels diferents anions i cations solvatats, es pot dir que a major caràcter metàl·lic de l'element major característica reductora, o bé, a menor caràcter metàl·lic de l'element major característica oxidant.

**Exercici 6.8.** Amb les dades que tens a continuació, ordena raonadament, els següents elements en ordre decreixent de caràcter metàl·lic:

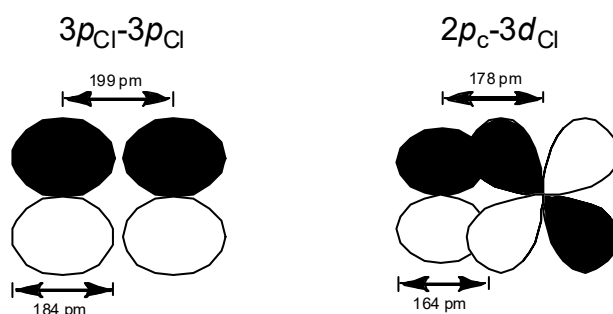
Ti, Mn, Ge i Mg

Dades (en V):  $E^\circ_{Ti(II)/Ti} = -1.63$ ,  $E^\circ_{Mn(II)/Mn} = -1.18$ ,  $E^\circ_{GeO/Ge} = +0.26$ ,  $E^\circ_{Mg(II)/Mg} = -2.38$ ,

Resposta:  $Mg > Ti > Mn > Ge$

### 6.1.8 Les interaccions $p_\pi$ - $d_\pi$ entre elements del segon període i elements de períodes superiors

Com hem vist a l'apartat corresponent al principi de singularitat, els elements del tercer període del bloc *p* de la taula periòdica pràcticament han perdut la capacitat de donar interaccions de tipus  $p_\pi$ - $p_\pi$  a causa del seu gran radi atòmic, sempre en comparació amb els elements del segon període.



**Figura 6.15.** Representació esquemàtiques del recobriment d'orbitals en interaccions  $\pi$  entre els orbitals  $3p$  del clor i entre un orbital  $2p$  del carboni i un orbital  $3d$  del clor.

Aquests elements del tercer període, però, compten amb orbitals 3d buits, que tenen el mateix nombre quàntic principal que els seus orbitals de valència (3s3p) i que per tant són energèticament accessibles. El mateix succeeix per els elements del quart i cinquè període. En general, aquests orbitals  $nd$  són prou difusos com per poder recobrir-se lateralment de forma efectiva amb els orbitals  $2p$  d'elements del segon període (veure figura anterior).

Realment, però, aquests orbitals de tipus  $nd$  només són accessibles quan es recobreixen amb els orbitals  $2p$  d'elements del segon període que donen lloc també a les interaccions  $p_{\pi}-p_{\pi}$ , bàsicament O, però també nitrogen i en alguns casos carboni. D'aquesta forma es pot explicar l'existència de productes com:  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{Cl}_3\text{As}=\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  i molts oxoanions com  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , etc. Com en el cas de les interaccions  $p_{\pi}-p_{\pi}$ , el sofre és un element especial donant també aquestes interaccions amb elements dels tercer període (e.g.  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{S}$ ).

Moltes vegades, les interaccions  $p_{\pi}-d_{\pi}$  entre elements dels segon període i del tercer període, no acaben produint enllaços múltiples, però això no significa que no tinguin lloc. Així per exemple, l'enllaç Si-O, tot i ser més llarg que l'enllaç C-O, és més fort, a causa de la interacció  $d_{\pi\text{Si}}-p_{\pi\text{O}}$ .

**Taula 6.3.** Distàncies i energies d'enllaç C-O i Si-O

<b>Enllaç</b>	<b><math>d_{(x-o)}</math> (pm)</b>	<b><math>\Delta D_{(x-o)}</math> (kJ/mol)</b>
C-O	143	381
Si-O	163	452

**Exercici 6.9.** Proposa una raó plausible per la que la trimetilamina presenta una estructura molecular de piràmide trigonal i es comporta com una base de Lewis mentre que la tris(trimetilsilil)amina presenta una estructura molecular plana trigonal i no es comporta com una base de Lewis.

Resposta: Interacció  $d_{\pi\text{Si}}-p_{\pi\text{N}}$

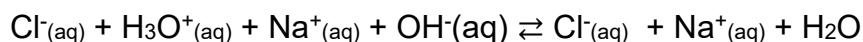
## 6.2 Introducció als compostos de coordinació

### 6.2.1 La teoria àcid-base de *Lewis*

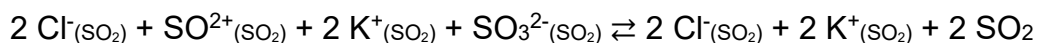
La teoria àcid-base de Lewis va aparèixer per donar explicació a la formació de sals per reacció entre substàncies que no tenen hidrògens ni hidroxils, cosa que no podia explicar la primera de les teories àcid-base, la de *Brønsted-Lowry*:



Algunes d'aquestes reaccions eren molt semblants a la reacció d'una solució de clorur d'hidrogen i i una altra d'hidròxid sòdic en aigua:

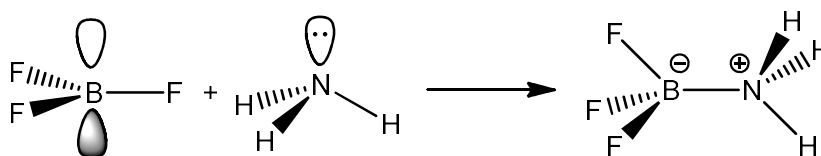


Com la del clorur de tionil amb el sulfit potàssic en  $\text{SO}_2$ :



En totes dues, es pot observar la cessió parcial de electrons d'un àtom d'oxigen a un altre àtom mitjanant la formació d'un enllaç datiu ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+$  i  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$ ).

Amb això, es va proposar una teoria sobre els àcids i les bases més general, que defineix un àcid com qualsevol substància, iònica o molecular, que pot acceptar un parell d'electrons, i una base com qualsevol substància, iònica o molecular, que pot cedir un parell d'electrons. El resultat de la reacció d'un àcid amb una base és la formació d'un "adducte àcid-base" (la sal en la teoria de Brønsted-Lowry) *via* formació d'un enllaç datiu de la base cap a l'àcid.



Fixeu-vos que el bor en acceptar el parell d'electrons del nitrogen canvia la geometria al seu voltant de plana-trigonal (nombre de parells electrònics al seu voltant = 3) a tetraèdrica (nombre de parells electrònics al seu voltant = 4). Per contra, la geometria al voltant del nitrogen casi no es veu afectada (es manté el nombre de parells electrònics al seu voltant en 4, només canvia la naturalesa d'un parell de no enllaçant a enllaçant)

**Exercici 6.10.** Raona perquè la distància B-F al  $\text{BF}_3$  augmenta de 1.31 Å a 1.37 Å en formar l'adducte àcid-base de Lewis amb l'amoniac.

Resposta: Pèrdua d'ordre d'enllaç a l'enllaç B-F

A l'hora de classificar els àcids i les bases per la seva fortalesa, amb totes les precaucions possibles, es poden assignar els àcids i bases forts als àcids i bases durs (*vide supra*) i els febles als tous. Així, per exemple, es consideren àcids forts l'  $\text{H}_3\text{O}^+$ , cations alcalins i alcalinoterris, compostos de bor, etc., mentre que es

tenen com a febles elements de transició pesants o en baix estat d'oxidació (e.g. Ag(I), Mo(0), Ni(0), Pt(II)) Pel que fa a les bases, s'estimen com a fortes l'H<sub>2</sub>O, el NH<sub>3</sub>, les amines, els carboxilats, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, etc., i com a febles, I<sup>-</sup>, CO, fosfines i tioèters.

Els compostos de coordinació dels metalls són formalment *adductes àcid-base de Lewis* amb enllaç eminentment covalent, on l'àcid de Lewis és un àtom o ió metàl·lic i les bases de Lewis poden ser anions o molècules neutres amb electrons no enllaçants.

Els compostos de coordinació poden ser neutres:

Taula 6.4. Exemples de compostos de coordinació neutres

Compost de coordinació	Àcid de Lewis	Base de Lewis
[Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	Pt <sup>0</sup>	PPh <sub>3</sub>
[PdCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub> ]	Pd <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> i PhCN

o poden ser catiónics i aniònics. En aquest cas, es parla de *ions complexos* i la càrrega ve contrarestada pels corresponents contra ions:

Taula 6.5. Exemples de compostos de coordinació catiónics i aniònics

Compost de coordinació	Ió complex	Contraió	Àcid de Lewis	Base de Lewis
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O
Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	CN <sup>-</sup>

**Exercici 6.11.** A partir de la seva estructura de Lewis i de la seva geometria electrònica i molecular, raona la característica base de Lewis de les següents espècies. En el cas de les espècies poliatòmiques, per quin àtom s'uniran a l'àcid de Lewis?

Espècies: H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CO, PPh<sub>3</sub>

Resposta: O, C, C, P

La càrrega dels compostos es pot determinar aplicant el principi següent:

$$\text{Càrrega del compost} = \text{estat d'oxidació del metall} + \sum \text{càrregues dels lligands}$$

L'aplicació d'aquest principi es mostra en la taula següent, on hi ha les fórmules de diversos complexos formats per platí(II), que presenta un nombre de coordinació quatre, on el **nombre de coordinació** és el nombre d'àtoms dels lligands units al metall.

Taula 6.6. Fórmules de diversos complexos de Pt(II)

Complex	Est. d'oxidació del Pt	Lligands	Càrrega total dels lligands	Càrrega del complex
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	+2	4 NH <sub>3</sub>	0	+2
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	+2	3 NH <sub>3</sub> , 1 Cl <sup>-</sup>	-1	+1
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+2	2 NH <sub>3</sub> , 2 Cl <sup>-</sup>	-2	0
Pt(NH <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+2	1 NH <sub>3</sub> , 3 Cl <sup>-</sup>	-3	-1
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2	4 Cl <sup>-</sup>	-4	-2

Com es pot observar a la taula 6.5, els àcids de Lewis poden ser ions de metalls de grups principals (*s* o *p*) i ions de metalls de transició o transició interna. Com el major nombre d'elements metàl·lics a la taula periòdica es troba en els grups del bloc *d* i del bloc *f*, començarem amb una petita introducció a aquests elements.

### 6.2.2 Els elements de transició i transició interna (àcids de Lewis)

Els elements de transició (elements *d*) es defineixen com aquells elements que presenten els orbitals *d* de la seva capa de valència parcialment plens en algun dels seus estats d'oxidació. De forma similar, els elements de transició interna (elements *f*) es defineixen com aquells elements que presenten els orbitals *f* de la seva capa de valència parcialment plens en algun dels seus estats d'oxidació.

Tots aquests elements tenen unes característiques comunes, amb algunes excepcions:

- Tots són metalls i per tant bons conductors de l'electricitat i de la calor.
- En general, en estat elemental, són dúctils i mal·leables, amb alts punts de fusió i ebullició.
- En estat elementals són brillants, de color blanc platejat (Excepte l'Au que és groguenc i el Cu que és vermellós).
- Formen aliatges amb altres metalls.
- Molts d'ells són dissolts per àcids, tot i que alguns són resistents als àcids comuns (els metalls nobles com Pt i Au, amb alts potencials redox).
- Presenten una alta variabilitat d'estat d'oxidació (excepte els elements de transició interna).
- Gairebé sempre presenten compostos colorejats, com a mínim en algun dels seus estats d'oxidació.
- En algun dels seus estats d'oxidació presenten paramagnetisme degut a que tenen orbitals parcialment plens (electrons desaparellats)

Pel que fa a la seva posició a la taula periòdica, els metalls de transició són aquells que formen part dels grups del 3 al 11. Aquest últim grup juntament amb el grup 12 es coneixen com a grups fronterers (entre el bloc *d* i el *p*), però mentre que els elements del grup 11 es consideren metalls de transició, els del grup 12 es consideren metalls de grups principals. Aquesta diferència és ben exemplificada pels elements del quart període: el Cu amb configuració electrònica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  presenta l'estat d'oxidació  $\text{Cu}^{\text{II}}$  amb configuració  $[\text{Ar}]3d^9$  (amb orbitals *d* semiplens) mentre que el Zn amb configuració electrònica  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$  actua invariablement l'estat d'oxidació  $\text{Zn}^{\text{II}}$  que presenta una configuració electrònica  $[\text{Ar}]3d^{10}$ . Els elements del grup 12, de fet presenten una química similar a la dels elements alcalinoterris.

3																456789101112																				
21																22	23	24			25	26	27	28	29	30										
Sc																Ti	V	Cr			Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn										
44.9559																47.88	50.9415	51.9961			54.9380	55.9447	58.9332	58.69	63.546	65.39										
39																40	41	42	43	44	45	46	47	48												
Y																Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd												
88.9059																91.224	92.9064	95.94			(98)	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.41										
57	58	59	60			62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80												
La	Ce	Pr	Nd			Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg											
138.9055	140.115	140.9078	144.24			(145)	150.36	151.965	157.25	158.9254	162.50	164.9303	167.26	168.9342	173.04	174.967	178.49	180.9479	183.85	186.207	190.2	192.22	195.08	196.9665	200.59											
89	90	91	92			93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109														
Zr	Ti	Pa	U			Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt														
(22)	232,081	231,0359	238,0289			(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)	(261)	(262)	(263)	(265)	(266)															

Els elements de transició del quart període, de l'Sc ( $[\text{Ar}]4s^23d^1$ ) fins al Cu, formen la **primera sèrie de transició**. La **segona sèrie de transició** està formada pels elements dels grups 3 a 11 del cinquè període i comença amb l'Y ( $[\text{Kr}]5s^24d^1$ ) i acaba amb la Ag (Ag:  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ ; Ag<sup>II</sup>:  $[\text{Kr}]4d^9$ ).

El següent element a l'Ag (ordenats per nombre atòmic creixent) que presenta orbitals *d* semiplens a la seva capa de valència és el La ([Xe]6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>). A partir d'aquest element, els orbitals *4f* resulten ser més estables que els *5d* i es comencen a omplir del Ce ([Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>) fins al Lu ([Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>14</sup>5d<sup>1</sup>). Els elements amb orbitals *4f* semiplens (del Ce al Yb) conformen els **lantànids**. Tant el La com el Lu, tot i no presentar orbitals *4f* semiplens en cap dels seus estats d'oxidació (els lantànids acostumen a actuar amb estat d'oxidació +3 i configuració [Xe]4f<sup>n</sup>), són químicament similars als lantànids i se'ls inclou amb ells. Per contra, també l'Sc i l'Y presenten propietats similars als lantànids, però no s'inclouen habitualment entre ells.

A partir del Lu, es continuen omplint els orbitals  $5d$  donant lloc a la **tercera sèrie de transició** que comença amb el Hf ( $[\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^2$ ) i acaba amb l'Au ( $[\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^{10}$ ). El següent element més pesant que l'Au que presenta orbitals  $d$  semiplens és l'Ac ( $[\text{Rn}]7s^26d^1$ ). Per similitud amb el període anterior, ara s'haurien de començar a omplir els orbitals  $5f$ , però en aquest cas l'energia dels orbitals  $5f$  i  $6d$  és molt similar fins l'Am ( $[\text{Rn}]7s^25f^7$ ) i els electrons poden situar-se tant en orbitals  $5f$  com  $6d$  (e.g. U:  $[\text{Rn}]7s^25f^36d^1$ ). Els 15 elements que van de l'Ac al Lr conformen els **Actínids**.

A partir dels actínids apareixen els elements d'una teòrica quarta sèrie de transició i després els elements  $p$  del setèim període. De fet, avui en dia s'ha publicat el descobriment dels elements fins a  $Z = 118$ , si bé no tots han estat autèntificats.

Pel que fa a les diferències entre els elements de transició i els de transició interna a l'hora de formar compostos de coordinació, una primera està causada per les propietats dels orbitals de valència parcialment plens. Els orbitals  $(n-1)d$  són força difusos i es projecten cap a la perifèria dels àtoms i ions. En aquest sentit, per una part estan molt influenciats per l'entorn, però per una altra part, són capaços d'influenciar als voltants de l'àtom de manera important. És per aquest motiu que els ions dels elements de transició presenten unes propietats molt sensibles tant al nombre d'electrons de valència com als orbitals exactes que els representen. En general, però, la gran difusivitat dels orbitals  $(n-1)d$  permet que s'arribin a solapar o recobrir efectivament amb els orbitals dels lligands produint compostos de coordinació predominantment covalents.

Per contra, els orbitals  $(n-2)f$  dels àtoms i ions dels elements de transició interna són bastant més penetrants i presenten una energia habitualment inferior als  $ns$  i  $(n-1)d$ . Això és apreciablement important en els lantànids, els quals actuen de forma pràcticament invariable en els seus complexos amb l'estat d'oxidació +3 (configuracions  $[Xe]4f^n$  com s'ha comentat anteriorment), donant lloc a complexos amb gran característica iònica i força similars entre ells. En els actínids, les coses són una mica diferents pels primers elements de la sèrie. Per aquests elements, els orbitals  $5f$  presenten unes energies encara similars als  $6d$ , permetin l'existència de diferents estats d'oxidació. Per la mateixa raó, els orbitals  $5f$  mostren una difusivitat suficient per arribar a solapar-se o recobrir-se amb els orbitals dels lligands. Com a conseqüència, aquests primers elements produeixen complexos amb un caràcter parcialment covalent (si bé es podria dir que són més iònics que covalents). A mesura que s'avança en la sèrie dels actínids, l'augment de la càrrega nuclear efectiva sobre els orbitals  $5f$  provoca la seva contracció i, com hem vist pels lantànids, predomina l'estat d'oxidació +3 i la característica iònica dels complexos.

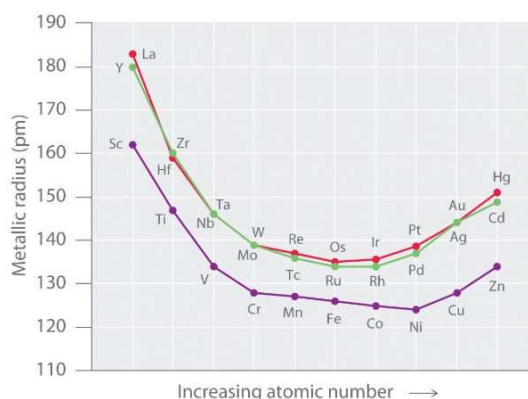
Una segona diferència entre la química de coordinació dels elements de transició i els de transició interna és la grandària dels ions. Els ions dels elements lantànids i actínids són força més voluminosos que els ions dels elements de transició. Així, per exemple, pels lantànids els ions trivalents tenen radis entre els 1,17 Å del  $La^{3+}$  i els 1,00 Å del  $Lu^{3+}$ . Pels actínids, els radis dels ions trivalents es troben entre els 1,26 Å del  $Ac^{3+}$  i els 1,06 Å del  $Cf^{3+}$ . Aquests valors són força més elevats que els del  $Fe^{3+}$  amb un radi de 0,53 Å. Aquest major radi dels ions lantànids i actínids és la causa que els complexos d'aquests elements mostrin un major nombre de lligands al voltant del centre metàl·lic, el que es coneix com **nombre de coordinació**. Així els nombres de coordinació entre 8 i 10 són habituals pels complexos dels elements de transició interna, i fins i tot poden arribar a 12.

Pel que fa a les diferències entre els elements de les diferents sèries de transició, l'augment del nombre quàntic principal entre la primera i la segona sèrie de transició implica una variació apreciable de les propietats atòmiques (augment dels radis atòmics i iònics, disminució dels potencials de ionització, etc.). En passar de la segona sèrie a la tercera, però, les propietats atòmiques pràcticament no varien. Com podeu suposar, les causes físiques d'aquest efecte es troba en la diferent configuració electrònica de la capa de valència dels elements d'un mateix grup.

Així, per exemple, el Cr i el Mo presenten una configuració  $[GN]ns^1(n-1)d^5$  mentre que la del W és  $[GN]ns^2(n-2)f^{10}(n-1)d^4$ . Com pels elements del bloc  $p$ , la capa interna de valència,  $(n-2)f^{14}$ , que apareix en el W provoca que la càrrega nuclear efectiva sobre els seus orbitals  $(n-1)d$  sigui més elevada que la que hauria de ser teòricament, produint una menor variació en les propietats atòmiques, en passar del Mo al W. És per això, que en general, els elements de la segona i tercera sèrie de transició mostren propietats atòmiques similars, com es pot observar en la següent figura.



Conseqüentment, la química dels elements de la primera sèrie de transició és força diferent a la dels altres elements del seu grup, mentre que la química dels elements de la segona i tercera sèrie de transició d'un mateix grup de transició s'assembla força.

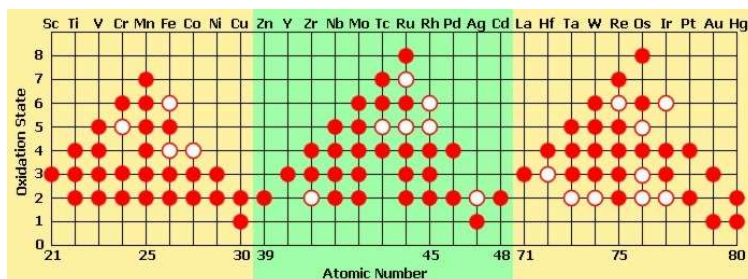


**Figura 6.17.** Radi metàl·lic pels diferents elements de transició.

Figura extreta de: <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s27-01-general-trends-among-the-trans.html>

### 6.2.2.1 Estats d'oxidació. Tercera regla de Fajans.

Com s'ha comentat en l'apartat anterior, els orbitals  $(n-1)d$  dels metalls de transició estan molt influenciats per l'entorn. Una conseqüent d'aquest fet és que apareixen majors possibilitats de donar configuracions esfèriques el que permet una alta variabilitat d'estat d'oxidació, com es pot observar a la següent figura.



The solid dots show common oxidation states, and the hollow dots show possible but unlikely states.

**Figura 6.18.** Estats d'oxidació possibles pels elements de transició.

Figura modificada de: [https://es.wikipedia.org/wiki/Metal\\_de\\_transici%C3%B3n](https://es.wikipedia.org/wiki/Metal_de_transici%C3%B3n)

Pels lantànids, com s'ha comentat anteriorment, l'estat d'oxidació més estable és el +3. Per tots ells, però, també s'han detectat complexos amb l'estat d'oxidació +2, especialment pel  $\text{Sm}^{2+}$  ( $[\text{Xe}]6s^14f^7$ ),  $\text{Eu}^{2+}$  ( $[\text{Xe}]4f^7$ ) i  $\text{Yb}^{2+}$  ( $[\text{Xe}]4f^{14}$ ). Finalment, certs elements mostren l'estat d'oxidació +4, el més estable d'ells és el  $\text{Ce}^{4+}$  ( $[\text{Xe}]$ ).

Com s'ha comentat anteriorment, els primers elements actínids presenten certa variabilitat en l'estat d'oxidació, i certs estats d'oxidació són més habituals que el +3. En avançar en la sèrie dels actínids, la variabilitat en l'estat d'oxidació disminueix predominant l'estat d'oxidació +3, com es pot veure en la següent taula

A diferència dels metalls dels blocs s i p, que habitualment formen cations amb configuracions electròniques amb capes i/o subcapes complertes, els elements de transició i transició interna generen ions amb capes parcialment plenes. Això, té conseqüències sobre la capacitat polaritzant dels ions, i venen reflectides en la tercera regla de Fajans. Aquesta regla diu que el poder polaritzant d'un catió augmenta en augmentar el nombre d'electrons a la seva capa de valència.

**Taula 6.7.** Estats d'oxidació possibles pels actínids. En vermell l'estat més habitual.

Element	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
<b>Estats d'Oxidació</b>	2, <b>3</b>	2, 3, <b>4</b>	2, 3, 4, <b>5</b>	2, 3, 4, 5, <b>6</b>	3, 4, <b>5</b> , 6, 7	3, <b>4</b> , 5, 6, 7, 8	2, <b>3</b> , 4, 5, 6, 7	2, <b>3</b> , 4, 6, 8	2, <b>3</b> , 4	2, <b>3</b> , 4	2, <b>3</b> , 4	2, <b>3</b>	2, <b>3</b>	2, <b>3</b>	<b>3</b>

S'ha d'entendre que un anió sent l'efecte de la càrrega positiva del nucli del catió menys l'apantallament provocat pels electrons que li queden al catió, el que es coneix com el *nombre atòmic efectiu del catió* que no és més que la càrrega nuclear efectiva que sentiria un hipotètic electró addicional. Els electrons de valència dels ions dels metalls de transició i transició interna, en ser electrons exteriors d i f, respectivament, apantallen malament fent que els anions veïns sentin un *nombre atòmic efectiu* superior. Conseqüentment, els cations dels metalls de transició acostumen a ser més polaritzants que els dels elements principals amb les mateixes característiques.

**Exercici 6.12.** Per als fosfats de Ca(II) i Cd(II):

- Utilitzant les regles d'Slater, calcula el *nombre atòmic efectiu* dels cations.
- Raona quin d'ells presentarà una major característica covalent
- Es poden relacionar aquests resultats amb la fragilitat òssia observada a la malaltia "itai-itai" causada per una intoxicació amb Cadmi?

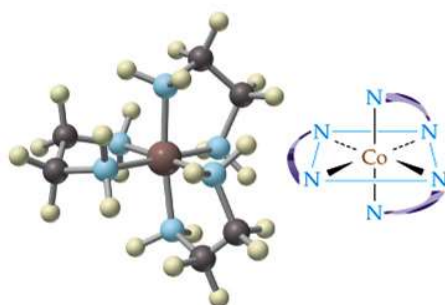
Dades:  $Z_{Ca} = 20$ ,  $Z_{Cd} = 48$ ,  $r_{Ca^{2+}} = 100$  pm,  $r_{Cd^{2+}} = 95$  ppm

Resposta:  $Z^*_{Ca} = 3.16$ ,  $Z^*_{Cd} = 4.70$

### 6.2.3 Tipus de Lligands (bases de Lewis)

Els diferents lligands que formen complexos amb àtoms o ions metàl·lics s'acostumen a organitzar segons el nombre d'àtoms del lligand que s'uneix al metall. Així, els lligands poden ser monodentats o polidentats:

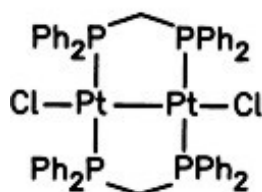
- Monodentats:** es complexen per un sol àtom al metall. Parlem de ions monoatòmics (e.g.  $Cl^-$ ), ions poliatòmics (e.g.  $CN^-$ ), i de molècules neutres poliatòmiques (e.g.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ). En el cas que el lligand sigui poliatòmic, l'àtom que s'uneix al metall s'anomena àtom donador.
- Polidentats:** es complexen per més d'un àtom al metall. Parlarem doncs de lligands bidentats quan s'uneixen al metall per dos àtoms. Aquests lligands poden ser neutres com l'etilendiamina ( $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , *en*) o la bisdifenilfosfinametà ( $Ph_2PCH_2PPh_2$ , *dppm*), o poden ser aniònics com l'ió oxalat ( $C_2O_4^{2-}$ , *ox*).



**Figura 6.19.** Ió complex  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ .

Figura modificada de: F. Carrillo en <http://slideplayer.es/slide/108401/#>

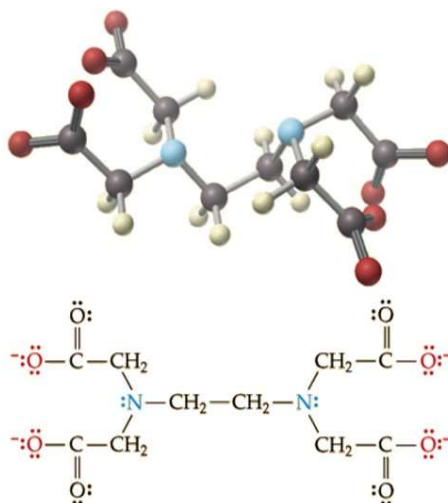
Aquests lligands amb dos àtoms donadors, poden unir-se tots dos a un sol centre metàl·lic donant lloc a “*complexos quelat*” (com l’anterior) o poden unir-se cada àtom donador a un metall diferent produint complexos polinuclears anomenats “*complexos A-Frame*”.



**Figura 6.20.** Complex A-Frame.

Figura extreta de: G. J. Arsenault, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 86.

A mesura que augmenta el nombre d'àtoms donadors del lligand, tindrem lligands tridentats, tetradentats, pentadentats fins i tot hexadentats com l'ió etilendiamintetraacetat (*EDTA*).

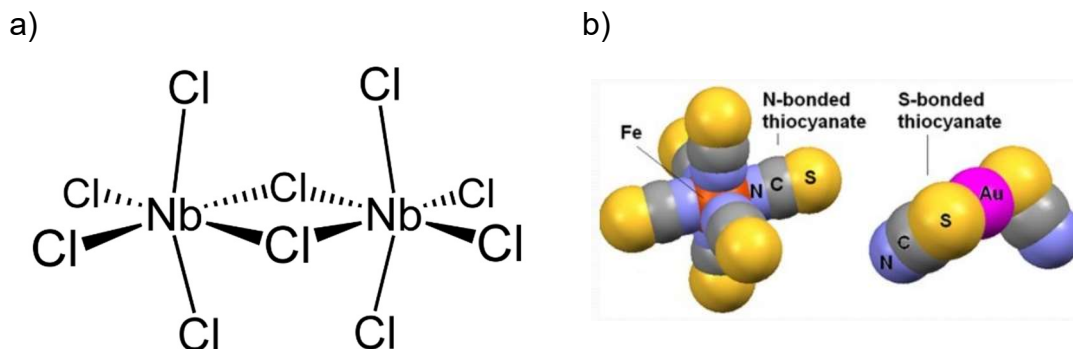


**Figura 6.21.** Anió hexadentat, etilendiamintetraacetat.

Figura modificada de: F. Carrillo en <http://slideplayer.es/slide/108401/#>

Alguns lligands formalment monodentats, com per exemple els anions monoatòmics dels halurs (e.g.  $\text{Cl}^-$ ), tenen més d'un parell d'electrons no enllaçants i per tant poden actuar com lligands de més d'un àtom metàl·lic, formant també complexos polinuclears. En aquests casos es parla de lligands

pont. Per contra, alguns lligands teòricament bidentats no poden quelatar a l'àtom metàl·lic, perquè els dos àtoms donadors estan molt prop entre ells i habitualment es troben relacionats per un sistema  $\pi$ , llavors poden unir-se al centre metàl·lic per un o per l'altre àtom donador. En aquests casos parlem de lligands ambidentats com l'ió tiocianat  $\text{SCN}^-$  que es pot complexar pel N o pel S. En molts casos es pot explicar per quin àtom s'enllaça el lligand ambidentat al metall utilitzant la teoria àcid-base de *Pearson*.



**Figura 6.22.** a) Complex binuclear amb lligands  $\text{Cl}^-$  pont. b) Exemples de complexos que pot formar el lligand ambidentat  $\text{SCN}^-$  ( $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]^{3-}$  i  $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ ). Figures extretes de: [https://en.wikipedia.org/wiki/Bridging\\_ligand](https://en.wikipedia.org/wiki/Bridging_ligand) i <https://www.slideshare.net/sruthinit/hsab-theory>

**Exercici 6.13.** Organitza raonadament els següents lligands en monodentats, polidentats ambidentats.

- a)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .
- b)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .
- c)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .
- d)  $\text{NO}_2^-$ .
- e)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ .

Resposta: mono, mono, poli (bi), ambi, poli (tri).

## 6.2.4 Nombre de coordinació i geometria dels compostos de coordinació

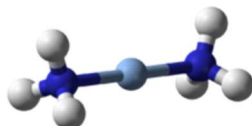
Com s'ha comentat anteriorment, el **nombre de coordinació** d'un compost de coordinació és el nombre d'àtoms dels lligands units al metall, formalment, el nombre de posicions ocupades per lligands al voltant del centre metàl·lic. Els nombres de coordinació van de 2 a 12 habitualment, encara que els nombre més freqüent és 6, seguit pel 4.

El nombre de coordinació observat en un complex depèn de diversos factors, entre els quals podem destacar la relació entre el radi de l'àtom o ió metàl·lic central i els radis dels lligands que s'hi uneixen.

Les propietats físiques i químiques dels ions complexos i dels compostos de coordinació que formen depèn de l'orientació espacial dels lligands al voltant de l'àtom metàl·lic central. En aquest apartat veurem les geometries associades als nombres de coordinació de 2 a 6.

## Nombre de coordinació = 2

Els complexos en els quals el centre metàl·lic forma només dos enllaços amb els lligands acostumen a ser lineals. Això significa que els dos enllaços formen angles de  $180^\circ$  entre ells. Com a exemples de complexos amb aquesta estructura podem destacar el  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  i  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .



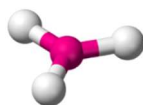
**Figura 6.23.** Catió  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Figura extreta de: <https://es.wikipedia.org/wiki/Amon%C3%ADaco>

Els metalls que formen aquests complexos actuen en estat d'oxidació +1 amb configuració  $[\text{GN}](n-1)d^{10}$ . Per tant, segons la teoria de l'enllaç de valència aquesta geometria correspon a una hibridació  $sp$ .

## Nombre de coordinació = 3

Els complexos en els quals el centre metàl·lic forma tres enllaços amb els lligands acostumen a ser trigonals plans. Això significa que els tres enllaços formen, entre ells, angles teòrics de  $120^\circ$ . Com a exemple de complex amb aquesta estructura tenim el  $[\text{HgCl}_3]^-$ .



**Figura 6.24.** Aniò  $[\text{HgCl}_3]^-$ .

Figura extreta de: [https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal\\_planar\\_molecular\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_planar_molecular_geometry)

El mercuri en aquest complex actua en estat d'oxidació +2 amb configuració  $[\text{Xe}]5d^{10}$ . Per tant, segons la teoria de l'enllaç de valència aquesta geometria correspon a una hibridació  $sp^2$ .

Hi ha una segona geometria pel nombre de coordinació 3 que és la “forma de T”. Si bé no és molt habitual en els complexos de coordinació, si que es coneix algun cas com el del complex dicetiminat  $[\text{Ni}(\text{CO})((\text{N}-(2,5\text{-dipp})\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH})]$ . Es podria atribuir a una hibridació  $dp^2$ .



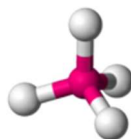
**Figura 6.25.** Aniò  $[\text{HgCl}_3]^-$  (esquerra) i esquema del nucli central del complex dicetiminat  $[\text{Ni}(\text{CO})((\text{N}-(2,5\text{-dipp})\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH})]$  (dreta). Figures extretes respectivament de:

[https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal\\_planar\\_molecular\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_planar_molecular_geometry) i N.A. Eckert, A. Dinescu, T.R. Cundari, P.L. Holland, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7702–7704. DOI: 10.1021/ic0510213

## Nombre de coordinació = 4

Els complexos metàl·lics tetracoordinats acostumen a presentar principalment dues geometries diferents:

- La geometria tetraèdrica en la que els quatre enllaços del metall central estan dirigits capa els vèrtexs d'un tetraedre regular com en el cas dels complexos  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  i  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .



**Figura 6.26.** Anió  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , amb angles de  $109,47^\circ$  entre els lligands.  
Figura extreta de: [https://es.wikipedia.org/wiki/Geometria\\_molecular](https://es.wikipedia.org/wiki/Geometria_molecular)

Segons la teoria de l'enllaç de valència, el  $\text{Zn}^{2+}$  ( $[\text{Ar}]3d^{10}$ ) actuarà amb una hibridació  $sp^3$ , mentre que el  $\text{Co}^{2+}$  ( $[\text{Ar}]3d^7$ ) ho farà amb una  $sd^3$ .

- La geometria plano-quadrada, en la que els quatre enllaços es dirigeixen cap als vèrtexs d'un quadrat (angles de  $90^\circ$  teòrics). Alguns complexos de coure(II) i níquel(II) presenten aquesta geometria. També és característica dels complexos de  $\text{Pd}^{2+}$  i  $\text{Pt}^{2+}$ , incloent-hi el  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .



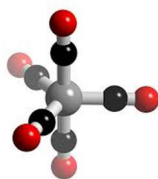
**Figura 6.27.** Catió  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .  
Figura modificada de: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:-Pt\(NH3\)4--PtCl4-.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:-Pt(NH3)4--PtCl4-.JPG)

Segons la teoria de l'enllaç de valència, en aquests complexos la hibridació dels metalls ha de ser una  $dsp^2$  o una  $d^2p^2$ .

## Nombre de coordinació = 5

També els complexos metàl·lics pentacoordinats presenten principalment dues geometries diferents:

- La geometria de bipiràmide trigonal, en la que dos piràmides trigonals comparteixen la base, que és on es situa el centre metàl·lic. Com recordareu del capítol 3, en questa geometria es poden determinar dues posicions de coordinació diferents, les tres **equatorials**, en el mateix pla que el metall i les dues **axials** perpendiculars a aquest pla. Un exemple és el  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .



**Figura 6.28.**  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , amb angles de  $90^\circ$  i  $120^\circ$  entre els lligands.  
Figura extreta de: <http://www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/feco5.html>

Segons la teoria de l'enllaç de valència, amb aquesta geometria la hibridació del centre metàl·lic ha de ser una  $dsp^3$ .

- La geometria de piràmide de base quadrada en la que els cinc enllaços del centre metàl·lic estan dirigits cap als vèrtexs d'una piràmide quadrangular com en el cas dels complexos  $[\text{VOCl}_4]^{2-}$  i  $[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$ .



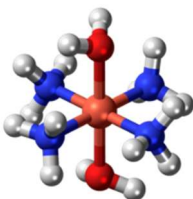
**Figura 6.29.** Anió  $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ .

Figura modificada de: <http://ce.sysu.edu.cn/echemi/inocbx/ic3/V/VOCl42-.html>

Aquesta geometria està associada a una hibridació  $d^2sp^2$  segons la teoria de l'enllaç de valència.

### Nombre de coordinació = 6

La geometria octaèdrica és la més característica de tots els ions complexos en els quals l'àtom central s'envolta de 6 àtoms. En ella, el centre metàl·lic dirigeix els sis enllaços cap als vèrtex d'un octaedre regular formant angles de  $90^\circ$ . Alguns exemples són:  $[\text{MoF}_6]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  i  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

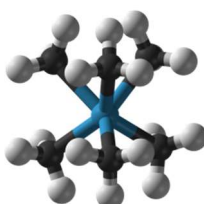


**Figura 6.30.** Catió  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

Figura extreta de: [https://en.wikipedia.org/wiki/Schweizer%27s\\_reagent](https://en.wikipedia.org/wiki/Schweizer%27s_reagent)

La teoria de l'enllaç de valència explica aquesta geometria mitjançant la utilització d'una hibridació  $d^2sp^3$ .

La geometria octaèdrica no és la única descrita pel nombre de coordinació 6. També es coneixen complexos amb geometria prismàtica trigonal com per exemple els hexametilè derivats de diferents metalls de transició:  $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ ,  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$  i  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_6^-$ . En aquest cas es considera una hibridació  $sd^5$ .



**Figura 6.31.** Complex  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ .

Figura extreta de: <https://en.wikipedia.org/wiki/Hexamethyltungsten>



**Exercici 6.14.** Raona quins són els orbitals atòmics del metall que s'han d'hibridar per explicar la geometria dels següents complexos:

- a) Complex tricoordinat sobre el pla yz
- b) Complex pla quadrat que situa els lligands sobre els eixos x i y.
- c) Complex amb geometria de bipiràmide trigonal amb el pla equatorial paral·lel al pla xy

Resposta: a) ns,  $np_y$ ,  $np_z$ ; b) ns,  $np_x$ ,  $np_y$ ,  $(n-1)d_{x^2-y^2}$ ; c) ns,  $np_x$ ,  $np_y$ ,  $np_z$ ,  $(n-1)d_{z^2}$

## 6.2.5 Formulació i Nomenclatura

Les següents regles sobre formulació i nomenclatura de compostos de coordinació intenten reflectir les recomanacions de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) del 2005. No és estrany trobar en molts llibres mètodes anteriors de formulació i nomenclatura.

### Formulació:

Els ions complexos es formulen col·locant primer el símbol de l'àtom central, seguit del símbol (fórmula en línia, abreviatura o acrònim) dels lligands en ordre alfabètic, independentment de la càrrega del lligand.

A la dreta del centre metàl·lic és possible posar l'estat d'oxidació utilitzant nombres romans en superíndex.

En les fórmules en línia, els símbols atòmics s'ordenen alfabèticament. Els símbols d'una sola lletra precedeixen sempre als de dues lletres amb la mateixa lletra inicial (e.g. CO precedeix a Cl). Els símbols de dues lletres s'ordenen alfabèticament entre ells (e.g. Ba precedeix a Be).

Les fórmules en línia d'espècies diferents solen ordenar-se alfanumèricament segons l'ordre dels símbols atòmics i dels seus subíndex (e.g.  $N^{3-}$ ,  $NH_2^-$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_2^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $N_2O_2^{2-}$ ,  $N_3^-$ , Na, NaCl,  $NH_4Cl$ ). En aquest exemple, el  $NH_4$  es queda darrera al Na perquè habitualment es considera un símbol únic.

Fixem-nos que segons aquestes recomanacions la posició d'un lligand com l'acetonitril (estructura de Lewis:  $CH_3-C \equiv N|$ ) pot situar-se en diferents posicions segon com s'escrigui. Així,  $CH_3CN$ ,  $MeCN$  i  $NCMe$  haurien de situar-se alfabèticament en la C, en la M i la en N respectivament. Per evitar aquesta variabilitat, i donar més informació, la norma recomana posar l'àtom donador el més prop del metall (el més a l'esquerra). En aquest cas es recomana  $NCMe$ , i en el cas de l'aigua es recomana  $OH_2$ .

Aquesta última recomanació també pot fer-se servir per indicar l'àtom pel que s'uneix al metall un lligand ambidentat. Per exemple,  $NO_2$  implica que és el nitrogen el que s'uneix al metall, mentre que  $ONO$  indica que és l'oxigen. En el cas que s'utilitzi una abreviatura o acrònim del lligand ambidentat, llavors es pot utilitzar la convenció "kappa", desenvolupada per a la nomenclatura de complexos. Segons aquesta, l'àtom donador s'indica en cursiva després del nom del lligand, separat per un guió i precedit d'una "kappa" minúscula. Per exemple, un complex amb lligands aniònics "glicinat" ("aminoacetat",  $H_2NCH_2COO^-$ ),



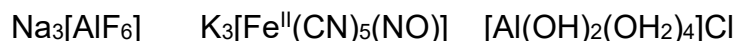
abreviats “gly” on aquests només s’uneixen al metall pel nitrogen el podríem formular com: “gly-κN”.

Els lligands poliatòmics s’escriuen entre parèntesis, tant si es posa la seva fórmula com si s'utilitza una abreviatura o un acrònim.

La fórmula total de un ió complex s’expressa entre claudàtors amb la càrrega de l’ió a continuació com a superíndex (primer el nombre i després el signe). Per exemple:



En el cas que el complex no sigui neutre, s’han de posar els contraions en la seva posició. Si es tracta de contracations, davant del complex, si es tracta de contranions, darrera del complex. Per exemple



### Nomenclatura:

Per anomenar els ions complexos s’indica primer el nom dels lligands ordenats alfabèticament, independentment de la seva càrrega, i després el nom l’àtom central. Es recomana no utilitzar les abreviatures o acrònims dels lligands. En establir l’ordenació alfabètica no es tenen en compte els prefixos (di, tri, tetra, ... bis, tris, tetrakis) que indiquen quants lligands de cada tipus hi ha.

L’àtom central s’anomena pel seu nom si el complex és catiònic o neutre (pal·ladi, crom, ...). Si el complex és aniònic l’àtom central s’anomena amb la terminació –at (cromat, aluminat, ...).

El nom del compost de coordinació es pot finalitzar de tres formes:

- Si l’estat d’oxidació del metall pot ser definit sense cap ambigüïtat, s’especifica, a la dreta del nom del metall, en xifres romanes i entre parèntesi. En cas necessari abans del nombre es pot utilitzar un signe negatiu. L’estat d’oxidació zero s’expressa amb el nombre aràbic entre parèntesis.
- Alternativament, també a la dreta del nom del metall, es pot indicar la càrrega del ió complex, en nombres aràbics entre parèntesis (primer el nombre i després el signe).
- En complexos carregats, la proporció entre el complex i els contraions pot donar-se utilitzant prefixos multiplicatius.

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	hexafluoruroaluminat(III) de sodi hexafluoruroaluminat(3-) de sodi hexafluoruroalumniat de trisodi
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	pentacianuronitrosilferrat(II) de potassi pentacianuronitrosilferrat(3-) de potassi

[PdBrClFI]	pentacianuronitrosilferrat de tripotassi bromuroclorurofluoruroioduropal·ladi(IV) bromuroclorurofluoruroioduropal·ladi
[Al(OH) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl	clorur de tetraaquadihidroxidoalumini(III) clorur de tetraaquadihidroxidoalumini(1+) clorur de tetraaquadihidroxidoalumini

### Noms dels lligands

Com heu pogut anar veient als exemples, els lligands iònics, orgànics i inorgànics, tenen la terminació -o. Els anions -ur, -it o -at es transformen en -uro, -ito i -ato quan actuen com lligands. Oxid i hidròxid s'han de transformar, doncs, en "òxido" i "hidròxido" respectivament.

Els lligands neutres s'anomenen igual que la molècula, excepte l'aigua que s'anomena **aqua** i l'amoniac que s'anomena **ammina**. També quan actuen com a lligand, el CO s'anomena **carbonil** i el NO, **nitrosil** i es consideren neutres.

Els noms dels compostos orgànics neutres s'utilitzen directament. Si són aniònics, es fan acabar en **-ato**, tal com hem dit amb anterioritat. Tant si són iònics com neutres, el seu nom s'escriu entre parèntesis. De vegades, els noms són llargs i es fan servir abreviatures:

**Taula 6.8.** Nomenclatura i abreviatura de lligands orgànics

Lligand	Abreviació	Nom
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	py	piridina
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	en	etilendiamina
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfina
CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	acac	acatilacetonato
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ox	oxalato

També s'utilitzen parèntesis sempre que puguin aparèixer ambigüitats. Per exemple quan hi ha lligands aniònics inorgànics que contenen prefixos multiplicatius (e.g. trifosfat), o quan hi ha lligands amb noms compostos (e.g. sulfur de carboni).

Com ja s'ha comentat, el nombre de lligands s'indica per mitjà dels prefixos di-, tri-, tetra-, etc. Sempre evitant les elisions (tetraaqua, no tetraqua). Si les expressions són complexes o per evitar confusions, s'utilitzen els prefixos bis-, tris-, tetrakis-, etc. Per exemple, un grup (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> s'anomenarà "diammina" en canvi un grup (NH<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> s'anomenarà bis(metilamina), per diferenciar-ho de "dimetilamina", NHMe<sub>2</sub>.

Finalment queden els lligands ambidentats, aquells lligands monodentats que es poden unir per dos àtoms diferents al metall. Actualment, s'anomenen utilitzant la convenció "kappa" que hem descrit amb anterioritat. Antigament, però, el nom del lligand variava segons l'àtom amb el que s'unia al metall, i encara és força comú veure aquesta nomenclatura. Per exemple:

**Taula 6.9.** Nomenclatura de lligands ambidentats

Lligand	Unió	Nom IUPAC	Nom clàssic
(NCS) <sup>-</sup>	-NCS	tiocianato-κN	isotiocianato
	-SCN	tiocianato-κS	tiocianato
(NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	-NO <sub>2</sub>	nitrito-κN	nitro
	-ONO	nitrito-κO	nitrito

**Exercici 6.15.** Formula els primers dos compostos de coordinació i anomena els dos segons (utilitza els diferents sistemes possibles).

- a) diclorurobis(trifenilfosfina)pal·ladi(II)
- b) tetracarbonilcobaltat(1-) de potassi
- c) [CrBr(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- d) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PtCl<sub>6</sub>]

Resposta: [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], K[Co(CO)<sub>4</sub>], nitrat de petaaquabromurocrom(III), hexacloruroplatínat(IV) de teraamminaplatí(II)

## 6.2.6 Isomeria

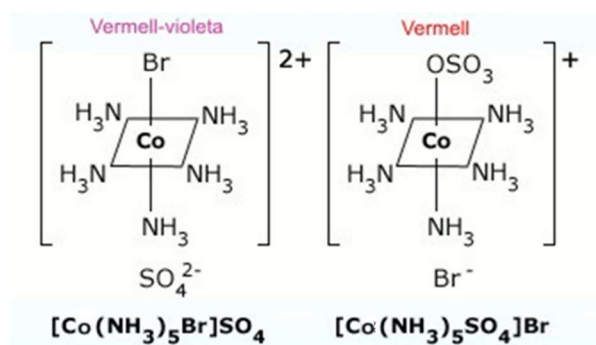
Com heu vist a l'apartat de fonaments de química orgànica, es diu que dues o més espècies són isòmers si tenen la mateixa fórmula però es diferencien en les seves estructures. També els compostos de coordinació es poden presentar com a diversos isòmers. De forma similar als compostos orgànics, els isòmers dels compostos de coordinació es poden agrupar en dues àmplies categories, els **isòmers estructurals (o de constitució)**, que es diferencien en la topologia molecular (en la seqüència d'enllaços àtom a àtom) o el tipus d'enllaç, i els **estereoisòmers (o isòmers de configuració)**, que es difereixen en la disposició dels lligands al voltant del centre metàl·lic (disposició espacial dels àtoms). En la següent taula s'esquematitza la isomeria dels compostos de coordinació.

**Taula 6.10.** Isomeria en els compostos de coordinació

Isomeria	Isomeria estructural o de constitució	Isomeria de ionització Isomeria de coordinació Isomeria d'enllaç Isomeria de polimerització	
	Estereoisomeria o isomeria configuracional	Diastereoisomeria  Isomeria òptica	Isomeria Geomètrica Isomeria conformacional  Quiralitat configuracional Quiralitat conformacional Quiralitat veïnal

### Isomeria estructural. Isomeria de ionització

Sorgeix quan els ions poden actuar com a lligands o com a contraió.



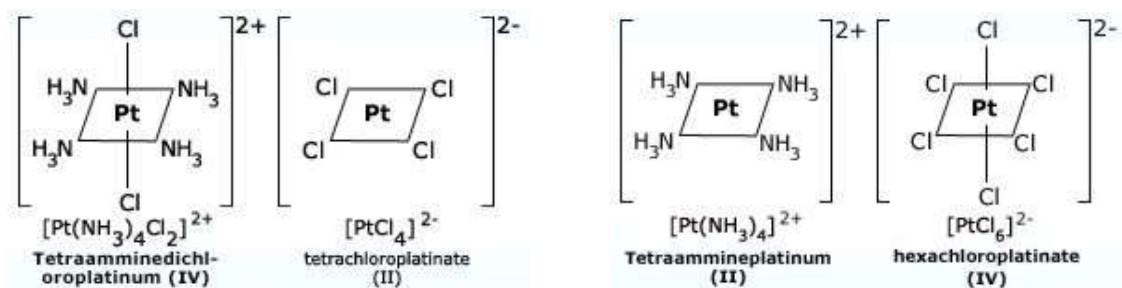
**Figura 6.32.** Isomeria estructural de ionització.

Figura modificada de: [http://www.wonderwhizkids.com/conceptmaps/Structural\\_Isomerism.html](http://www.wonderwhizkids.com/conceptmaps/Structural_Isomerism.html)

Els isòmers estructurals mostren propietats físiques i químiques diferents.

### Isomeria estructural. Isomeria de coordinació

Apareix quan els anions i cations s'intercanvien entre ells mitjançant bescanvi de lligands.



**Figura 6.33.** Isomeria estructural de coordinació.

Figura modificada de: [http://www.wonderwhizkids.com/conceptmaps/Structural\\_Isomerism.html](http://www.wonderwhizkids.com/conceptmaps/Structural_Isomerism.html)

### Isomeria estructural. Isomeria d'enllaç

Es produeix quan un lligand ambidentat canvia el mode de coordinació (canvia d'àtom donador). Com tots els isòmers estructurals, presenten propietats físiques i químiques diferents.

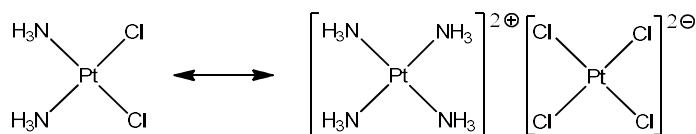


**Figura 6.34.** Isomeria estructural d'enllaç.

Figura extreta de: <http://www.taringa.net/posts/ciencia-educacion/15054593/Porque-las-cosas-tienen-tal-color-Complejos.html>

### Isomeria estructural. Isomeria de polimerització

Es produeix entre espècies amb la mateixa fórmula empírica, però amb diferent pes molecular (e.g.  $\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pt}$ ):



**Figura 6.35.** Isomeria estructural de polimerització.

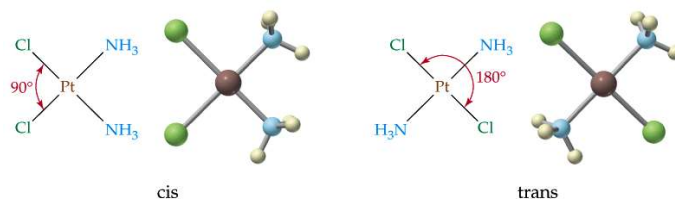
**Exercici 6.16.** Dibuixa les estructures dels següents parells de compostos de coordinació i raona quin tipus de isomeria presenta cada parell:

- a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  i  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$   
b)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  i  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Resposta: a) Estructural de coordinació b) estructural de ionització

### Estereoisomeria. Diastereoisomeria. Isomeria geomètrica

Els isòmers geomètrics són aquells que es diferencien només en la geometria dels enllaços al voltant de l'àtom central metàl·lic. Veiem un exemple en complexos plano-quadrats d'estequiometria  $\text{M}(\text{L}_a)_2(\text{L}_b)_2$  (e.g.  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ). Hi ha dos compostos amb aquesta fórmula, que difereixen en la solubilitat en aigua, punt de fusió, comportament químic i activitat biològica.



**Figura 6.36.** Isomeria geomètrica en complexos plano-quadrats.

Figura extreta de: J. Carrillo <http://slideplayer.es/slide/108401/>

El complex en el qual els dos ions clorur se situen en vèrtexs adjacents del quadrat, el més propers possibles, s'anomena isòmer *cis* (el de l'exemple s'anomena cisplatí i és un anticancerígen eficaç). En l'isòmer *trans*, els dos ions clorur se situen als vèrtexs oposats del quadrat, el més allunyats possible (aquest isòmer, en canvi, és ineficaç en quimioteràpia). La nomenclatura *cis/trans*, però, no pot utilitzar-se per diferenciar els tres isòmers geomètrics d'un complex plano-quadrat amb els quatre lligands diferents..

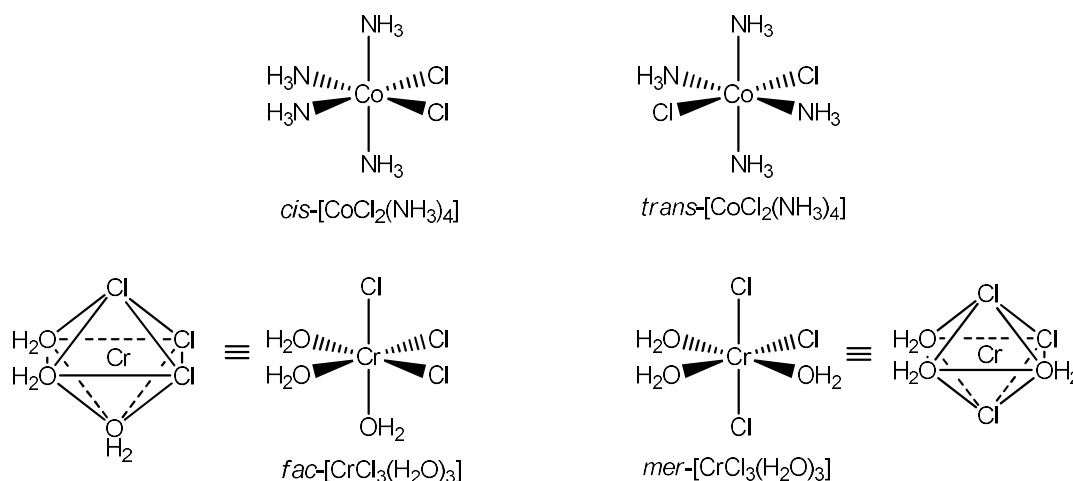


**Figura 6.37.** Isòmers geomètrics d'un complex plano-quadrat amb quatre lligands diferents.

La isomeria geomètrica no es troba en l'altra geometria amb nombre de coordinació 4, la tetraèdrica, ja que les quatre posicions dels vèrtex d'un tetraedre regular son equivalents. Sí que apareix, però en altres coordinacions, com la de geometria en forma de T, les de nombre de coordinació 5 i la coordinació octaèdrica.

Així per exemple en complexos octaèdrics amb estequiometria  $\text{M}(\text{L}_a)_4(\text{L}_b)_2$  (e.g.  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$ ) apareixen, com en els plano-quadrats d'estequiometria

$M(L_a)_2(L_b)_2$ , els isòmers *cis* i *trans*. És fàcil de comprendre que l'isòmer *cis* serà aquell que tingui els lligands minoritaris en posicions contigües de l'esfera de coordinació del metall i l'isòmer *trans* aquell que els situï en posicions diametralment oposades.

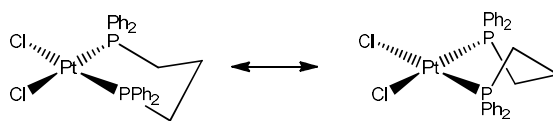


**Figura 6.38.** Isòmers geomètrics *cis/trans* i *fac/mer* en complexos octaèdrics.

Quan l'estequirimometria del complex octaèdric és  $M(L_a)_3(L_b)_3$  (e.g.  $[CrCl_3(H_2O)_3]$ ), es poden definir els isòmers *fac* i *mer*. Com es pot observar en l'anterior figura, en l'isòmer *fac* cada tipus de lligand ocupa els tres vèrtex d'una cara (*face* en anglès) del octaèdre. En canvi, en l'isòmer *mer* cada tipus de lligand es situen de forma consecutiva sobre un dels "meridians" de l'octaèdre.

### Estereoisomeria. Diastereoisomeria. Isomeria conformacional

Apareix només quan hi ha lligands polidentats que donen lloc a complexos quelat. En aquests casos, les espècies, tot i tenir la mateixa geometria dels enllaços al voltant de l'àtom central, es diferencien en els angles o torsions entre els enllaços.



**Figura 6.39.** Diastereòmers (diastereisòmers) conformacionals.

### Estereoisomeria. Isomeria òptica

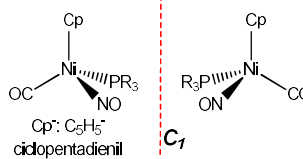
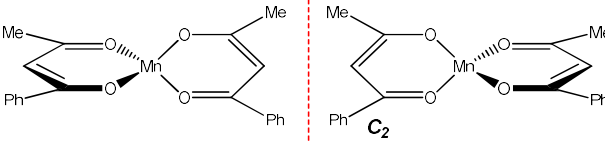
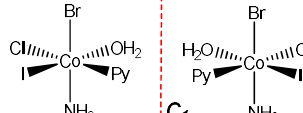
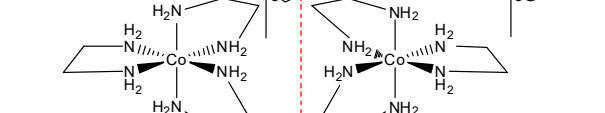
Una molècula que no té cap ***eix impropï*** (o *eix de rotació-reflexió*)  $S_n$ , incloent pla de simetria ( $\sigma_h = S_1$ ) i centre d'inversió ( $i = S_2$ ) és una **molècula quiral**, és a dir pot existir en dues formes no equivalents que són imatge especular l'una de l'altra, però no es poden superposar. Com ja sabeu, aquests isòmers, anomenats **enantiòmers**, són idèntics en tots els seus aspectes excepte en la seva interacció amb la llum polaritzada.

Segons això, només les molècules que pertanyin als grups puntuals  **$C_1$ ,  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $T$ ,  $O$  i  $I$** , són molècules quirals.

## Quiralitat configuracional

A més d'aquest últim criteri indiscutible sobre la quiralitat, a fonaments de química orgànica heu vist la quiralitat produïda per la presència d'un *centre asimètric* (un carboni quiral, carboni tetraèdric amb quatre substituents diferents). Un centre asimètric no és més que un cas particular del que es coneix com *centre estereogènic* o *estereocentre* que es defineix com un punt, en una molècula, pel que una permutació entre dos dels seus substituents produeix un estereoisòmer (enantiòmer o diastereòmer).

Aquest tipus de quiralitat és coneguda com a *quiralitat configuracional* i en la Química de la Coordinació també existeix. El *centre estereogènic*, no necessàriament ha de ser un centre asimètric (com en el cas del carboni asimètric, grup puntual  $C_1$ ), si no que pot presentar simetria rotacional (*molècules dissimètriques*, e.g. grups puntuals  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $T$ ,  $O$  i  $I$ ). Aquests últims casos es donen tant a la coordinació tetraèdrica com a la coordinació octaèdrica. També apareix la quiralitat configuracional en les geometries amb nombre de coordinació 5, però no és tant important, a causa que certs processos anomenats de pseudorotació racemitzen els possibles productes enantiomèricament purs, evitant el seu aïllament. A les geometries planes (Plana-trigonal, forma de T i plano-quadrada), no pot existir, en principi, quiralitat conformacional.

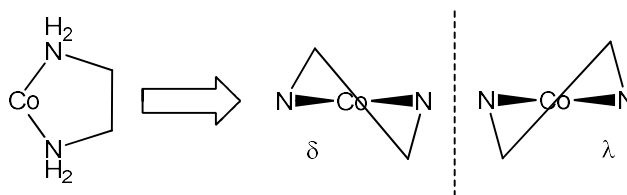
Geometria	Asimetria	Dissimetria
Tetraèdrica	 Cp: $C_5H_5^-$ ciclopentadienil $C_1$	 $C_2$
Octaèdrica	 $C_1$	 $D_3$

Taula 6.11. Quiralitat configuracional en complexos tetraèdrics i octaèdrics.

On sí que existeix una diferència entre la quiralitat a la geometria tetraèdrica i la quiralitat a les altres geometries és en la notació de la quiralitat absoluta de l'estereocentre. Així, recordareu que en la coordinació tetraèdrica els enantiòmers s'anomenen *R* i *S*. Per altres coordinacions s'anomenen *C* i *A*. Si, a més, en un complex octaèdric apareixen dos o més lligands quelat, encara es permesa una antiga notació que parla de enantiòmers  $\Delta$  i  $\Lambda$ .

## Quiralitat conformacional

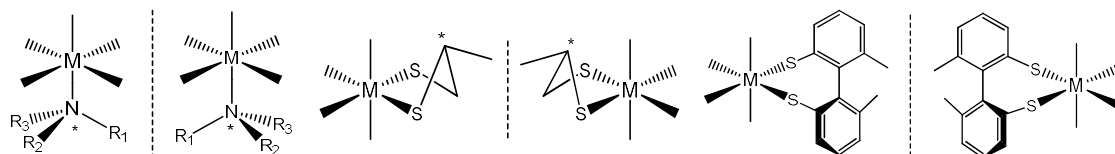
Com en el cas de la diastereoisomeria conformacional, apareix només quan hi ha lligands polidentats que donen lloc a complexos quelat. En alguns d'aquests casos, els **cicles quelat**, els cicles que formen els lligands polidentats en coordinar-se al metall poden existir com a dos enantiòmers.



**Figura 6.40.** Quiralitat conformacional.

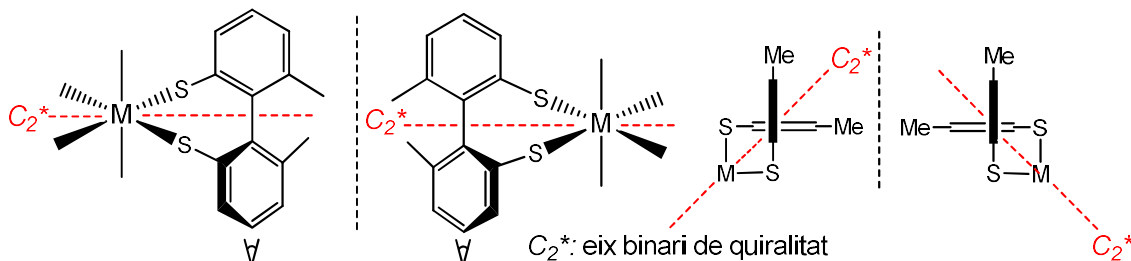
### Quiralitat veïnal

Causada per la presència de *centres estereogènics* en els àtoms donadors, en altres àtoms de les cadenes dels lligands, o per la presència de lligands amb atropoisomeria.



**Figura 6.41.** Quiralitat veïnal per àtoms donadors quirals, per centres quirals en les cadenes dels lligands i per la presència de lligands amb atropoisomeria.

Els lligands atropoisomèrics són molècules quirals que no presenten cap carboni asimètric. La seva quiralitat prové de la presència de barreres de rotació al voltant d'enllaços senzills. En aquests casos, és el gir al voltant d'un eix, un "*eix de quiralitat*", el que transforma un enantiòmer en l'altre (Figura 6.42), i per això aquest tipus de quiralitat s'anomena *quiralitat axial*. Aquests enantiòmers atropoisomèrics s'acostumen a anomenar  $R_a$  i  $S_a$ .



**Figura 6.42.** Atropoisomeria: un tipus de quiralitat axial.

Aquests dos últims tipus de quiralitat, la conformacional i la veïnal, són les úniques que poden introduir quiralitat a les geometries de coordinació planes (Plana-trigonal, forma de T i plano-quadrada).

#### **6.2.6.1 Notació estereoquímica**

Com s'ha vist en aquests darrers fulls, alguns dels nombres de coordinació poden donar lloc a diferents geometries de coordinació, per moltes d'aquestes geometries, i depenent de l'estequiometria, poden aparèixer diferents diastereòmers i enantiòmers configuracionals. Finalment, també es pot introduir estereoisomeria a partir dels lligands. Per una altra part, hem vist que les nomenclatures estereoquímiques clàssiques (e.g. *cis/trans*) tenen certes limitacions. Amb la intenció que quedi clar l'estereoquímica real que presenten els complexos, la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) va



proposar la definició d'una nova notació estereoquímica. Aquesta està formada per tres termes separats per un guió:

### Símbol polièdric-Índex de configuració-Símbol de quiralitat configuracional

La notació estereoquímica s'utilitza com un afix, entre parèntesis, i separat del nom o fórmula del complex per un guió. La quiralitat no configuracional no queda recollida en la notació estereoquímica (*vide infra*).

### Símbol polièdric

Com s'ha vist a l'apartat 6.2.4, alguns dels nombres de coordinació poden donar lloc a diferents tipus de coordinació, per exemple: nombre de coordinació 4 → coordinació tetraèdrica o plano-quadrada. Amb la intenció que quedi clar el poliedre de coordinació que presenta el complex, la IUPAC va proposar la definició dels símbols polièdrics:

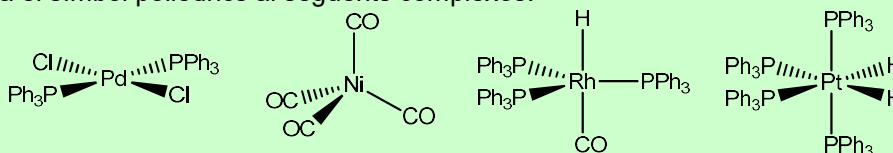
**Taula 6.12.** Símbols polièdrics de les coordinacions tractades anteriorment

Poliedre de coordinació	Nombre de coordinació	Símbol polièdric
lineal	2	<i>L-2</i>
trigonal-pla	3	<i>TP-3</i>
forma de T	3	<i>TS-3</i>
tetraèdric	4	<i>T-4</i>
plano-quadrat	4	<i>SP-4</i>
bipiramidal- trigonal	5	<i>TBPY-5</i>
piramidal-quadrat	5	<i>SPY-5</i>
octaèdric	6	<i>OC-6</i>
prismàtic-trigonal	6	<i>TPR-6</i>

Com es pot observar en l'anterior taula, aquest descriptor consta de dues parts separades per un guió. La primera part descriu el poliedre de coordinació amb unes lletres majúscules basades en el seu nom en anglès i escrites en cursiva. La segona part és el propi nombre de coordinació. Alguns exemples de la seva utilització són: (*T-4*)-[CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (veure figura 6.26) o clorur de (*SP-4*)-tetraminnaplati(II) (veure figura 6.27).

#### Exercici 6.17. Raonadament:

- a) Representa en tres dimensions els següents complexos: (*L-2*)-[AuCl(PPh<sub>3</sub>)], (*TP-3*)-Na[Cu(CN)<sub>3</sub>], (*SPY-5*)-[VCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O] i (*TPR-6*)-Na<sub>2</sub>[Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>].  
b) Assigna el símbol polièdric al següents complexos:



Resposta: b) (*SP-4*)-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (*T-4*)-[Ni(CO)<sub>4</sub>], (*TBPY-5*)-[Rh(CO)(H)]PPh<sub>3</sub><sub>3</sub>, (*OC-6*)-[Pt(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

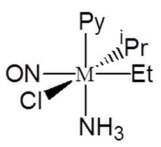
### Índex de configuració

Com s'ha vist a l'apartat de la diastereoisomeria geomètrica, s'havien desenvolupat diferents notacions per aquesta isomeria i aquestes tampoc podien

diferenciar tots els diastereòmers. La IUPAC va voler unificar i millorar aquestes notacions recomanant l'ús de l'índex de configuració.

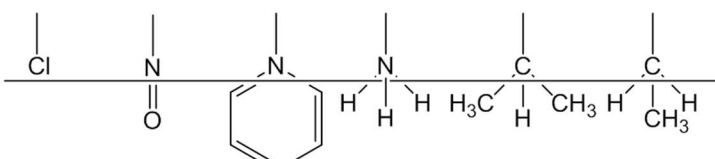
L'índex de configuració és una sèrie de dígits que identifiquen la posició dels àtoms donadors dels lligands en els vèrtexs dels poliedres de coordinació i permeten distingir entre diastereòmers. L'índex de configuració es col·loca a la notació estereoquímica just darrera el símbol polièdric separat per un guió. Els dígits de l'índex de configuració s'estableixen assignant un ordre de prioritats als lligands coordinats al metall, segons l'àtom donador i l'estructura del lligand, utilitzant el mètode de *Cahn-Ingold-Prelog* (CIP).

En aquest mètode els substituents es prioritzen en funció del nombre atòmic de l'àtom que s'uneix al metall, de tal forma que el nombre de prioritats de l'àtom de major nombre atòmic precedeix en la seqüència al de menor nombre atòmic. En cas d'haver-hi dos lligands amb el mateix element enllaçat al metall, es persistirà amb el mateix criteri de prioritització seguint la cadena i ramificacions del lligand fins trobar una diferència.



Nivell 1

Nivell 2

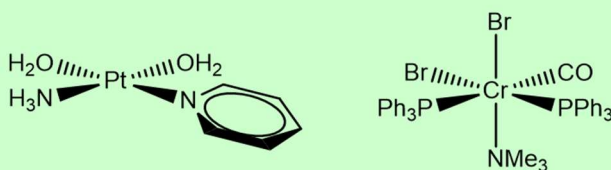


Nivell 1	17	7	7	7	6	6
Nivell 2		8, 8	6, 6, 6	1, 1, 1	6, 6, 1	6, 1, 1
<b>Prioritat</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>

**Figura 6.43.** Exemple d'establiment del nombre de prioritats mitjançant el mètode CIP.

Quan es necessiti distingir entre dos lligands amb nombre de prioritats màxima, s'elegeix com principal (entre ells) aquell en posició diametralment oposada (*trans*) al lligand amb menor prioritats (major nombre de prioritats).

**Exercici 6.18.** Assigna l'ordre de prioritats als lligands dels següents complexos. Si dos lligands tenen la màxima prioritats, elegeix el principal entre ells



Resposta: H<sub>2</sub>O(1), Py(2), NH<sub>3</sub>(3); Br(1), PPh<sub>3</sub>(2)NMe<sub>3</sub>(3), CO(4)

El conjunt de dígits que compondran l'índex de configuració dependrà de la geometria particular de cada complex:

### Complexos amb forma de T

L'índex de configuració dels complexos d'aquesta geometria està format per un únic dígit corresponent al nombre de prioritats del lligand que es troba a la base

de la T. Així, el símbol polièdric i l'índex de configuració del complex de níquel de la figura 6.25. Serà (TS-3-1).

Amb la intenció de poder anomenar els isòmers geomètrics (diastereòmers) que poden generar les diferents geometries amb diferents estequiometries, es seguirà el següent criteri de prioritat:  $L_a > L_b > L_c > L_d > L_e > L_f$ .

De forma general, un complex en forma de T amb estequiometria  $M(L_a)_3$  existirà com un únic diastereòmer, si té una estequiometria  $M(L_a)_2(L_b)$  pot presentar dos diastereòmers, (TS-3-1) i (TS-3-2), i si la seva estequiometria és  $M(L_a)(L_b)(L_c)$  generarà tres diastereòmers: (TS-3-1), (TS-3-2) i (TS-3-3). Fixeu-vos que complexos amb diferents estequiometries poden tenir els mateixos índexs de configuració, i això és general per totes les geometries.

Les tres posicions de coordinació de la geometria trigonal-plana són equivalents entre elles i, per tant, aquesta geometria no necessita l'índex de configuració.

### Complexos plano-quadrats

En el cas dels complexos plano-quadrats amb nombre de coordinació 4, l'índex de configuració també està format per un sol dígit que correspon al nombre de prioritat del lligand situat en posició diametralment oposada (*trans*) al lligand de màxima prioritat. Així, per exemple, pels dos isòmers possibles d'una estequiometria  $M(L_a)_2(L_b)_2$  (e.g. figura 6.36) el símbol polièdric i el índex de configuració del *cisplatí* és (SP-4-2) mentre que pel *transplatí* serà (SP-4-1). Per una estequiometria  $M(L_a)_2(L_b)(L_c)$  també existiran dos diastereòmers: (SP-4-1) i (SP-4-3).

**Exercici 6.19.** Suposant que l'ordre de prioritat dels lligands dels tres diastereòmers de la figura 6.37 és  $L_a > L_b > L_c > L_d$ , determina els corresponents símbols polièdrics i índexs de configuració.

Resposta: (SP-4-2), (SP-4-3) i (SP-4-4)

Com passa a la geometria trigonal plana, les quatre posicions de coordinació de la geometria tetraèdrica són equivalents, no necessitant, doncs, l'índex de configuració.

### Complexos piramidal-quadrats

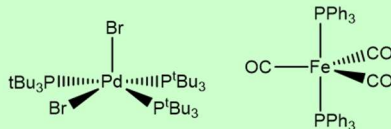
Pels complexos amb geometria de piràmide de base quadrada l'índex de configuració està format per dos dígits. El primer és en nombre de prioritat de l'àtom situat sobre l'eix quaternari de la piràmide fonament de la geometria (*eix de referència de la piràmide*). El segon dígit és el nombre de prioritat del lligand de la base quadrada de la piràmide en *trans* al de major prioritat (menor nombre de prioritat) situat en aquesta base.

### Complexos bipiramidal-trigonals

També pels complexos amb geometria de bipiràmide trigonal, l'índex de configuració consta de dos dígits, i corresponen als nombres de prioritat dels

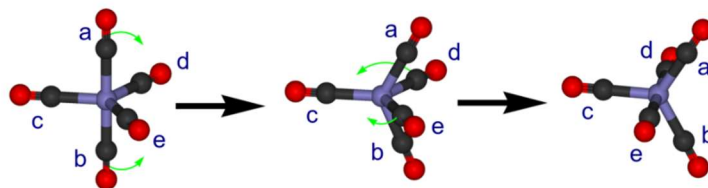
l·ligands sobre l'eix ternari de la bipiràmide fonament de la geometria (*l'eix de referència de la bipiràmide*). Es posa primer el nombre del l·ligand de major prioritat (nombre de prioritat més baix).

**Exercici 6.20.** Determina els símbols polièdrics i els índexs de configuració dels següents complexos:



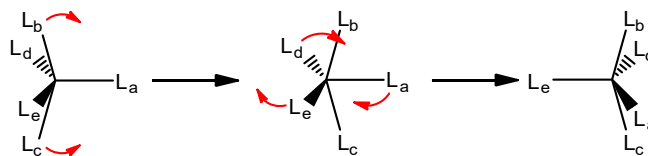
Resposta: (SPY-5-12), (TBPY-5-11)

Encara que no ho veurem en profunditat, la complexitat configuracional de les geometries amb nombre de coordinació 5 és força elevada, amb la possibilitat de innumerables diastereòmers segons l'estequirmetria del complex i la geometria de coordinació. A més, alguns d'aquests diastereòmers, apareixen com parells de enantiòmers (*vide supra*). Malauradament, en molts casos és molt difícil, si no impossible, aïllar els diferents isòmers a causa del que es coneix com *pseudorotació de Berry*. Aquest procés no és més que un tipus de vibració que ocasiona que molècules de certa simetria s'isomeritzin. Per exemple en una geometria bipiramidal trigonal, la pseudorotació té lloc *via* bescanvi dels dos l·ligands axials per dos dels l·ligands equatorials.



**Figura 6.44.** Pseudorotació de Berry en el (TBPY-5-11)-[Fe(CO)<sub>5</sub>].  
Figura modificada de [https://en.wikipedia.org/wiki/Berry\\_mechanism](https://en.wikipedia.org/wiki/Berry_mechanism)

Per molècules amb geometria piramidal-quadrada, la pseudorotació de Berry implica la apertura de dos l·ligands de la base quadrada, seguit d'una rotació dels altres tres l·ligands. A diferència del que succeeix a la geometria anterior, en aquesta tots els l·ligands participen en la pseudorotació.



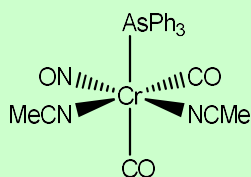
**Figura 6.45.** Pseudorotació de Berry en un complex (SPY-5).

### Complexos octaèdrics

Tot i que a priori les sis posicions de coordinació de la geometria octaèdrica són equivalents, un cop situat un l·ligand, les restants deixen de ser equivalents (una *trans* i quatre *cis* respecte a la primera). Això no passa a les geometries trigonal-plana i tetraèdrica, on després de situar el primer l·ligand, la resta de posicions continuen essent equivalents. És per això que la geometria octaèdrica necessita de l'índex de configuració, en poder generar diferents diastereòmers.

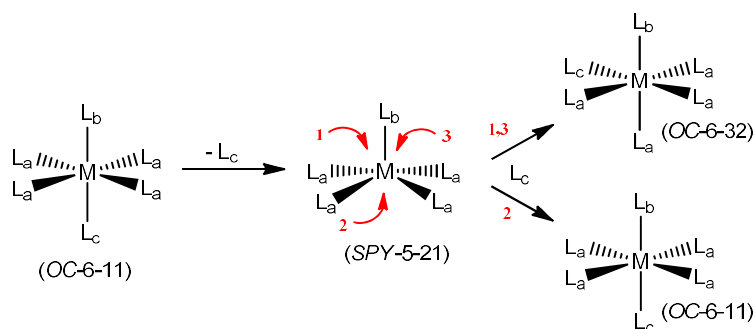
Com pels complexos amb nombre de coordinació 5, pels complexos amb nombre de coordinació 6, l'índex de configuració està format per dos dígits. El primer és el nombre de prioritats del lligand situat en *trans* al lligand amb la màxima prioritats de tot el complex. Aquests dos lligands defineixen l'eix de referència de l'octaedre. En el cas d'existir més d'un lligand amb màxima prioritats, l'eix de referència serà aquell que passa pel lligand de màxima prioritats que tingui en posició diametralment oposada (*trans*) al lligand amb menor prioritats (major nombre de prioritats, *vide supra*). El segon dígit és el nombre de prioritats del lligand situat al pla perpendicular a l'eix de referència de l'octaedre en posició *trans* al lligand amb major prioritats d'aquest pla. Per exemple, el símbol polièdric i índex de configuració dels isòmers *cis*, *trans*, *fac* i *mer* dels complexos de la figura 6.38 són respectivament: (OC-6-22), (OC-6-12), (OC-6-22) i (OC-6-21).

**Exercici 6.21.** Determina el símbol polièdric i l'índex de configuració del següent complex:



Resposta: (OC-6-43)

Com per les geometries amb nombre de coordinació 5, també per la coordinació octaèdrica és, de vegades, difícil separar i aïllar els diferents isòmers. En la coordinació octaèdrica no són habituals els processos de pseudorotació, però la isomerització es pot produir mitjançant un mecanisme dissociatiu, ja que l'intermedi pentacoordinat sí que pot patir pseudorotacions, o bé el lligand, dissociat inicialment, pot entrar per diferents llocs.



**Figura 6.46.** Exemple de isomerització d'un complex octaèdric mitjançant mecanisme dissociatiu.

En aquest sentit, els complexos octaèdrics més estables a la isomerització són aquells més inerts a les reaccions de substitució per mecanismes dissociatius com Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III), Ru(III) i Pt(IV) (bàsicament complexos de ions amb configuracions  $d^4$ ,  $d^5$  i  $d^6$  de baix spin).

Respecte als diferents diastereòmers que es poden formar en la geometria octaèdrica, per l'estequiometria  $M(L_a)_6$  només existirà un isòmer, per la  $M(L_a)_5(L_b)$  també només apareixerà un isòmer mentre que per les estequiometries  $M(L_a)_4(L_b)_2$  i  $M(L_a)_3(L_b)_3$ , com hem vist abans, ja apareixen dos diastereòmers. Per l'estequiometria  $M(L_a)_4(L_b)(L_c)$  també es produeixen dos

isòmers geomètrics, (OC-6-11) i (OC-6-32), i tres per l'estequirmetria  $M(L_a)_3(L_b)_2(L_c)$ : (OC-6-11), (OC-6-12) i (OC-6-23), anomenats antigament *fac/cis*, *mer/cis* i *mer/trans* respectivament. El nombre d'isòmers geomètrics augmenta fins a 5 per l'estequirmetria  $M(L_a)_2(L_b)_2(L_c)_2$ : (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells amb el corresponent enantiòmer (*vide supra*). Aquesta última és la primera de cinc estequirmetries que presenten diastereòmers quirals (amb enantiòmers). A més de l'estequirmetria  $M(L_a)(L_b)(L_c)(L_d)(L_e)(L_f)$  que produeix 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells, l'estequirmetria  $M(L_a)_3(L_b)(L_c)(L_d)$  genera 4 isòmers geomètrics, (OC-6-21), (OC-6-31), (OC-6-41) i (OC-6-43), aquest últim amb el seu corresponent enantiòmer. L'estequirmetria  $M(L_a)_2(L_b)_2(L_c)(L_d)$  mostra 6 diastereòmers, (OC-6-12), (OC-6-14), (OC-6-22), (OC-6-43), (OC-6-42) i (OC-6-32), els dos últims en forma de dos enantiòmers. Fixeu-vos que complexos amb diferents estequirmetries, però mateix símbol polièdric i índex de configuració, poden presentar diferent comportament respecte a l'existència d'enantiòmers. Per concloure la geometria octaèdrica, l'estequirmetria  $M(L_a)_2(L_b)(L_c)(L_d)(L_e)$  pot aparèixer com nou diastereòmers, sis dels quals com a parell d'enantiòmers.

**Exercici 6.22.** Determina els símbols polièdrics i els índexs de configuració dels únics diastereòmers de les geometries octaèdriques amb estequirmetries  $M(L_a)_6$  i  $M(L_a)_5(L_b)$

Resposta: (OC-6-11) i (OC-6-21)

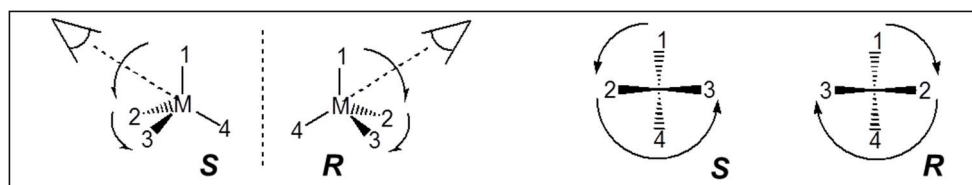
## Símbol de quiralitat configuracional

Per determinar el símbol de la quiralitat configuracional, el primer que cal fer és establir el nombre de prioritats de cadascun dels substituents del *centre estereogènic*. Això s'acostuma a fer mitjançant el mètode de *Cahn-Ingold-Prelog* (CIP, *vide supra*).

Un cop establerts els nombres de prioritats, la forma d'establir el símbol depèn de la geometria del *centre estereogènic*.

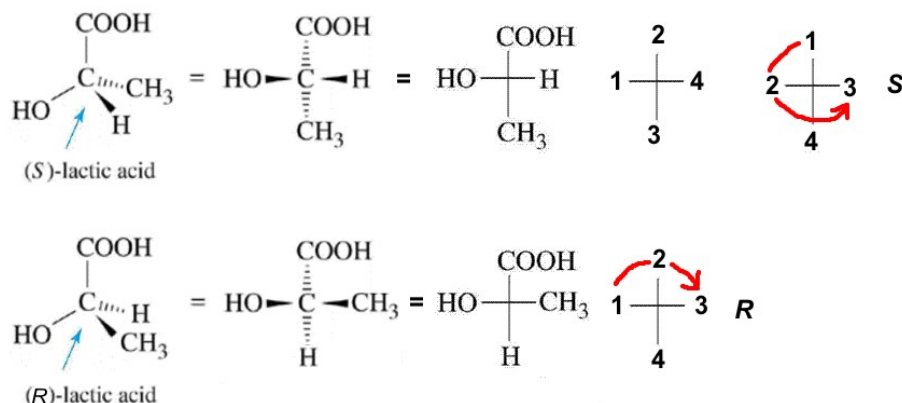
### Geometria tetraèdrica

Un centre estereogènic tetraèdric ha de ser necessàriament un centre asimètric i per tant amb quatre lligands diferents. Es tracta d'observar l'estereocentre per la part diametralment oposada al substituent amb prioritats més baixa (nombre de prioritats 4). A continuació, es segueix l'ordre de nombres de prioritats 1, 2 i 3. Si en fer aquest seguiment es gira en sentit de les agulles d'un rellotge es tracta de l'enantiòmer *R*. Si es gira en sentit contrari a les agulles d'un rellotge, tenim l'enantiòmer *S*.



**Figura 6.47.** Establiment del símbol de quiralitat configuracional d'un estereocentre tetraèdric.

Com es pot observar a l'anterior figura, l'assignació del símbol de quiralitat configuracional d'un estereocentre tetraèdric, també es pot fer utilitzant la corresponent *projecció de Fischer*. En aquest cas, és necessari situar a la part de baix de la projecció el lligand amb la prioritat més baixa (4). Si per arribar a aquesta situació són necessàries permutacions de dos substituents, cal assegurar-se que es realitza un nombre parell de permutacions, ja que una permutació de dos substituents produeix l'enantiòmer.



**Figura 6.48.** Establiment del símbol de quiralitat configuracional d'un carboni asimètric (configuració absoluta) utilitzant projeccions de Fischer i permutacions de substituents.

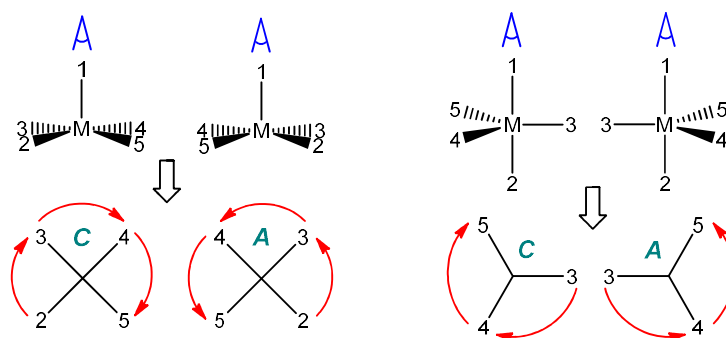
### Geometria piramidal-quadrada

Es tracta de mirar al llarg de l'eix de referència de la piràmide des del lligand situat en ell i seguir la seqüència creixent dels nombres de prioritats dels lligands de la base quadrada. Si en fer aquest seguiment es gira en sentit de les agulles d'un rellotge tindrem l'enantiòmer *C* (*clockwise*). Si es gira en sentit contrari a les agulles d'un rellotge, es tractarà de l'enantiòmer *A* (*anticlockwise*).

### Geometria bipiramidal-trigonal

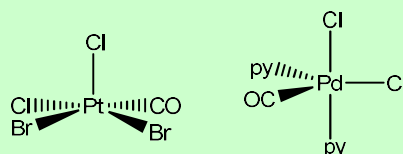
Com en el cas anterior, s'ha de mirar al llarg de l'eix de referència de la bipiràmide, en aquest cas des de la posició del lligand amb la prioritat més alta situat sobre ell i seguir la seqüència creixent dels nombres de prioritats dels lligands del pla equatorial. Con en el cas anterior, també, si en fer aquest seguiment es gira en sentit de les agulles d'un rellotge tindrem l'enantiòmer *C* mentre que si es gira en sentit contrari a les agulles d'un rellotge, es tractarà de l'enantiòmer *A*.





**Figura 6.49.** Establiment del símbol de quiralitat configuracional als estereocentres amb nombre de coordinació 5.

**Exercici 6.23.** Determina la notació estereoquímica dels següents complexos. Dibuixa els seus enantiòmers

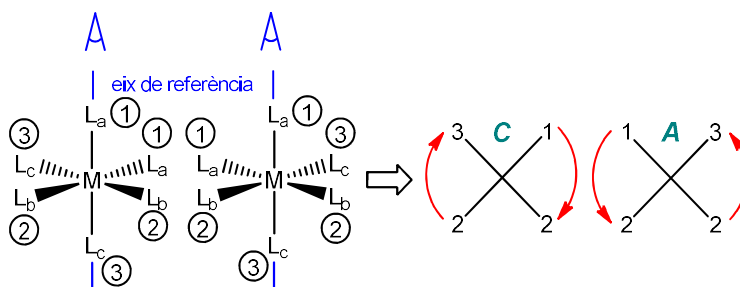


Resposta: (SP-5-23-C) i (TBPY-5-12-A)

## Geometria octaèdrica

Com pels complexos pentacoordinats, per assignar la configuració absoluta del centre estereogènic, cal definir prèviament l'eix de referència de l'octaedre (*vide supra*). Recordeu que aquest eix ha de contenir l'àtom central i el substituent amb la màxima prioritat (1). Recordeu també que en el cas que hi hagin més d'un eix amb aquestes característiques (que hi hagi més d'un substituent amb prioritat 1) s'agafa aquell eix on l'àtom en la posició diametralment oposada als de prioritat 1 tingui la menor prioritat. Es tracta de mirar al llarg de l'eix de referència de l'octaedre, des de la posició del lligand amb la prioritat màxima i continuació, es segueix l'ordre creixent de nombres de prioritats sobre el pla perpendicular a l'eix principal de l'octaedre. Si en fer aquest seguiment es gira en sentit de les agulles d'un rellotge tindrem l'enantiòmer C (*clockwise*). Si es gira en sentit contrari a les agulles d'un rellotge, es tractarà de l'enantiòmer A (*anticlockwise*).

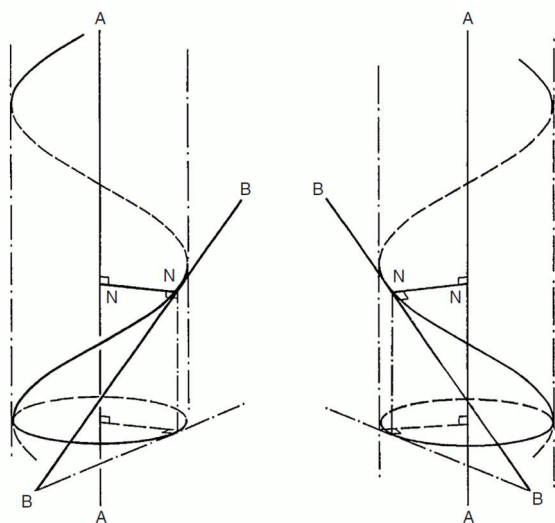
A diferència de la geometria tetraèdrica, a la octaèdrica no totes les permutacions de lligands condueixen a l'enantiòmer.



**Figura 6.50.** Establiment de quiralitat configuracional d'un centre estereogènic octaèdric quiral amb estequiometria  $M(L_a)_2(L_b)_2(L_c)_2$ .



Com s'ha comentat anteriorment, si en un complex octaèdric apareixen dos o més lligands quelat, encara es permet una antiga notació estereoquímica.

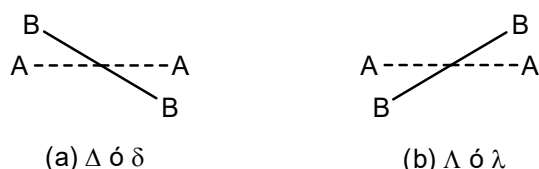


**Figura 6.51.** Helicitat. Figura extreta de N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC recommendations 2005. RSC publishing, Cambridge, 2005. ISBN: 0-85404-438-8.

Aquesta notació està basada en una propietat anomenada “*helicitat*”.

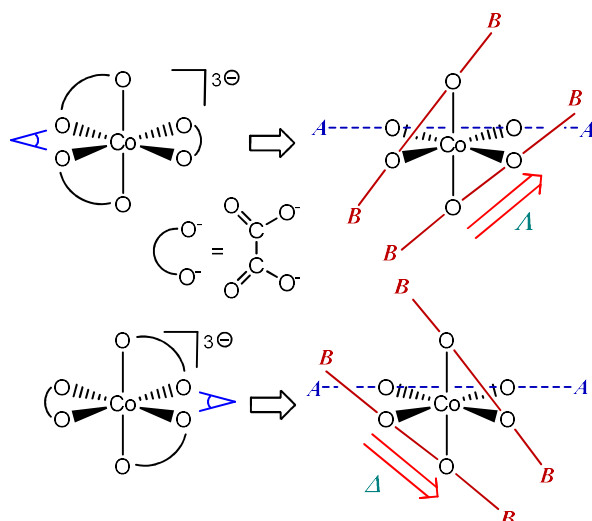
Aquesta propietat es basa en el fet que dues rectes obliqües, no ortogonals, defineixen un sistema helicoïdal dins un cilindre de radi **N**. Si es defineix la recta **AA** com l'eix de l'hèlix, llavors la recta **BB** definirà la tangent a l'hèlix i determinarà el seu pendent.

Si ara es representen les rectes **AA** i **BB** projectades sobre un pla ortogonal a la seva normal comuna, on la recta **BB** (contínua) està per damunt del pla del paper i la recta **AA** (discontínua) està per sota del mateix (Figura 6.52), la situació (a) defineix una hèlix a dreta (dextrògira), anomenada  $\Delta$  i la situació (b) defineix una hèlix a esquerra (levògira), anomenada  $\Lambda$ . Aquestes dues hèlix són enantiòmers entre elles, i la seva notació es pot utilitzar com símbol de quiralitat en complexos octaèdrics trisquelat i bisquelat.



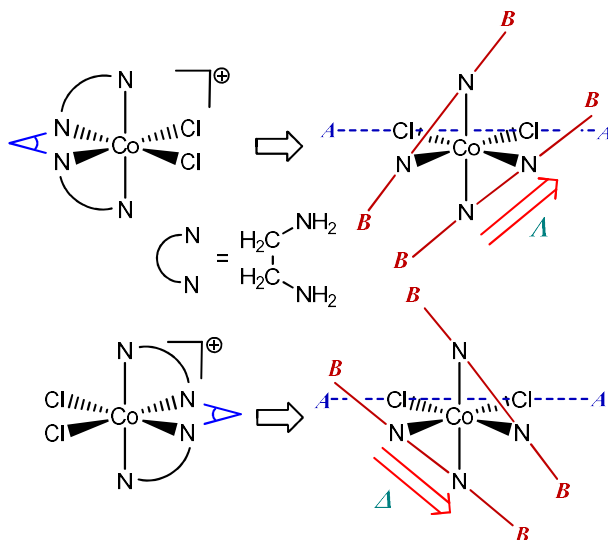
**Figura 6.52.** Determinació de l'helicitat creada per dues línies obliqües no ortogonals.

Per aplicar aquest concepte a complexos octaèdrics trisquelat agafarem com exemple el  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ . Aquest complex existeix com dos enantiòmers. Per determinar el seu símbol de quiralitat configuracional, s'ha de posar el complex amb un cicle quelat horitzontal, i mirar-lo a través del metall central. La línia que uneix els dos àtoms donadors d'aquest quelat es defineix com la línia **AA**. A continuació es pot definir la línia **BB** unint els dos àtoms donadors de qualsevol dels altres dos cicles quelat. Si la recta **BB** al anar d'esquerra dreta puja, es tractarà de l'enantiòmer  $\Lambda$ . Si per contra baixa, serà l'enantiòmer  $\Delta$ .



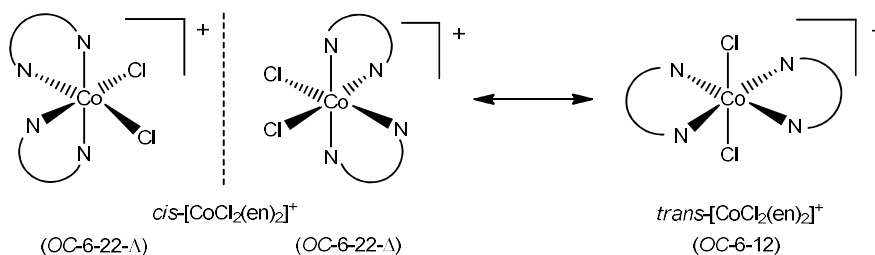
**Figura 6.53.** Determinació del símbol de quiralitat configuracional en un complex octaèdric trisquelat.

Un procediment similar es porta a terme amb els complexos octaèdrics bisquelat (e.g. (OC-6-22)-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).



**Figura 6.54.** Determinació del símbol de quiralitat configuracional en un complex octaèdric bisquelat.

No oblideu, que alguns d'aquests parells de enantiòmers octaèdrics, poden tenir també diastereòmers no quirals, tal com passava amb les molècules orgàniques (o la geometria tetraèdrica en general) amb més d'un centre asimètric.



**Figura 6.55.** Diastereoisomers quirals i no quirals en complexos octaèdric bisquelat.

**Exercici 6.24.** Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

- a)  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2(\text{OH})_2]$   
 b)  $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{py}]$  (py = piridina)

Resposta: a) (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells com parell d'enantiòmers. b) 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells.

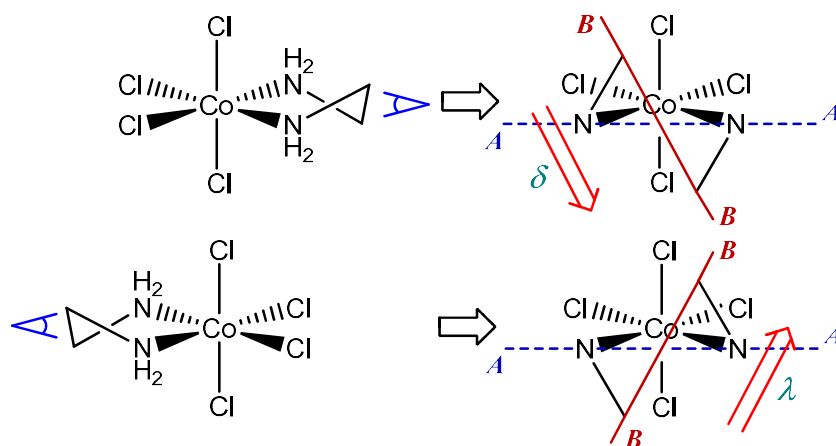
## Símbols de quiralitat no configuracional

No apareixen a la notació estereoquímica, si no que es posen amb el nom o fórmula dels lligands que l'aporten.

### Quiralitat conformacional

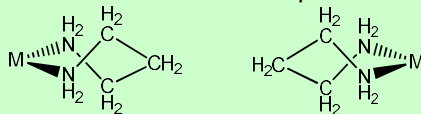
Com hem vist amb anterioritat, alguns cicles quelat, els cicles que formen els lligands polidentats en coordinar-se al metall poden existir com a dos enantiòmers:  $\delta$  i  $\lambda$ . Fixeu-vos que són les mateixes notacions que pels complexos octaèdrics bis i trisquelats però en minúscules, suggerint que també aquesta quiralitat estarà basada en la propietat anomenada "helicitat" (*vide supra*).

En aquest cas s'ha de mirar l'àtom central del complex des del cicle quelat. La recta **AA** es defineix com la recta que uneix els dos àtoms donadors del lligand quelat, mentre que la recta **BB** es defineix com aquella que uneix els dos àtoms del cicle quelat units directament als àtoms donadors. Com en el cas dels complexos bis i trisquelats, Si la recta **BB** al anar d'esquerra dreta puja, es tractarà de l'enantiòmer  $\lambda$ . Si per contra baixa, serà l'enantiòmer  $\delta$ .



**Figura 6.56.** Determinació del símbol de quiralitat conformacional en un complex amb un cicle quelat de 5 membres.

**Exercici 6.25.** Els cicles quelats de 6 membres també poden aparèixer com dos enantiòmers. Assigna el símbol de quiralitat conformativa als dos exemples següents que compten amb un lligand 1,3-propilendiamina en conformació de bot obliqua:



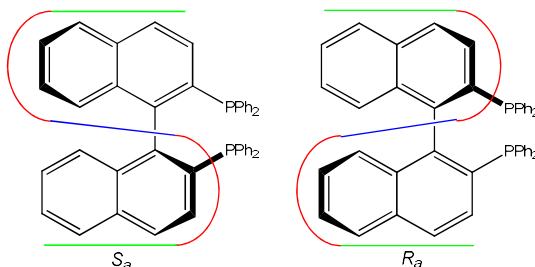
Resposta:  $\delta$  i  $\lambda$  respectivament

### Quiralitat veïnal

Si la quiralitat veïnal prové de la presència de centres asimètrics en el lligands, tant en l'àtom donador com en la cadena del lligand, el símbol de quiralitat veïnal serà el que correspongui a la configuració absoluta del lligand (*vide supra*).

Si la quiralitat prové de la presència d'un lligand atropoisomèric, el símbol de quiralitat correspondrà a la configuració absoluta del lligand amb quiralitat axial.

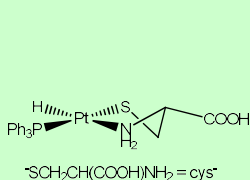
Pot ser un dels més senzills d'establir la configuració absoluta d'un lligand atropoisomèric es basa en dibuixar el lligand amb l'enllaç que presenta la barrera de rotació a la dreta (Figura 6.57). A continuació es marca un semicercle per les parts de la molècula que es troben per davant del pla del paper (color vermell). Posteriorment, s'uneixen aquests semicercles per l'interior de la molècula (color blau) i es finalitza la part superior i inferior (color verd). Si el dibuix obtingut és una S, tenim l'enantiòmer  $S_a$ . En canvi, si el dibuix obtingut és la imatge especular de la S, es tracta de l'enantiòmer  $R_a$ .



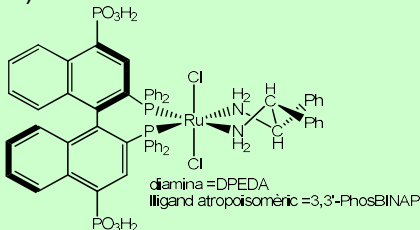
**Figura 6.57.** Establiment de la configuració absoluta d'una molècula atropoisomèrica.

**Exercici 6.26.** Dibuixa les estructures dels dos primers compostos i estableix la notació estereoquímica i la fórmula dels tercer i quart:

- (*R*)-cloro(nitro)metanol
- (*C*)-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (NO<sub>2</sub> = unit al metall pel N)
- 
- 



d)



Resposta: c) (*SP*-4-2)-[Pt(( $\delta$ ,*S*)-cys- $\kappa^2$ N,*S*)(H)(PPh<sub>3</sub>)]. d) (*OC*-6-13)-[RuCl<sub>2</sub>(( $\delta$ ,*S*,*S*)-DPEDA- $\kappa^2$ N)((*R*<sub>a</sub>)-3,3'-PhosBINAP- $\kappa^2$ P)].

## Apèndix

### Que cal saber?

- La llei periòdica i les propietats atòmiques.
- Què és la duresa dels elements i com varia a la Taula periòdica.
- El principi de singularitat, les seves causes i els seus efectes.
- Les regles de *Fajans* i la teoria àcid-base de *Pearson*.
- L'efecte diagonal, les seves causes i els elements que el mostren.
- L'efecte del parell inert, les seves causes i els altres efectes que es produeixen de forma paral·lela.
- La divisió entre metalls i no metalls.
- Els caràcter àcid-base dels òxids dels elements en solució aquosa. Les seves causes.
- El caràcter redox dels elements.
- Quins elements poden donar interaccions  $p_{\pi}-d_{\pi}$  i les seves conseqüències.
- La teoria àcid-base de *Lewis* i les característiques que han de tenir els àcids i les bases.
- Què és un compost de coordinació.
- Les propietats generals dels metalls de transició i transició interna i també les diferències entre ells.
- Les configuracions electròniques generals dels metalls de transició i transició interna.
- Quins són els grups fronterers i com es comporten els seus elements.
- Les diferències entre els elements de les diferents sèries de transició i les seves causes.
- Les diferències entre els lantànids i els actínids i les seves causes.
- La variació general del nombre d'estats d'oxidació en els elements de transició i transició interna.
- Els diferents tipus de lligands dels compostos de coordinació.
- Els nombres de coordinació més habituals en els compostos de coordinació i les geometries relacionades.
- Els noms dels lligands més habituals.
- La convenció "kappa".
- La isomeria que poden presentar els compostos de coordinació.
- Què és i per què serveix la notació estereoquímica.
- El símbol polièdric de les geometries i nombres de coordinació més habituals en els compostos de coordinació.
- Com és l'índex de configuració segons la geometria del compost de coordinació.
- Els símbols de quiralitat configuracional de les geometries quirals més habituals en els compostos de coordinació.
- El concepte d'helicitat i els seus símbols de quiralitat.
- Els símbols de quiralitat no configuracional (conformacional i axial).

## Que cal saber fer?

- Relacionar el comportament general de les propietats atòmiques amb la variació de la càrrega nuclear efectiva i del nombre quàntic principal dels electrons de valència dels elements.
- Relacionar les irregularitats observades en les propietats atòmiques amb les configuracions electròniques dels elements.
- Calcular la duresa dels elements.
- Calcular el poder polaritzant d'un catió.
- Aplicar les regles de *Fajans*.
- Ordenar en funció de la seva duresa o blenor els àcids i les bases.
- Ordenar els elements en funció de la seva característica metàl·lica.
- Predir les característiques àcid-base dels òxids en funció de la característica metàl·lica de l'element i del seu estat d'oxidació.
- Predir el caràcter redox dels elements en funció de les seves característiques metàl·liques.
- Aplicar la teoria àcid-base de *Pearson* a la fortaleza dels àcids i bases de *Lewis*.
- Diferenciar entre els àcids i les bases de Lewis en els complexos de coordinació.
- Calcular la càrrega d'un complex de coordinació i l'estat d'oxidació del metall en un compost de coordinació.
- Descobrir les propietats coordinadores dels diferents tipus de lligands dels compostos de coordinació.
- Formular i anomenar els compostos de coordinació
- Aplicar la convenció "kappa" a la formulació i nomenclatura dels compostos de coordinació.
- Descobrir quin tipus d'isomeria presenten dos o més compostos de coordinació.
- Assignar el símbol polièdric als compostos de coordinació amb les geometries i nombres de coordinació més habituals.
- Assignar l'índex de configuració als compostos de coordinació segons la seva geometria i configuració.
- Assignar els símbols de quiralitat configuracional als compostos de coordinació amb les geometries quirals més habituals.
- Assignar els símbols de quiralitat no configuracional (conformacional i axial) als compostos de coordinació amb aquestes quiralitats.
- Construir la notació estereoquímica de la representació d'un compost de coordinació.
- Representar un compost de coordinació a partir de la seva notació estereoquímica.

## Índex d'exercicis

## Pàgina

Exercici 6.1.	Càlcul de càrregues nuclears efectives i energies d'orbitals d'àtom polieletrònic.	5
Exercici 6.2.	1a. Regla de <i>Fajans</i> . Càlcul del poder polaritzant i aplicació a la determinació del tipus d'estructura..	9
Exercici 6.3.	Aplicació de la teoria àcid-base de <i>Pearson</i> .	10
Exercici 6.4.	Possibilitat d'interaccions $p_{\pi}-p_{\pi}$ i conseqüències en les propietats dels compostos.	11
Exercici 6.5.	Conseqüències de les relacions diagonals.	12
Exercici 6.6.	Efecte del parell inert	14
Exercici 6.7.	Caràcter àcid-base dels òxids dels elements	17
Exercici 6.8.	Caràcter reductor dels elements	18
Exercici 6.9.	Possibilitat d'interaccions $p_{\pi}-d_{\pi}$ i conseqüències en les propietats dels compostos.	19
Exercici 6.10.	Efectes electrònics en la formació d'adductes àcid-base de <i>Lewis</i> .	20
Exercici 6.11.	Propietats coordinatives de lligands.	21
Exercici 6.12.	Tercera regla de <i>Fajans</i> .	26
Exercici 6.13.	Lligands mono i polidentas.	28
Exercici 6.14.	Hibridació d'orbitals segons la geometria molecular i orientació e l'espai dels compostos de coordinació.	32
Exercici 6.15.	Formulació i nomenclatura de compostos de coordinació.	35
Exercici 6.16.	Isomeria en els compostos de coordinació.	37
Exercici 6.17.	Aplicació del símbol polièdric en complexos de coordinació.	41
Exercici 6.18.	Ordres de prioritat segons el mètode CIP.	42
Exercici 6.19.	Aplicació del símbol polièdric i l'índex de configuració a complexos plano-quadrats.	43
Exercici 6.20.	Aplicació del símbol polièdric i l'índex de configuració a complexos pentacoordinats.	44
Exercici 6.21.	Aplicació del símbol polièdric i l'índex de configuració a complexos octaèdrics.	45
Exercici 6.22.	Aplicació del símbol polièdric i l'índex de configuració a complexos octaèdrics.	46
Exercici 6.23.	Símbol de quiralitat i notació estereoquímica sencera per complexos pentacoordinats.	48
Exercici 6.24.	Símbol de quiralitat i notació estereoquímica sencera per complexos octaèdrics.	51
Exercici 6.25.	Símbol de quiralitat conformacional.	52
Exercici 6.26.	Notació estereoquímica completa: Símbols de quiralitat configuracional i no configuracional.	52

<b>Índex de taules</b>	<b>Pàgina</b>
Taula 6.1. Energies de ionització ( <i>EI</i> ) i afinitats electròniques ( <i>AE</i> ) d'alguns elements de grups principals.	6
Taula 6.2. Energies de ionització ( <i>EI</i> ) i energies d'enllaç ( <i>D</i> ) pels elements del grup 13.	13
Taula 6.3. Distàncies i energies d'enllaç C-O i Si-O.	19
Taula 6.4. Exemples de compostos de coordinació neutres.	21
Taula 6.5. Exemples de compostos de coordinació catiónics i aniònics.	21
Taula 6.6. Fórmules de diversos complexos de Pt(II).	21
Taula 6.7. Estats d'oxidació possibles pels actínids.	26
Taula 6.8. Nomenclatura i abreviatura de lligands orgànics.	34
Taula 6.9. Nomenclatura de lligands ambidentats	35
Taula 6.10. Isomeria en els compostos de coordinació.	35
Taula 6.11. Quiralitat configuracional en complexos tetraèdrics i octaèdrics.	39
Taula 6.12. Símbols polièdrics de les geometries habituals	41



Índex de figures	Pàgina
Figura 6.1. La llei periòdica.	4
Figura 6.2. Interpretació de la electronegativitat absoluta i de la duresa dels elements en termes de nivells energètics de l'àtom.	5
Figura 6.3. Variació de la duresa dels elements.	6
Figura 6.4. El principi de singularitat.	7
Figura 6.5. Efecte de la densitat de càrrega elèctrica d'un catió sobre el núvol electrònic d'un anió veí.	7
Figura 6.6. Representacions de $\Psi^2$ utilitzant corbes de nivell per als orbitals $2p_z$ del Carboni i $3p_z$ del Clor.	10
Figura 6.7. Representacions esquemàtiques del recobriment d'orbitals en interaccions $\sigma$ i $\pi$ entre els orbitals $p$ de valència del carboni i del clor.	11
Figura 6.8. Elements que presenten l'efecte diagonal.	11
Figura 6.9. Principals factors que afecten a l'efecte diagonal.	12
Figura 6.10. Elements pels que l'efecte del parell inert és apreciablement important.	13
Figura 6.11. Funció de distribució radial pels orbitals 6s, 5d i 4f per un element del sisè període.	14
Figura 6.12. Comparació entre els nivells no relativistes (NR) i els nivells relativistes (R) calculats ( <i>Hartree-Fock</i> ) pels orbitals exteriors de l'àtom de mercuri.	15
Figura 6.13. Metal·lització dels elements de la taula periòdica segons el criteri de <i>Goldhammer-Herzfeld</i> .	
Figura 6.14. Semimetalls i frontera entre els elements metàl·lics i no metàl·lics.	16
Figura 6.15. Representació esquemàtiques del recobriment d'orbitals en interaccions $\pi$ entre els orbitals $3p$ del clor i entre un orbital $2p$ del carboni i un orbital $3d$ del clor.	18
Figura 6.16. Elements de transició i transició interna.	23
Figura 6.17. Radi metàl·lic pels diferents elements de transició.	25
Figura 6.18. Estats d'oxidació possibles pels elements de transició.	25
Figura 6.19. Ió complex $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ .	27
Figura 6.20. Complex <i>A-Frame</i> .	27
Figura 6.21. Aniò hexadentat, etilendiamintetraacetat.	27
Figura 6.22. Complex binuclear amb lligands $\text{Cl}^-$ pont i exemples de complexos que pot formar el lligand ambidentat $\text{SCN}^-$ .	28
Figura 6.23. Catió $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .	29
Figura 6.24. Aniò $[\text{HgCl}_3]^-$ amb hibridació $sp^2$ .	29
Figura 6.25. Aniò $[\text{HgCl}_3]^-$ amb hibridació $dp^2$ i esquema del nucli central del complex dicetiminat $[\text{Ni}(\text{CO})((N(2,5\text{-dipp})\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{CH})]$ .	29
Figura 6.26. Aniò $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .	30
Figura 6.27. Catió $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .	30
Figura 6.28. Complex trigonal bipiramidal $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .	31
Figura 6.29. Aniò piramidal quadrat $[\text{VCl}_4\text{O}]^{2-}$ .	31
Figura 6.30. Catió octaèdric $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .	31
Figura 6.31. Complex piramidal prismàtic $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ .	32
Figura 6.32. Isomeria estructural de ionització.	36

Figura 6.33. Isomeria estructural de coordinació.	36
Figura 6.34. Isomeria estructural d'enllaç.	36
Figura 6.35. Isomeria estructural de polimerització.	37
Figura 6.36. Isomeria geomètrica en complexos plano-quadrats.	37
Figura 6.37. Isòmers geomètrics d'un complex plano-quadrat amb quatre lligands diferents.	37
Figura 6.38. Isòmers geomètrics <i>cis/trans</i> i <i>fac/mer</i> en complexos octaèdrics.	38
Figura 6.39. Diastereòmers (diastereoisòmers) conformacionals.	38
Figura 6.40. Quiralitat conformacional.	40
Figura 6.41. Quiralitat veïnal per àtoms donadors quirals, per centres quirals en les cadenes dels lligands i per la presència de lligands amb atropoisomeria.	40
Figura 6.42. Atropoisomeria: un tipus de quiralitat axial.	40
Figura 6.43. Exemple d'establiment del nombre de prioritats mitjançant el mètode <i>CIP</i> .	
Figura 6.44. Pseudorotació de <i>Berry</i> en el ( <i>TBPY</i> -5-11)-[Fe(CO) <sub>5</sub> ].	44
Figura 6.45. Pseudorotació de <i>Berry</i> en un complex ( <i>SPY</i> -5).	44
Figura 6.46. Exemple de isomerització d'un complex octaèdric mitjançant mecanisme dissociatiu.	45
Figura 6.47. Establiment del símbol de quiralitat configuracional d'un estereocentre tetraèdric.	47
Figura 6.48. Establiment del símbol de quiralitat configuracional d'un carboni asimètric (configuració absoluta) utilitzant projeccions de Fischer i permutacions de substituents.	47
Figura 6.49. Establiment del símbol de quiralitat configuracional als estereocentres amb nombre de coordinació 5.	48
Figura 6.50. Establiment de quiralitat configuracional d'un centre estereogènic octaèdric quiral amb estequiometria $M(L_a)_2(L_b)_2(L_c)_2$ .	48
Figura 6.51. Helicitat.	49
Figura 6.52. Determinació de l'helicitat creada per dues línies obliqües no ortogonals.	49
Figura 6.53. Determinació del símbol de quiralitat configuracional en un complex octaèdric trisquelat.	50
Figura 6.54. Determinació del símbol de quiralitat configuracional en un complex octaèdric bisquelat.	50
Figura 6.55. Diastereoisomers quirals i no quirals en complexos octaèdrics bisquelat.	50
Figura 6.56. Determinació del símbol de quiralitat conformacional en un complex amb un cicle quelat de 5 membres.	51
Figura 6.57. Establiment de la configuració absoluta d'una molècula atropoisomèrica.	52

## Lectures recomanades

### Llibres de text

- D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*. 3rd Ed. Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- W.W. Porterfield, *Inorganic chemistry : a unified approach*. 2nd Ed. Academic Press, San Diego, **1998**.
- A. Von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, **1996**.

### Altres lectures

- N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton. *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC recommendations 2005*. RSC publishing, Cambridge, **2005**.
- W.L. Jolly, *Modern Inorganic Chemistry*, 2nd Ed. McGraw Hill, New York, **1991**.