

QUÍMICA INORGÁNICA AVANZADA

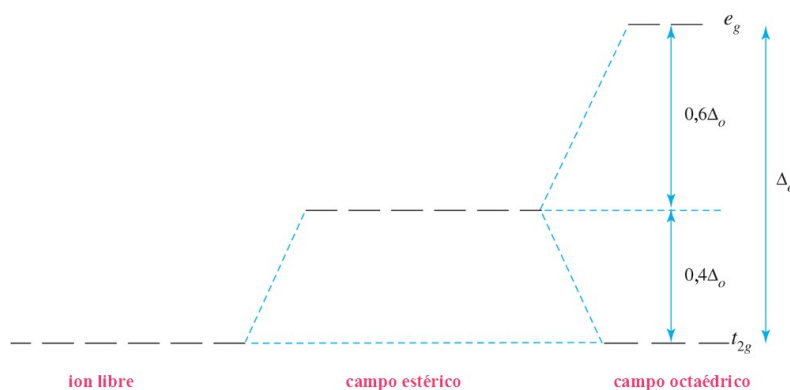
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Enlace

Cualquier teoría de enlace en compuestos de coordinación debe explicar el comportamiento experimental de los compuestos: datos termodinámicos (formación de complejos, entalpías de reacción), estructura electrónica, números de coordinación, forma molecular, susceptibilidad magnética, ...

Teorías de enlace

- **teoría del campo cristalino**: aproximación electrostática, no describe el enlace pero permite describir los niveles de energía electrónicos. Los orbitales *d* se desdoblan por el campo electrostático.



Teoría del campo de los ligandos

Aplicación de la teoría de orbitales moleculares. Orbitales moleculares para un **complejo octaédrico**: se obtienen por combinaciones lineales adaptadas por simetría (**CLAS**) de los orbitales de valencia de un átomo central metálico (**M**) y de cada uno de los seis ligandos (**L**). Se estiman las energías relativas mediante el uso de consideraciones empíricas de energía y traslape y se verifican las energías relativas empleando datos experimentales como **espectroscopía de absorción óptica**.

Orbitales atómicos de M: orbital *s*, orbitales p_x , p_y y p_z se transforman en un grupo puntual del mismo modo que un vector *x*, *y* y *z*, respectivamente, orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} : se transforman según los productos binarios xy , xz , yz , x^2-y^2 y z^2 , respectivamente. Por simetría los orbitales de **M** se dividen en un ambiente octaédrico en cuatro conjuntos: a_{1g} (*s*), t_{1u} (p_x , p_y , p_z), e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

Complejo octaédrico como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ perteneciente al grupo puntual O_h , si se considera que cada **L** tiene un solo orbital de valencia dirigido hacia el **L** predomina el **enlace σ M-L**, los seis orbitales donores de los **L** forman una representación reducible $\Gamma_\sigma = A_{1g} + T_{1u} + E_g$. Se obtienen seis combinaciones lineales adaptadas por simetría (**CLAS**):

$$a_{1g} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$

$$t_{1u} = \sigma_1 - \sigma_3, \quad \sigma_2 - \sigma_4, \quad \sigma_5 - \sigma_6$$

$$e_g = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4, \quad 2\sigma_6 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4$$

- cada **L** proporciona un orbital y se obtienen los orbitales del grupo de **L** (**LGO**) para L_6

- los **LGO** tienen la misma simetría que los orbitales $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$ del **M**

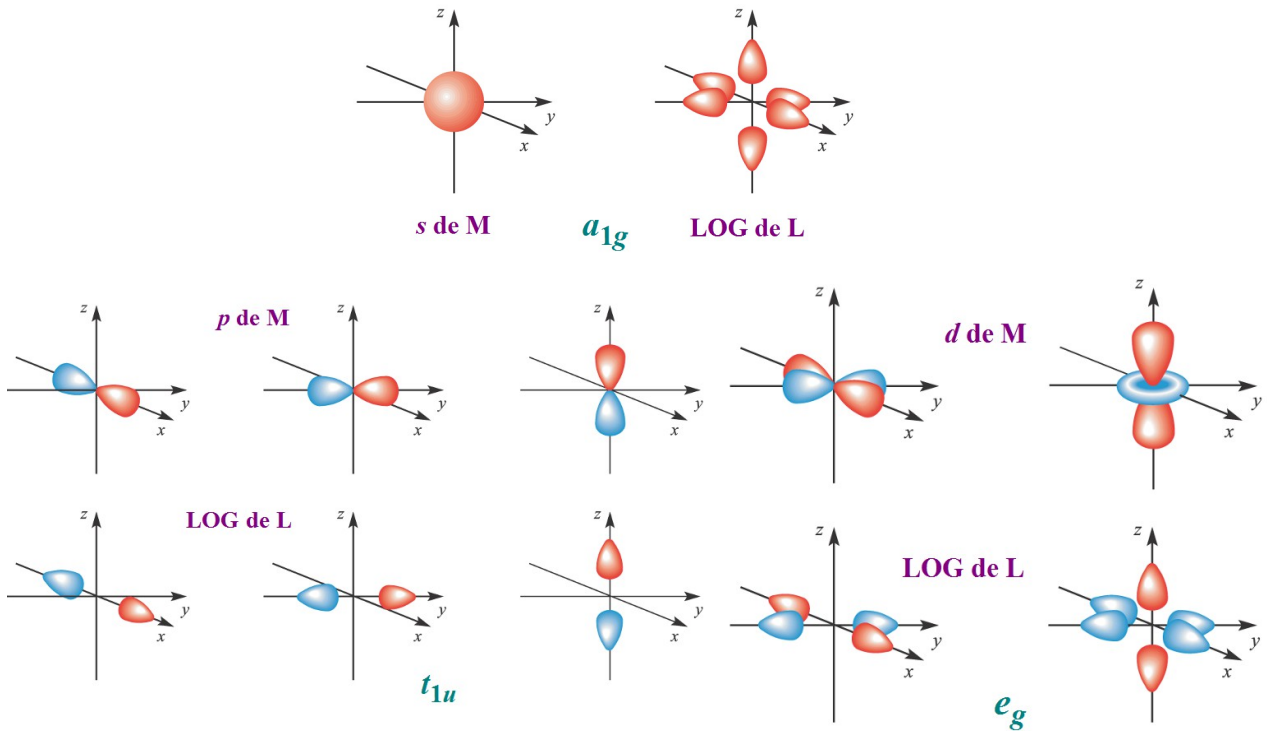
- la combinación de los orbitales del **L** y **M** forma 6 orbitales moleculares enlazantes (a_{1g} , e_g y t_{1u})

y 6 antienlazantes que se ocupan por los electrones donados por los **L**.
 - los orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ del **M** no tienen una simetría apropiada para interactuar con los **L** y son no-enlazantes t_{2g}

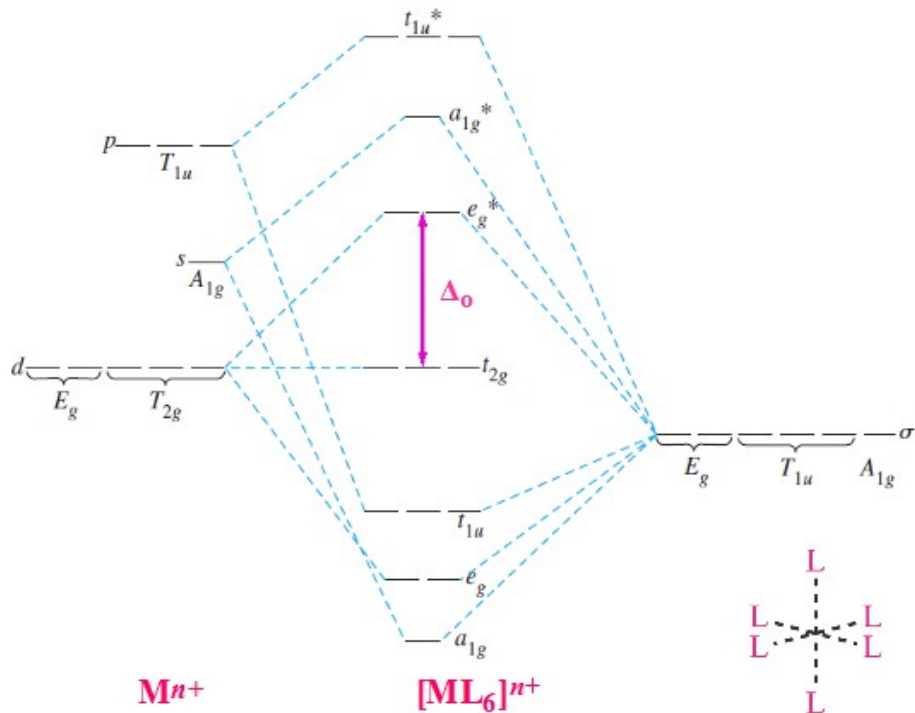
CLAS para **M** y los **L** para un complejo octaédrico O_h solo con **enlace σ** :

Se forma un orbital molecular a_{1g} con menor energía (mayor solapamiento) que los t_{1u} y e_g :

$$a_{1g} = c_M \Psi_{Ms} + c_L \Psi_{La_{1g}}$$

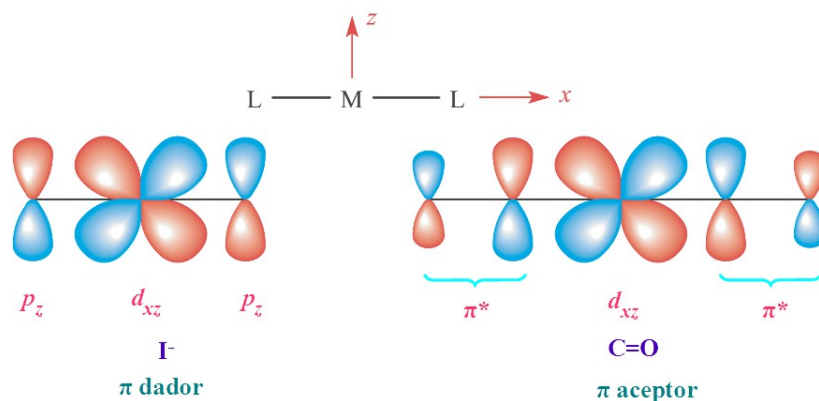


Para un complejo octaédrico O_h con **enlace σ** únicamente:



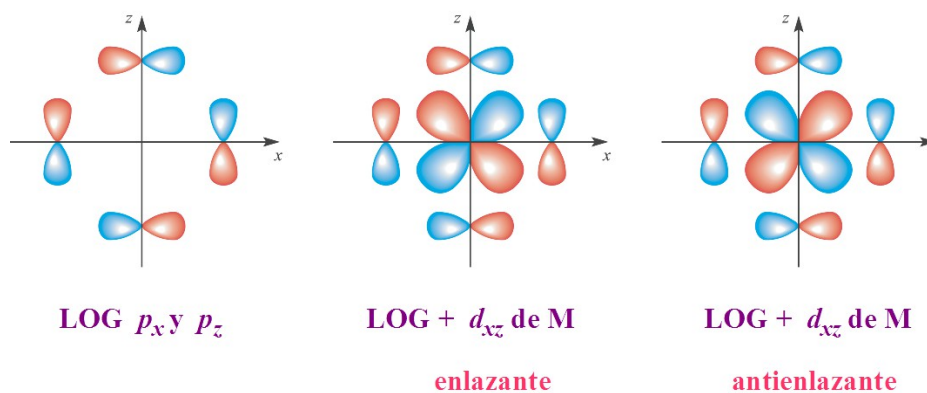
Enlace π

Se forman si se consideran los orbitales t_{2g} del **M** y otros orbitales de los **L**. Sistema de coordenadas para orbitales π octaédricos: un eje apunta al **M** y los otros son apropiados para la simetría π .

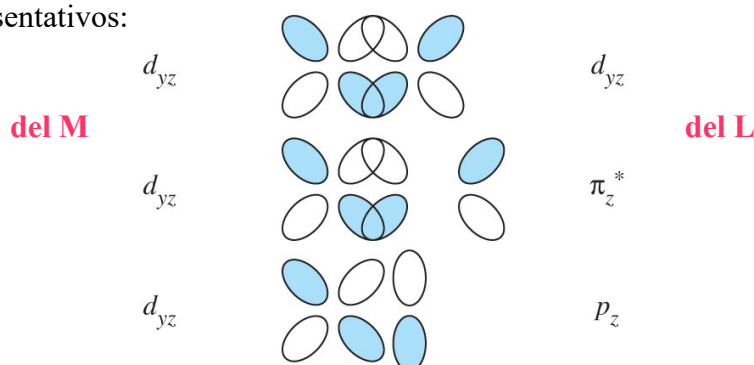


En un complejo octaédrico los ejes x y z se deben considerar como un conjunto de 12 orbitales que forma una representación reducible Γ_π en el grupo puntual O_h : $\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$.

Las representaciones T_{1g} y T_{2u} no tienen ninguna simetría coincidente con los orbitales de **M**. T_{2g} tiene la misma simetría que los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} del **M**. T_{1u} tienen simetría que coincide con los orbitales p_x , p_y y p_z del **M** que ya han sido empleados en el enlace σ y tienen poco solapamiento con los orbitales π de los **L**. Los orbitales t_{2g} del **M** (no-enlazantes en un enlace σ puro) participan en la interacción π para producir un conjunto de orbitales enlazantes y antienlazantes. El **enlace π** es posible cuando los **L** tienen orbitales moleculares p o π^* disponibles.



Orbitales moleculares del **L** para el **CN⁻**: el HOMO es un orbital σ con un considerable carácter enlazante y una concentración de densidad electrónica sobre el C, es el orbital dador usado para formar el enlace σ en el complejo. LUMO son dos orbitales π^* que pueden ser usados para el enlace π con el **M**. Orbitales representativos:

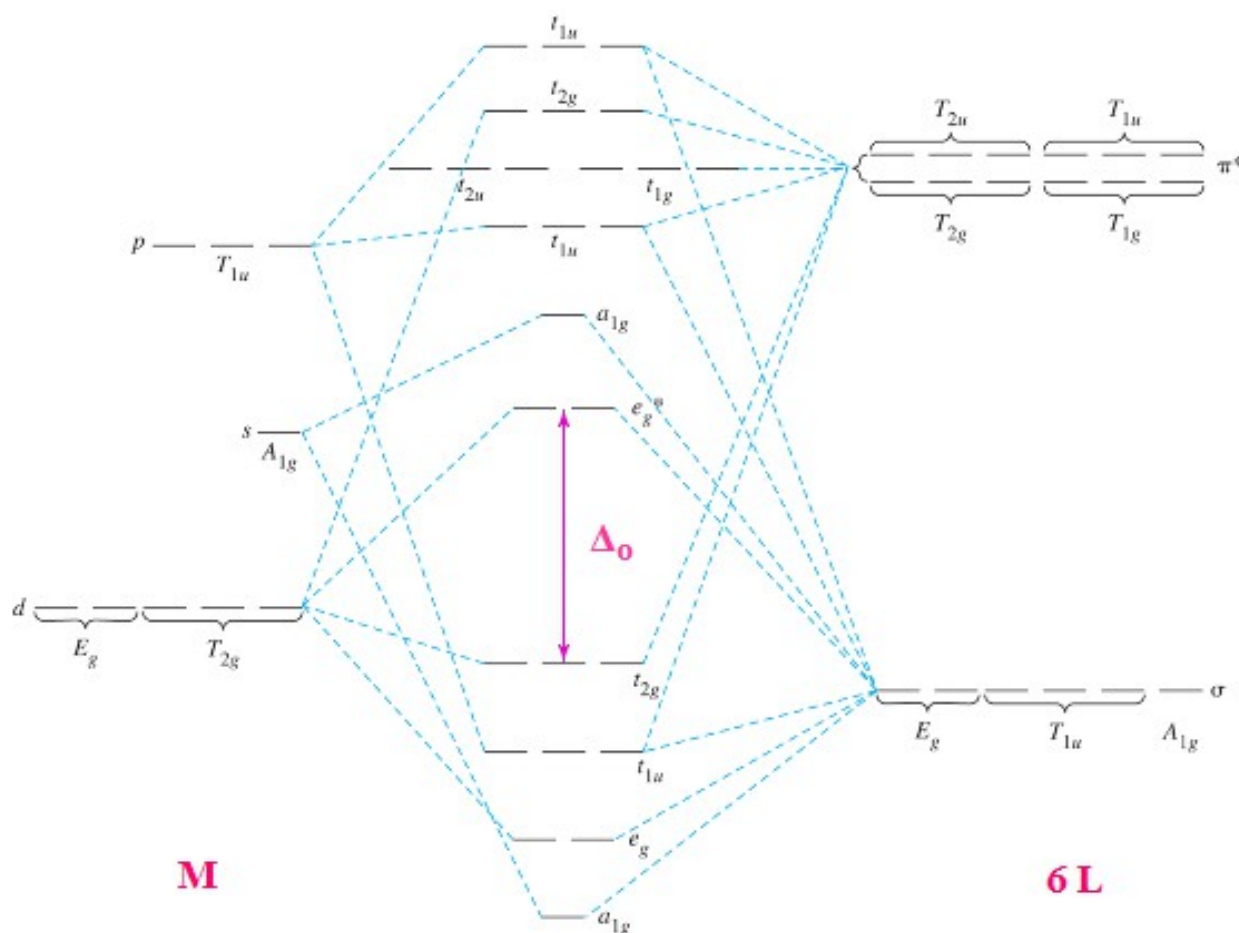


Efectos del enlace π sobre Δ_0

Los orbitales π^* de los **L** tienen energías un poco mayores que la energía de los orbitales t_{2g} del **M** (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) con los cuales se solapa: se forman OM con una energía menor que la de los orbitales t_{2g} iniciales, los OM* son mayores en energía que los orbitales σe_g antienlazantes.

Los electrones d del **M** ocupan el orbital enlazante (HOMO) resultando en un valor de Δ_0 **mayor**. El enlace π agregado resulta en una **importante energía de estabilización** del nivel t_{2g} .

Se denomina **enlace π del metal al ligando (M \rightarrow L)** o enlace reverso (retrodonación de electrones desde el **M** a orbitales vacíos antienlazantes de los **ligandos π aceptores**).

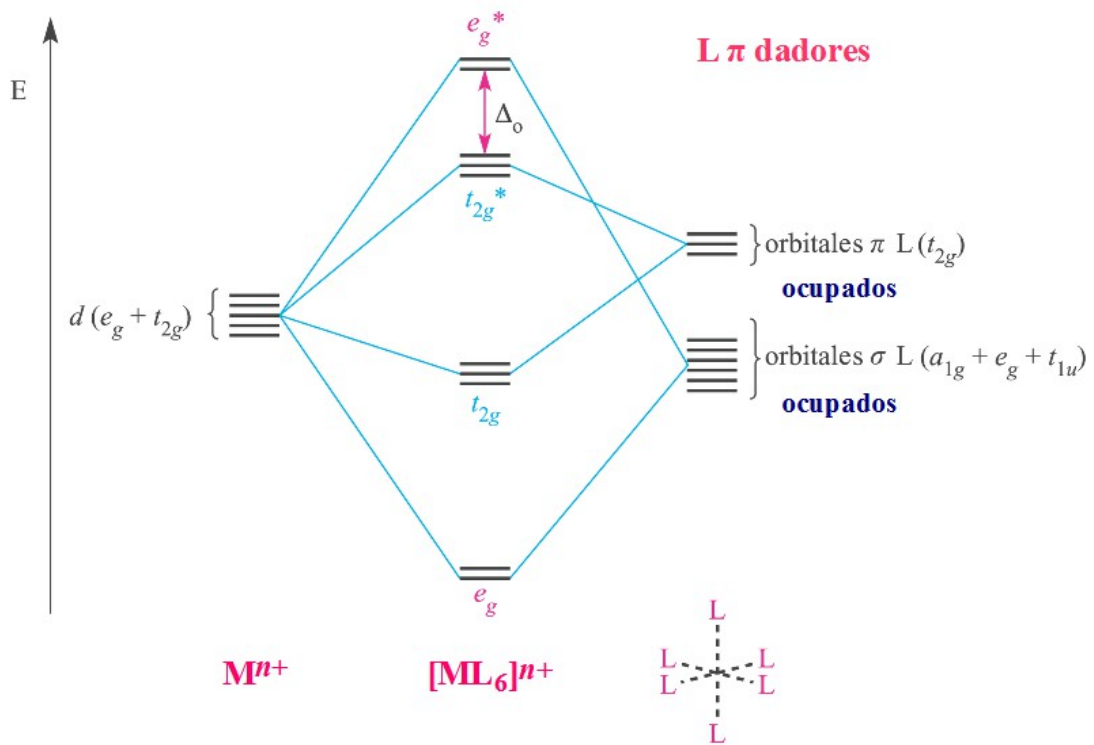


Si los **L** tienen electrones en sus orbitales p (ejemplo F^- o Cl^-): se forman OM π enlazantes que se ocupan con los electrones p del **L**. El impacto de esta interacción es relativamente modesta si se compara con la de los **L** aceptores π , pero es importante en la estructura electrónica de los **L** que son pobres aceptores π .

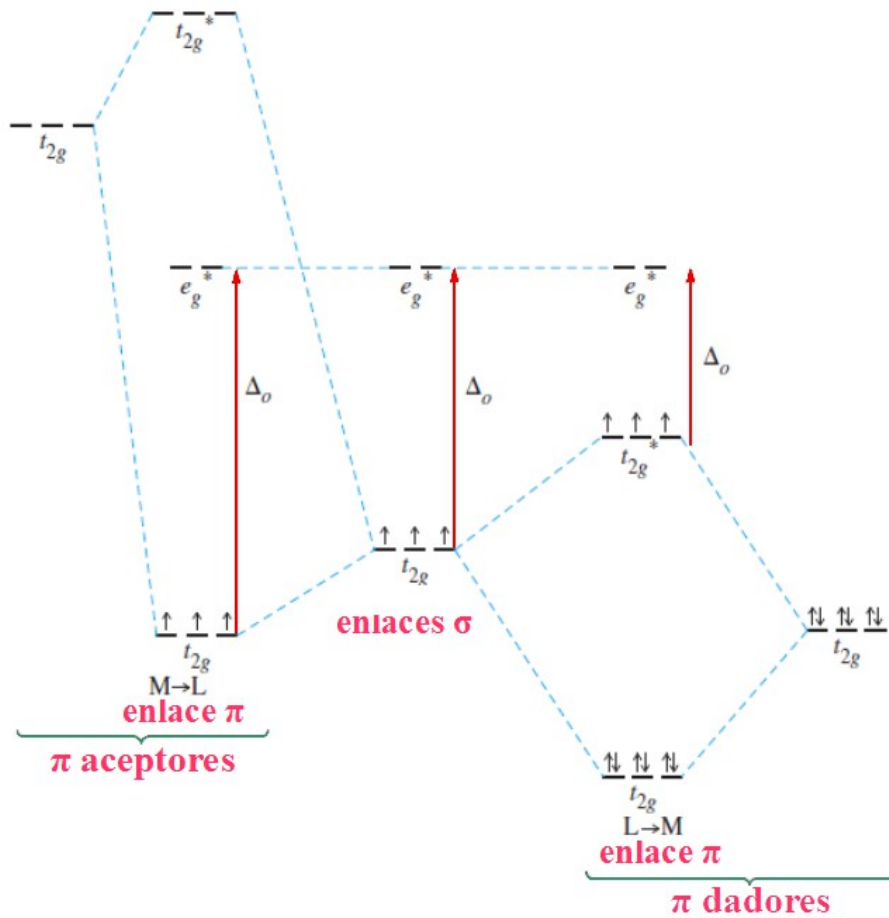
Los orbitales t_{2g} enlazantes (derivados de los orbitales llenos de los **L**) fortalecen débilmente el enlace **M-L**. Los niveles t_{2g}^* (con una alta contribución de los orbitales d del **M**) aumentan en energía y son antienlazantes. Los electrones d del **M** ocupan los orbitales t_{2g}^* de mayor energía, favoreciendo configuraciones de alto espín y Δ_0 **es menor**.

Se obtiene un **enlace π del ligando al metal (L \rightarrow M)**: electrones π de los **L** (**ligandos π dadores**) son donados al **M**. La disminución en energía de los orbitales enlazantes es parcialmente compensada por el aumento en la energía de los orbitales t_{2g}^* .

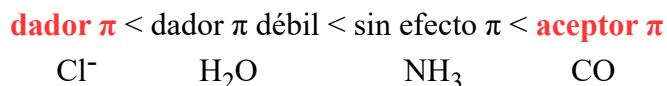
No proporciona información sobre la fuerza del enlace **M-L**, hay coincidencia con la posición de los **L** en la serie espectroquímica.



Efectos del enlace π en complejos como $[Cr(CN)_6]^{3-}$ y $[Cr(CF)_6]^{3-}$.



Serie espectroquímica (aumenta $\Delta_o \rightarrow$)



La ocupación de OM* es perjudicial para la formación de enlaces M-L. Los complejos octaédricos con **ligandos π aceptores** no están favorecidos para centros metálicos con configuraciones d^7 , d^8 , d^9 o d^{10} . Los compuestos organometálicos del bloque d y complejos relacionados de bajo estado de oxidación obedecen la **regla de 18 electrones**. Ejemplos Cr en $\text{Cr}(\text{CO})_6$, Fe en $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Desdoblamiento de orbitales

Los electrones donados por los **L** ocupan los 6 orbitales moleculares de enlace, los electrones del **M** ocupan los orbitales no enlazantes t_{2g} y los orbitales antienlazantes e_g . El desdoblamiento entre estos dos orbitales se denomina Δ_o . Los **L** cuyos orbitales interactúan fuertemente con los orbitales del **M** (Δ_o grande, bajo espín) se denominan: **ligandos de campo fuerte**. Los **L** cuyos orbitales presentan una interacción pequeña con los orbitales del **M** (Δ_o pequeño, alto espín) se denominan: **ligandos de campo débil**. Para iones d^0 a d^3 y d^8 a d^{10} sólo es posible una configuración electrónica, no hay diferencia en el espín neto para campos fuertes o débiles.

Cuando se aparean dos electrones en el mismo orbital se repelen con una energía coulombica Π_c por par de electrones. Cuando se intercambian dos electrones con la misma energía y el mismo espín se requiere una energía de intercambio mecánico-cuántica Π_e , es una energía negativa y a mayor número de intercambios menor la energía. La configuración electrónica de un complejo depende de la relación entre: Δ_o (altamente dependiente de los L y del M), Π_c y Π_e .

Desdoblamiento de orbitales (Δ_o), energías de apareamiento ($\Pi = \Pi_c + \Pi_e$) para iones acuosos

El agua es un **L** de campo débil, Δ_o es mayor para iones con la misma configuración y mayor carga, menores valores de Δ_o para iones d^5 . Energías en cm^{-1} .

| | ion | Δ_o | Π | ion | Δ_o | Π |
|----------|------------------|------------|-------|------------------|------------|-------|
| d^1 | | | | Ti^{3+} | 18800 | |
| d^2 | | | | V^{3+} | 18400 | |
| d^3 | V^{2+} | 12300 | | Cr^{3+} | 17400 | |
| d^4 | Cr^{2+} | 9250 | 23500 | Mn^{3+} | 15800 | 28000 |
| d^5 | Mn^{2+} | 7850 | 25500 | Fe^{3+} | 14000 | 30000 |
| d^6 | Fe^{2+} | 9350 | 17600 | Co^{3+} | 16750 | 21000 |
| d^7 | Co^{2+} | 8400 | 22500 | Ni^{3+} | | 27000 |
| d^8 | Ni^{2+} | 8600 | | | | |
| d^9 | Cu^{2+} | 7850 | | | | |
| d^{10} | Zn^{2+} | 0 | | | | |

- si $\Delta_o > \Pi$ la configuración de bajo espín es más estable

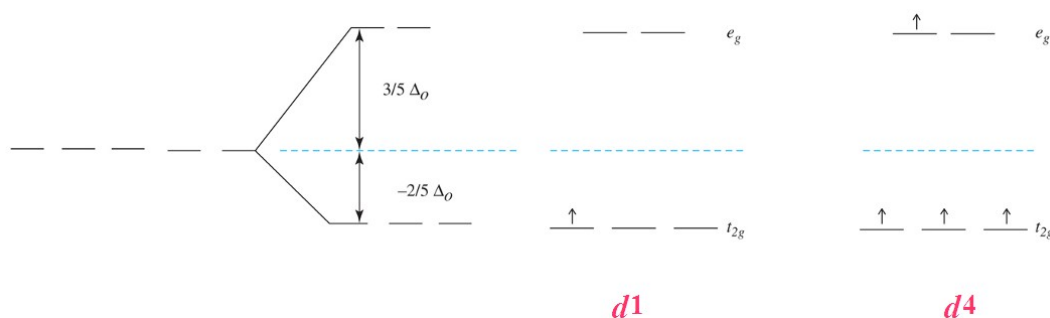
- si $\Delta_o < \Pi$ la configuración de alto espín es más estable

Sólo para el Co^{3+} $\Delta_o \approx \Pi$ y es el único acu complejo de bajo espín. Los **M** de la segunda y tercera serie de transición forman complejos de bajo espín más fácilmente que los **M** de la primera serie debido a los efectos: mayor solapamiento entre los orbitales $4d$ y $5d$ y los orbitales de los **L** y disminución de Π debido al mayor volumen disponible para los electrones en los orbitales $4d$ y $5d$.

Energía de estabilización del campo de los ligandos (ligand field stabilization energy, LFSE)

Diferencia entre la energía total de: un compuesto de coordinación con la configuración resultante del desdoblamiento de orbitales del campo de los ligandos y del mismo complejo con todos los orbitales d poblados igualmente.

LFSE representa la energía de estabilización de los electrones *d* en el ambiente **M-L**, es importante para predecir la configuración de un complejo e interpretar los espectros de los compuestos de coordinación.



$$\rightarrow \text{LFSE}(d^1) = 1(-2/5\Delta_o) + 0(3/5\Delta_o) = -2/5\Delta_o$$

$$\rightarrow \text{LFSE}(d^4) = 3(-2/5\Delta_o) + 1(3/5\Delta_o) = -3/5\Delta_o$$

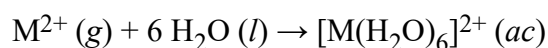
Compuesto de coordinación octaédrico con enlace σ de campo débil

| Nº electrones | t_{2g} | e_g | Δ_o | Π_c | Π_e |
|---------------|-------------------|-------|------------|----------|----------|
| 1 | ↑ | | -2/5 | | |
| 2 | ↑ ↑ | | -4/5 | | Π_e |
| 3 | ↑ ↑ ↑ | | -6/5 | | $3\Pi_e$ |
| 4 | ↑ ↑ ↑ ↑ | | -3/5 | | $3\Pi_e$ |
| 5 | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | | 0 | | $4\Pi_e$ |
| 6 | ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ | | -2/5 | Π_c | $4\Pi_e$ |
| 7 | ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ | | -4/5 | $2\Pi_c$ | $5\Pi_e$ |
| 8 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ | | -6/5 | $3\Pi_c$ | $7\Pi_e$ |
| 9 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ | | -3/5 | $4\Pi_c$ | $7\Pi_e$ |
| 10 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | | 0 | $5\Pi_c$ | $8\Pi_e$ |

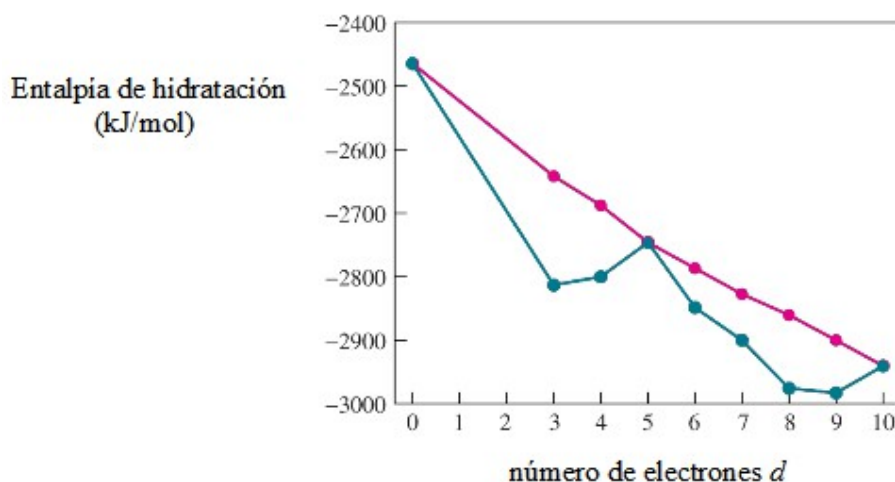
Compuesto de coordinación octaédrico con enlace σ de campo fuerte

| Nº electrones | t_{2g} | e_g | Δ_o | Π_c | Π_e | diferencia |
|---------------|-------------------|-------|------------|----------|----------|--------------------------------|
| 1 | ↑ | | -2/5 | | | 0 |
| 2 | ↑ ↑ | | -4/5 | | Π_e | 0 |
| 3 | ↑ ↑ ↑ | | -6/5 | | $3\Pi_e$ | 0 |
| 4 | ↑↓ ↑ ↑ | | -8/5 | Π_c | $3\Pi_e$ | $-\Delta_o + \Pi_c$ |
| 5 | ↑↓ ↑↓ ↑ | | -10/5 | $2\Pi_c$ | $4\Pi_e$ | $-2\Delta_o + 2\Pi_c$ |
| 6 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ | | -12/5 | $3\Pi_c$ | $6\Pi_e$ | $-2\Delta_o + 2\Pi_c + 2\Pi_e$ |
| 7 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ | | -9/5 | $3\Pi_c$ | $6\Pi_e$ | $-\Delta_o + \Pi_c + \Pi_e$ |
| 8 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ | | -6/5 | $3\Pi_c$ | $7\Pi_e$ | 0 |
| 9 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ | | -3/5 | $4\Pi_c$ | $7\Pi_e$ | 0 |
| 10 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | | 0 | $5\Pi_c$ | $8\Pi_e$ | 0 |

LFSE de utilidad para entender la entalpía de hidratación (ΔH) exotérmica de iones bivalentes de la primera serie de transición con número de coordinación 6:



Iones con simetría esférica deberían tener una ΔH que se vuelve continuamente más exotérmica (más negativa) a lo largo de la serie debido a: la disminución de los radios de los iones **M** y al aumento de la atracción electrostática de los **L**.



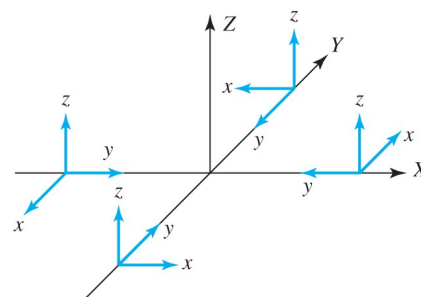
La **curva experimental** (en verde) se aproxima a la **esperada** (ΔH más negativa a menor radio de **M**) si se considera **LFSE** y con otras pequeñas correcciones: desdoblamiento espín-órbita = 0 a 16 kJ/mol, efecto de relajación debido a la contracción de la distancia M-L = 0 a 24 kJ/mol y la energía de repulsión interelectrónica que depende de las interacciones de intercambio entre electrones del mismo espín = 0 a -19 kJ/mol (para iones M^{2+}) y 0 a -156 kJ/mol (para iones M^{3+}).

Para complejos hexaacuo o hexafluoro de M^{3+} la energía de repulsión interelectrónica es mayor. El modelo de orbitales moleculares del enlace en complejos octaédricos da resultados similares a los obtenidos con la teoría del campo cristalino. La distinción entre los dos modelos aparece cuando los complejos **M-L** tienen **enlace π** . se distinguen dos tipos de **L**: **π dador** (cede electrones al **M** en una interacción en la que intervienen un orbital del **L** lleno y un orbital del **M** vacío, ej.: Cl^- , Br^- , I^-) y **π aceptor** (acepta electrones del **M** en una interacción en la que intervienen un orbital del **M** lleno y un orbital del **L** vacío, ej: CO , NO , CN^-).

Complejos plano cuadrado

Como $[Ni(CN)_4]^{2-}$ perteneciente al grupo puntual D_{4h} , si se considera que el eje y de cada **L** está dirigido hacia el **M** predomina el **enlace σ M-L**.

- los orbitales p_y de los **L** se usan en el **enlace σ**
- los orbitales p_x de los **L** se usan en el **enlace $\pi \parallel$**
- los orbitales p_z de los **L** se usan en el **enlace $\pi \perp$**



Representaciones de **L**

$$\Gamma_{p_y} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

$$\Gamma_{p_x} = A_{1g} + B_{2g} + E_u$$

$$\Gamma_{p_z} = A_{2u} + B_{2u} + E_g$$

orbitales de **M** adecuados para el

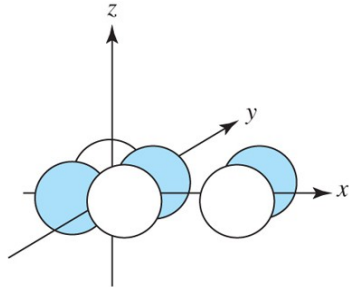
$$\text{enlace } \sigma = s, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, (p_x, p_y)$$

$$\text{enlace } \pi \parallel = d_{xy}, (p_x, p_y)$$

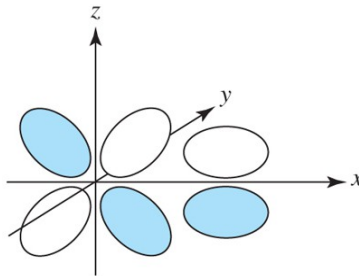
$$\text{enlace } \pi \perp = p_z, (d_{xz}, d_{yz})$$

Los orbitales **M** que pueden formar **enlace σ** (orientados en los ejes x e y): $4p_x$, $4p_y$ y $3d_{x^2-y^2}$, y con menor contribución: $3d_{z^2}$ y $4s$. En una simetría D_{4h} los orbitales d se desdoblán en tres representaciones: a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} , e_g (las dos últimas no tienen una simetría apropiada para interactuar con los **L** y son no-enlazantes).

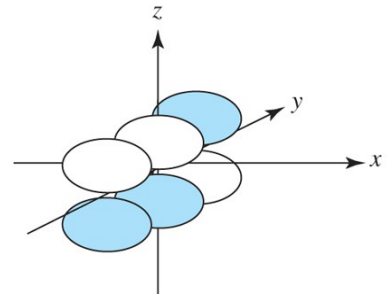
Enlace π



orbital d_{xy} de **M**
orbital p_x de **L**

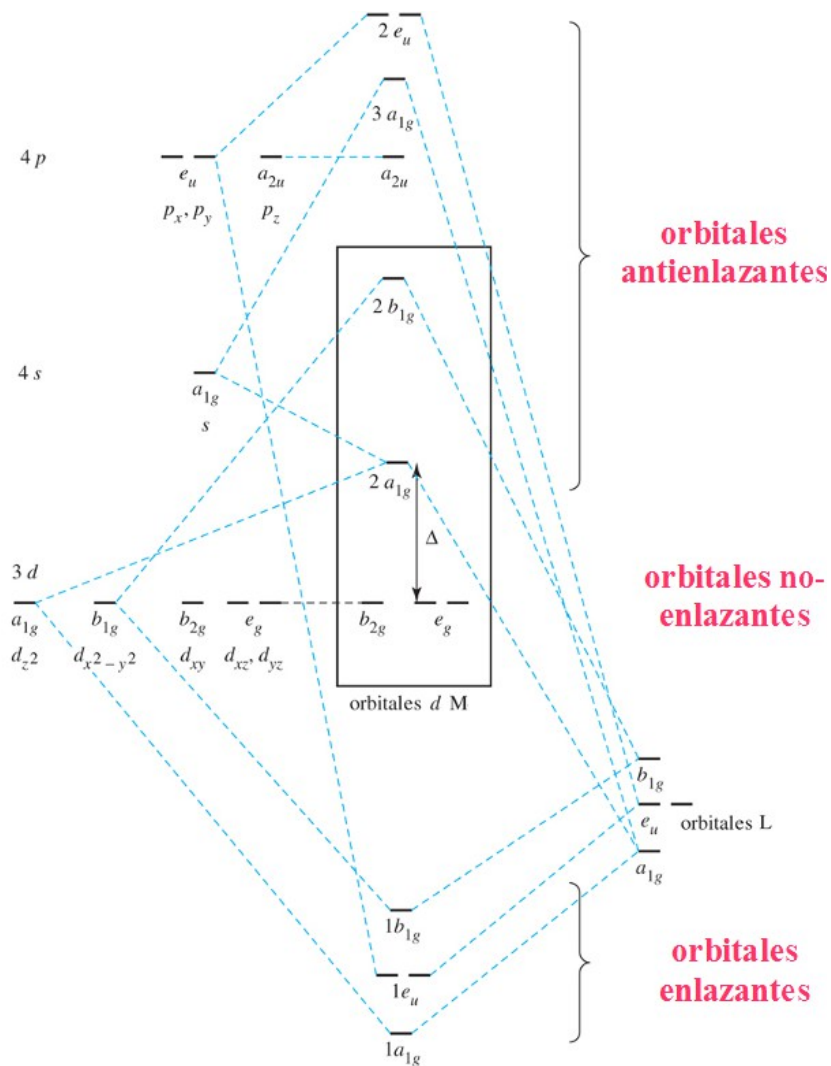


orbital d_{xz} de **M**
orbital p_z de **L**



orbital d_{yz} de **M**
orbital p_y de **L**

Diagrama de energía para un complejo plano cuadrado con orbitales σ únicamente



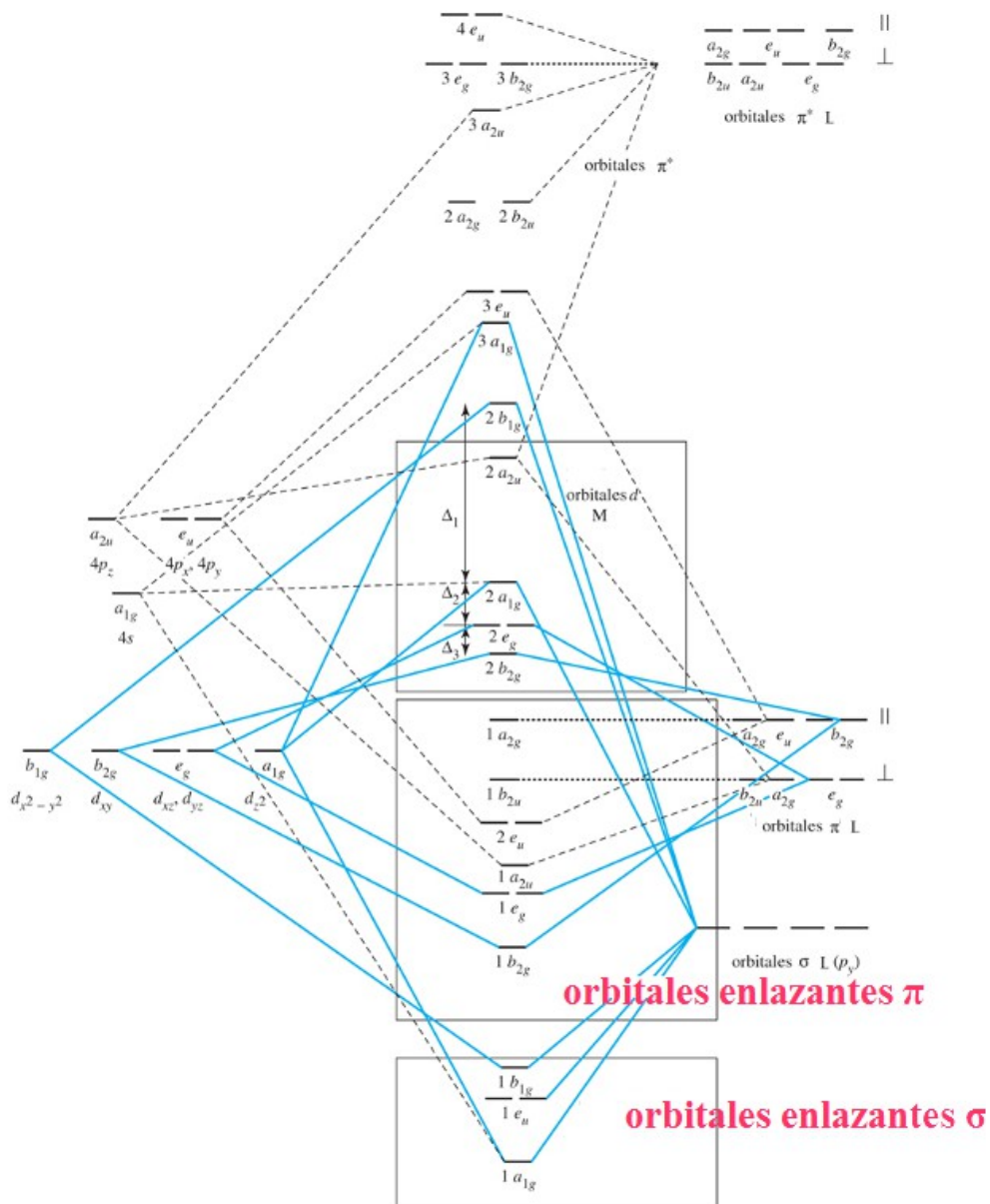
Orbitales σ y π

El grupo de orbitales de menor energía corresponde a orbitales σ enlazantes y son ocupados por ocho electrones del ligando donador σ . A continuación se ocupan los 8 orbitales dadores π y por último un grupo de orbitales con alta contribución del metal. Se observan por lo tanto tres diferencias de energía entre orbitales:

- Δ_1 relacionado con Δ_0
- Δ_2
- Δ_3

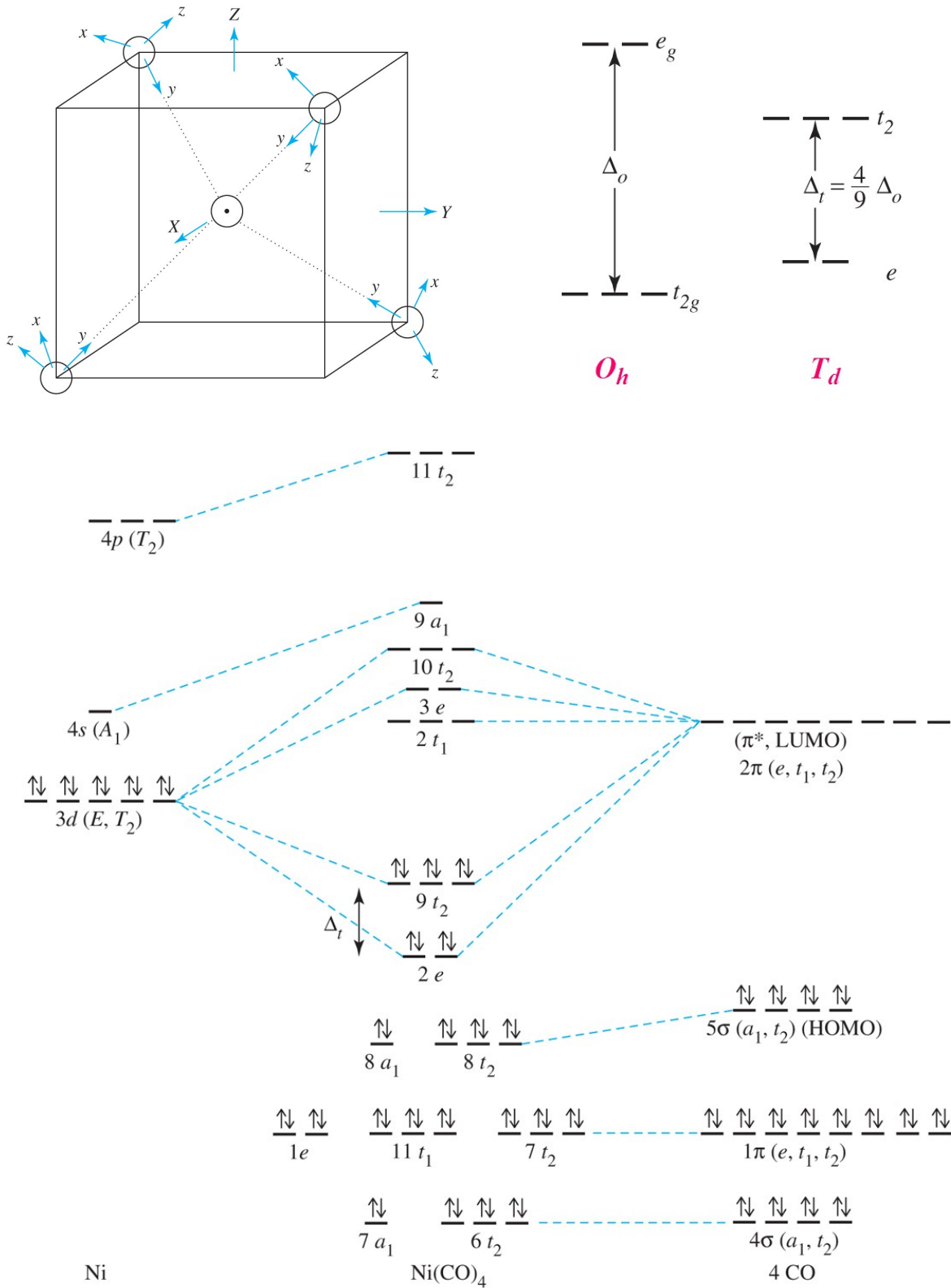
En general:

- $\Delta_1 > \Pi$
- $\Delta_1 \gg \Delta_2$ y Δ_3



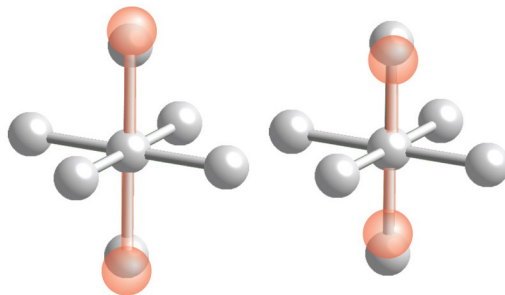
Complejos tetraédricos

Como $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ perteneciente al grupo puntual T_d . Se obtiene el diagrama de un complejo octaédrico invertido: Δ_t es menor que Δ_o .



Efecto de Jahn-Teller

Cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado es inestable y se distorsionará para formar un sistema de simetría más baja y mejor energía.



Complejos octaédricos d^9 y d^4 de alto espín suelen estar distorsionados.

