

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

Tratamiento de enlace en compuestos de coordinación:

- | | | |
|--------|---|--|
| Tema 4 | { | a) Teoría de enlace de valencia (TEV) |
| | | b) Teoría del campo cristalino (TCC) |
| | | c) Teoría del campo del ligando (TCL) |
| Tema 5 | { | d) Teoría de orbitales moleculares (TOM) |

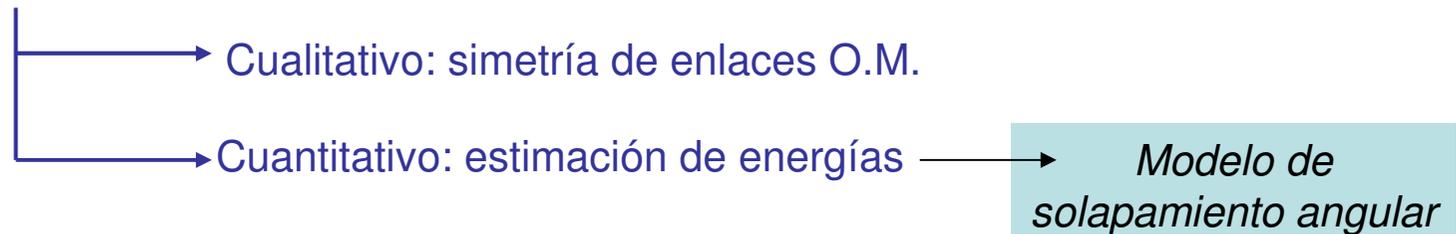
Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.- Teoría de orbitales moleculares

-Considera la formación de enlace como una interacción covalente, por formación de enlaces moleculares

La teoría de orbitales moleculares supone que el enlace entre el ion central y los ligandos es esencialmente covalente, producido por el solapamiento de los ligandos s , p y d del ion central y los orbitales de grupo de los ligandos de la simetría adecuada.

Tratamiento y estudio

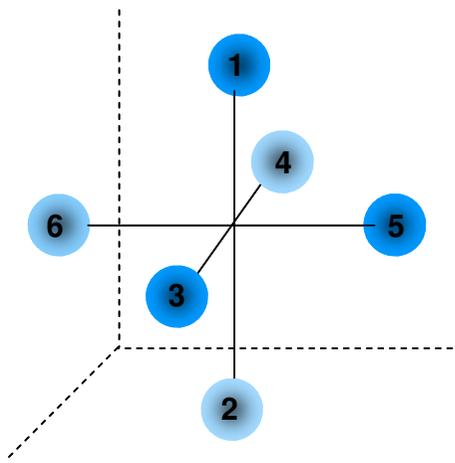


Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

a) Formación de enlaces σ :

-Determinación de la representación reducible correspondiente a las combinaciones de orbitales σ de los ligandos.



	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$	$6S_4$
1	1	0	1	0	1	0	0	0	1	0
2	1	0	1	0	1	0	0	0	1	0
3	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
4	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
5	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
6	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0

-Esta representación, se descompone en:

$$\Gamma = a_{1g} + t_{1u} + e_g$$

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

a) Formación de enlaces σ :

-La simetría de los orbitales del metal es:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		z^2 $x^2 - y^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(T_x, T_y, T_z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

-Esta representación, se descompone en:

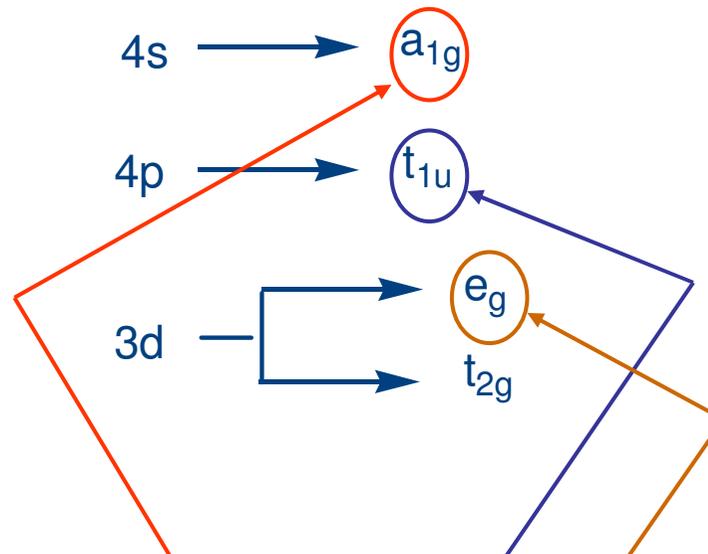
$$\Gamma = a_{1g} + t_{1u} + e_g$$

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

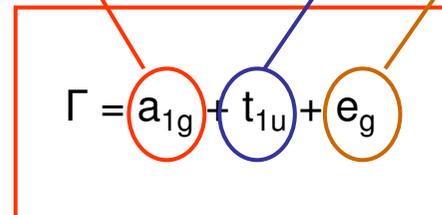
1.1.- Complejos Octaédricos

a) Formación de enlaces σ :

-La simetría de los orbitales del metal es:



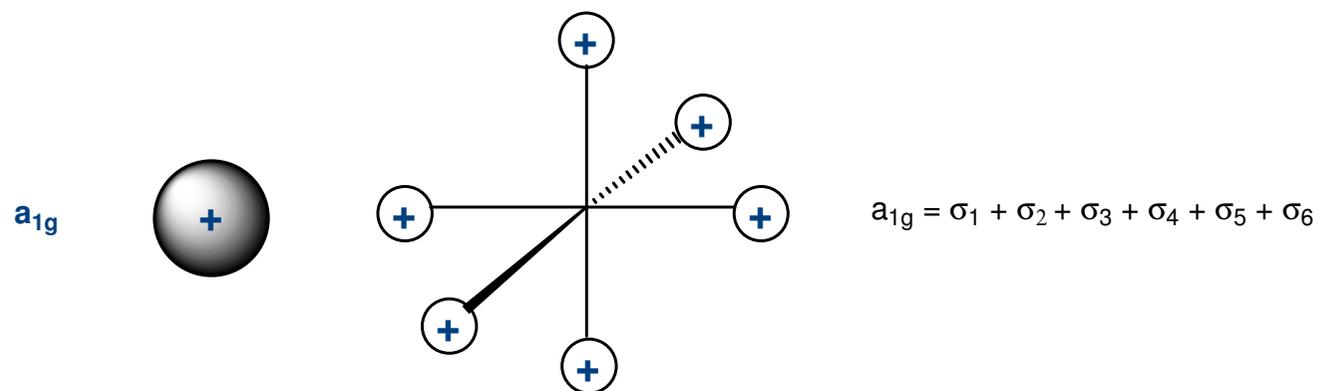
-Esta representación, se descompone en:



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

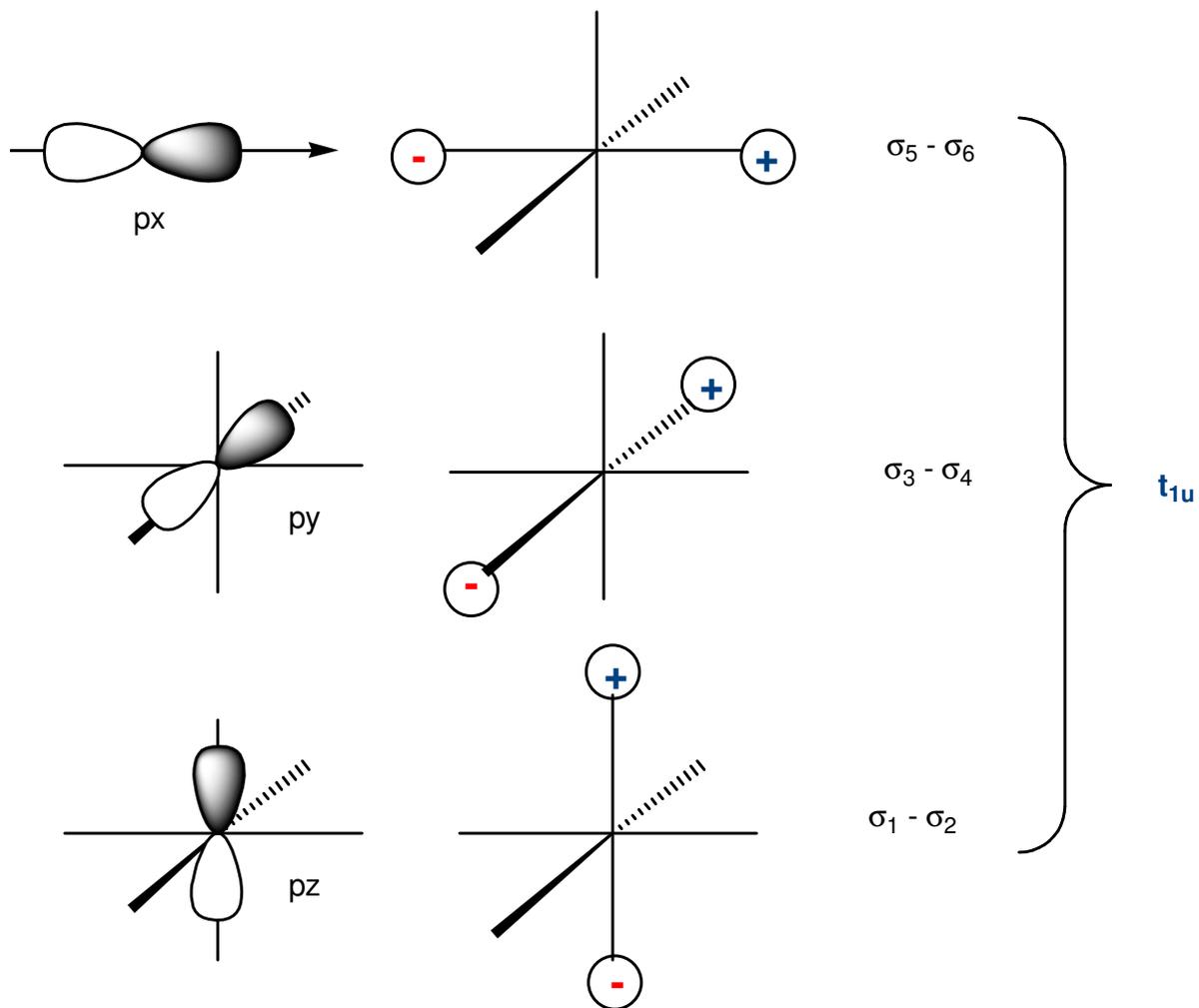
a) Formación de enlaces σ :



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

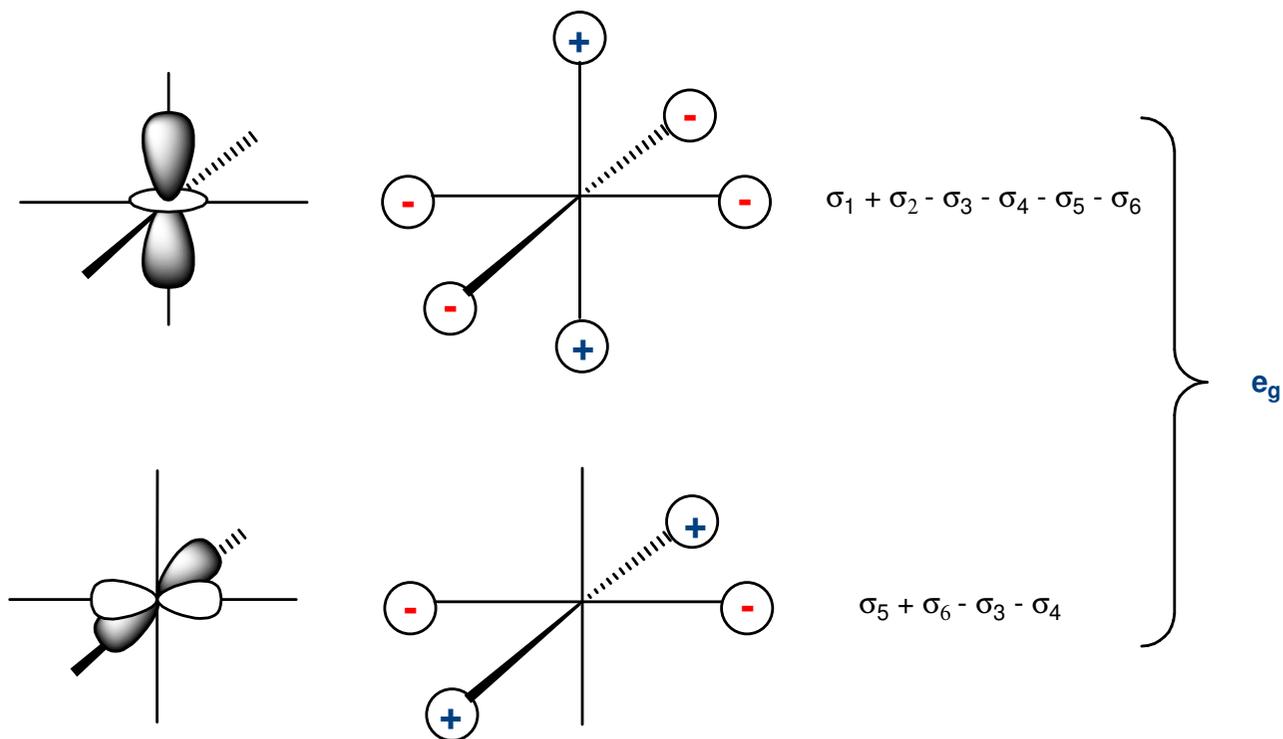
a) Formación de enlaces σ :



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

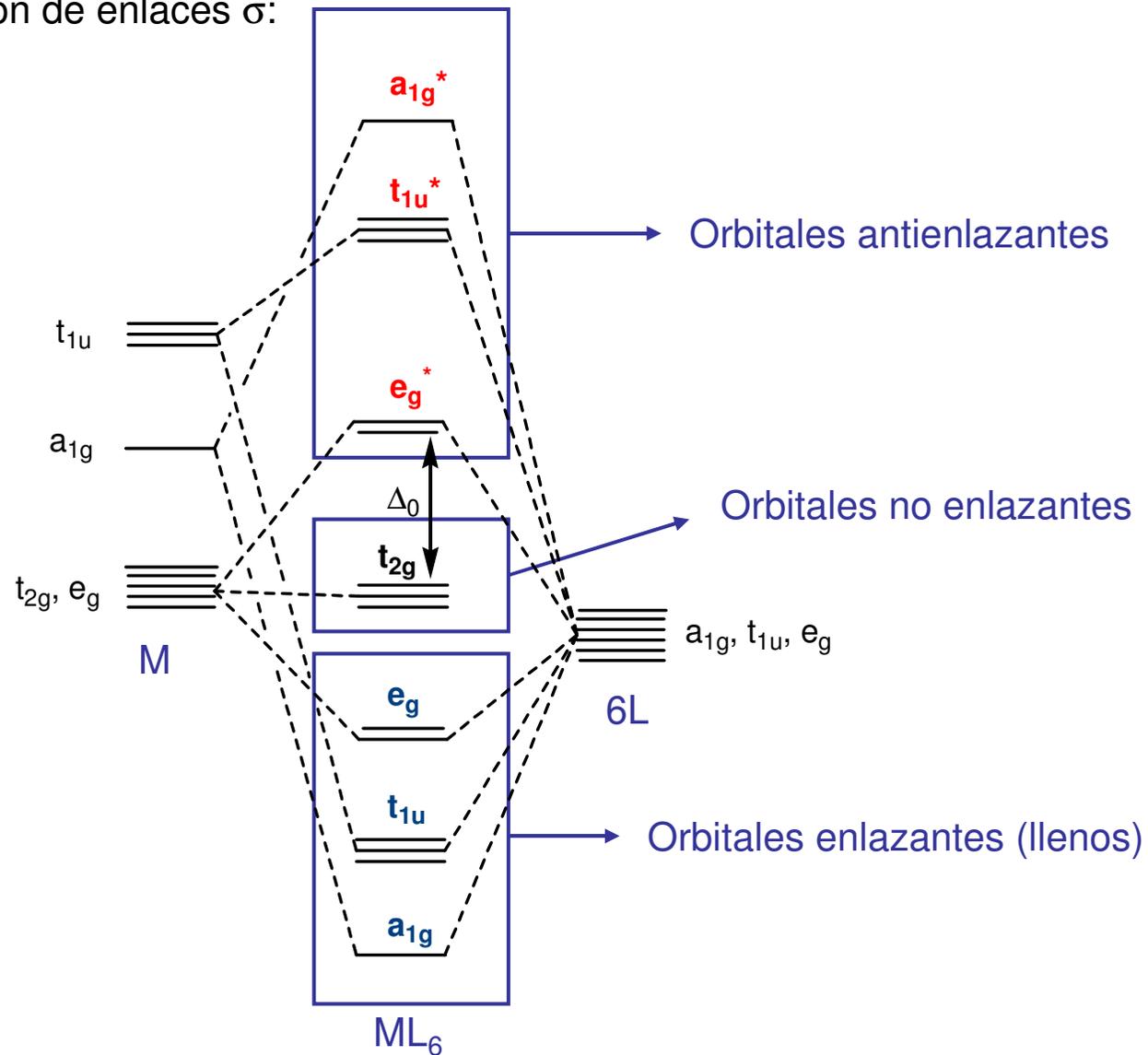
a) Formación de enlaces σ :



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

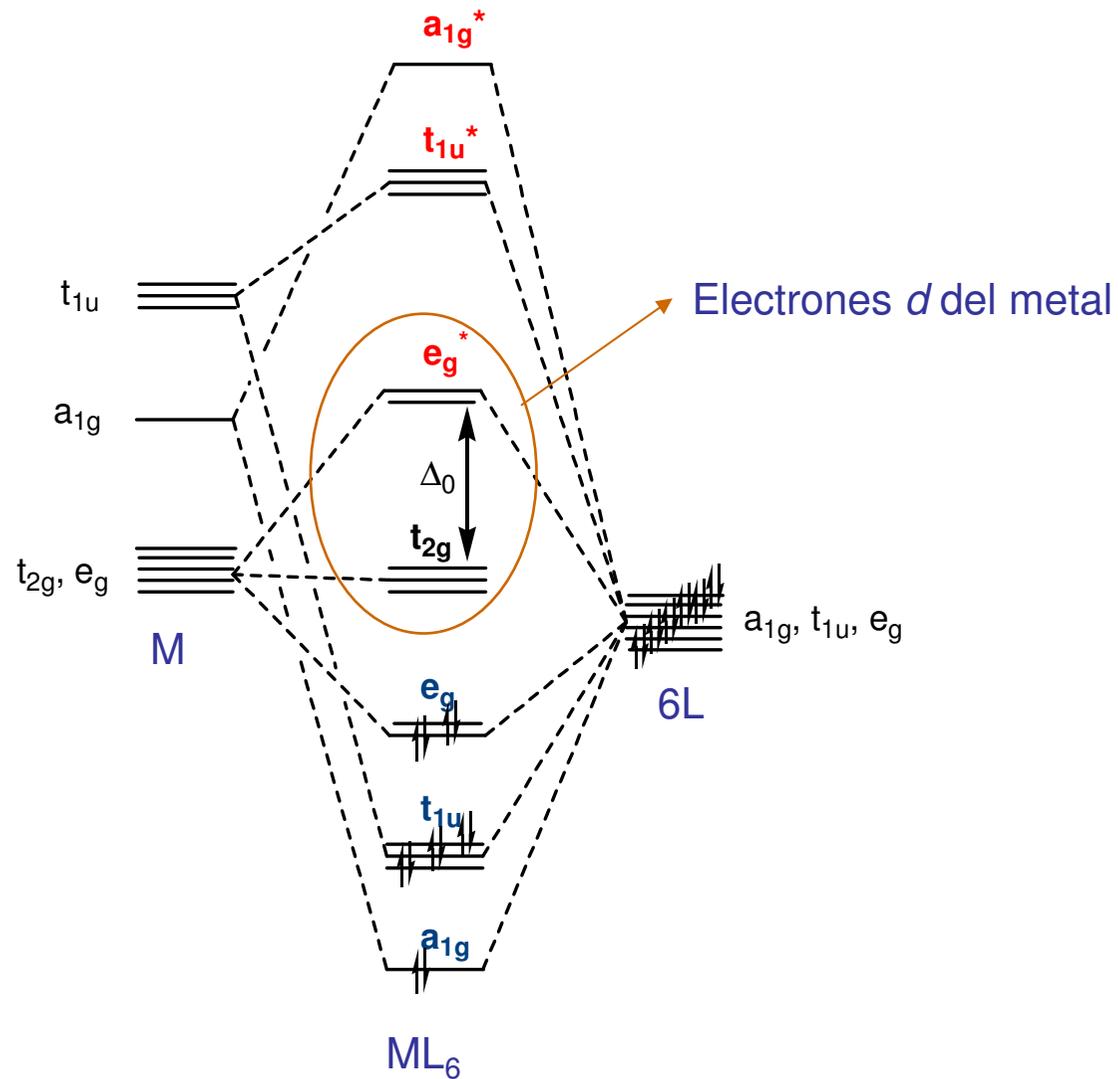
a) Formación de enlaces σ :



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

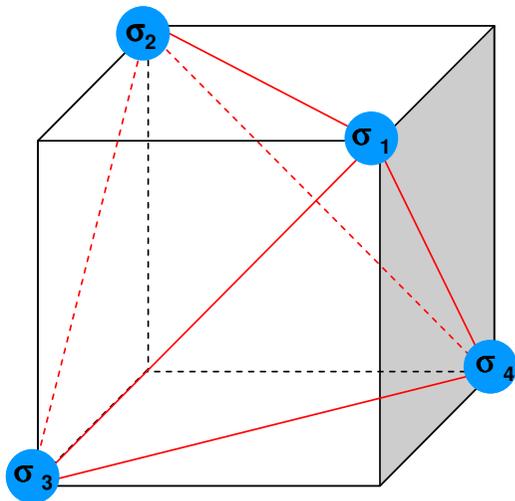
a) Formación de enlaces σ :



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Tetraédricos

a) Formación de enlaces σ :



	E	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3C_2$
A	1	1	1	0	0
B	1	0	1	0	0
C	1	0	0	0	0
D	1	0	0	0	0
	4	1	2	0	0

-Esta representación, se descompone en:

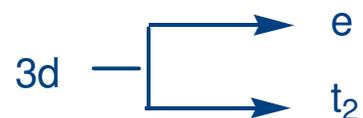
$$\Gamma = a_1 + t_2$$

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Tetraédricos

a) Formación de enlaces σ :

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

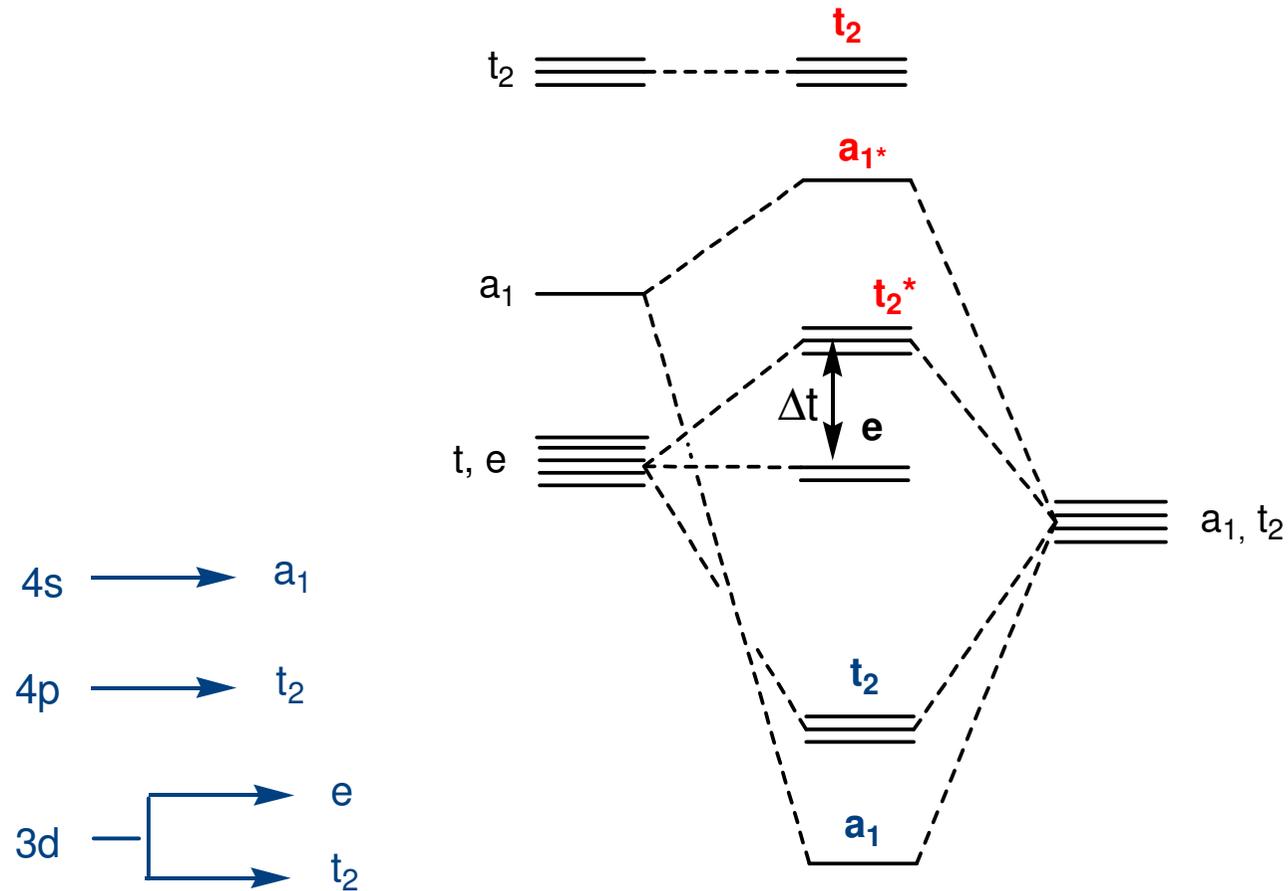


$$\Gamma = a_1 + t_2$$

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Tetraédricos

a) Formación de enlaces σ :

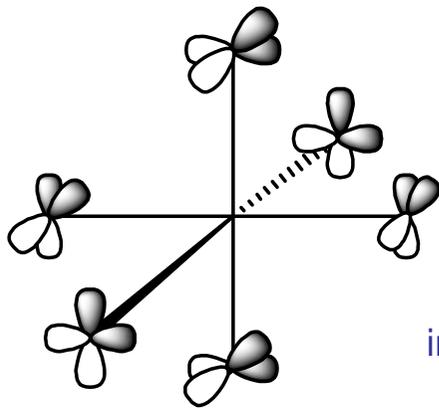


Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

b) Formación de enlaces π :

- La construcción de O.M. debe tener en cuenta la contribución π .
- La contribución π suele ser más débil que la σ .
- Podemos suponer interacción con los orbitales p del ligando.



Simetría de orbitales del ligando:

$$\Gamma = t_{2g} + t_{1u} + t_{2u} + t_{1g}$$

Únicos que pueden interactuar con el metal

No hay orbitales de simetría adecuada en el metal

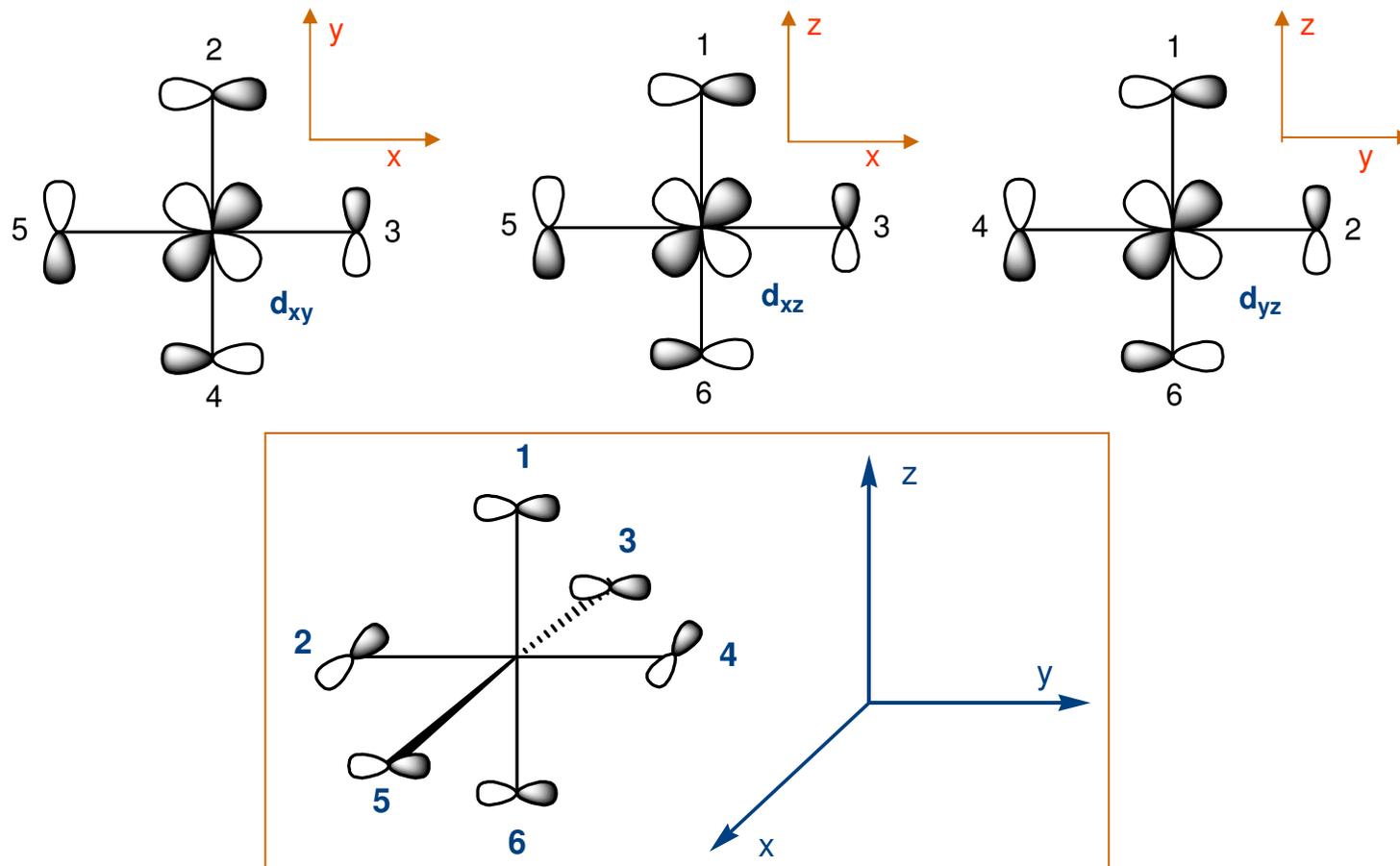
Ya han sido utilizados por el metal

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

b) Formación de enlaces π :

-Orbitales t_{2g} , interacción con el metal:

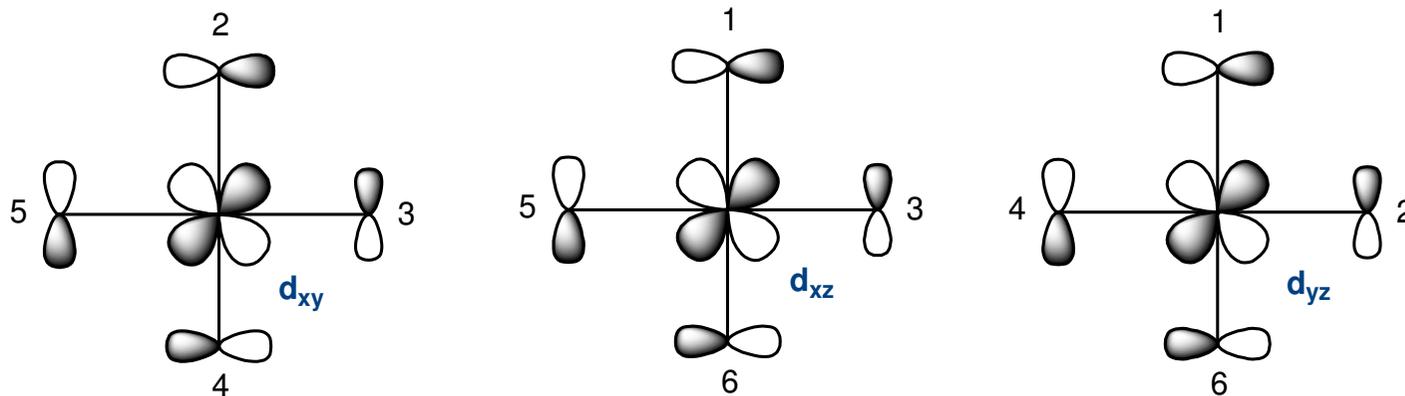


Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

b) Formación de enlaces π :

-Orbitales t_{2g} , interacción con el metal:



-La naturaleza de la interacción π depende de los ligandos:

-Ligandos con orbitales π llenos \longrightarrow π -básicos

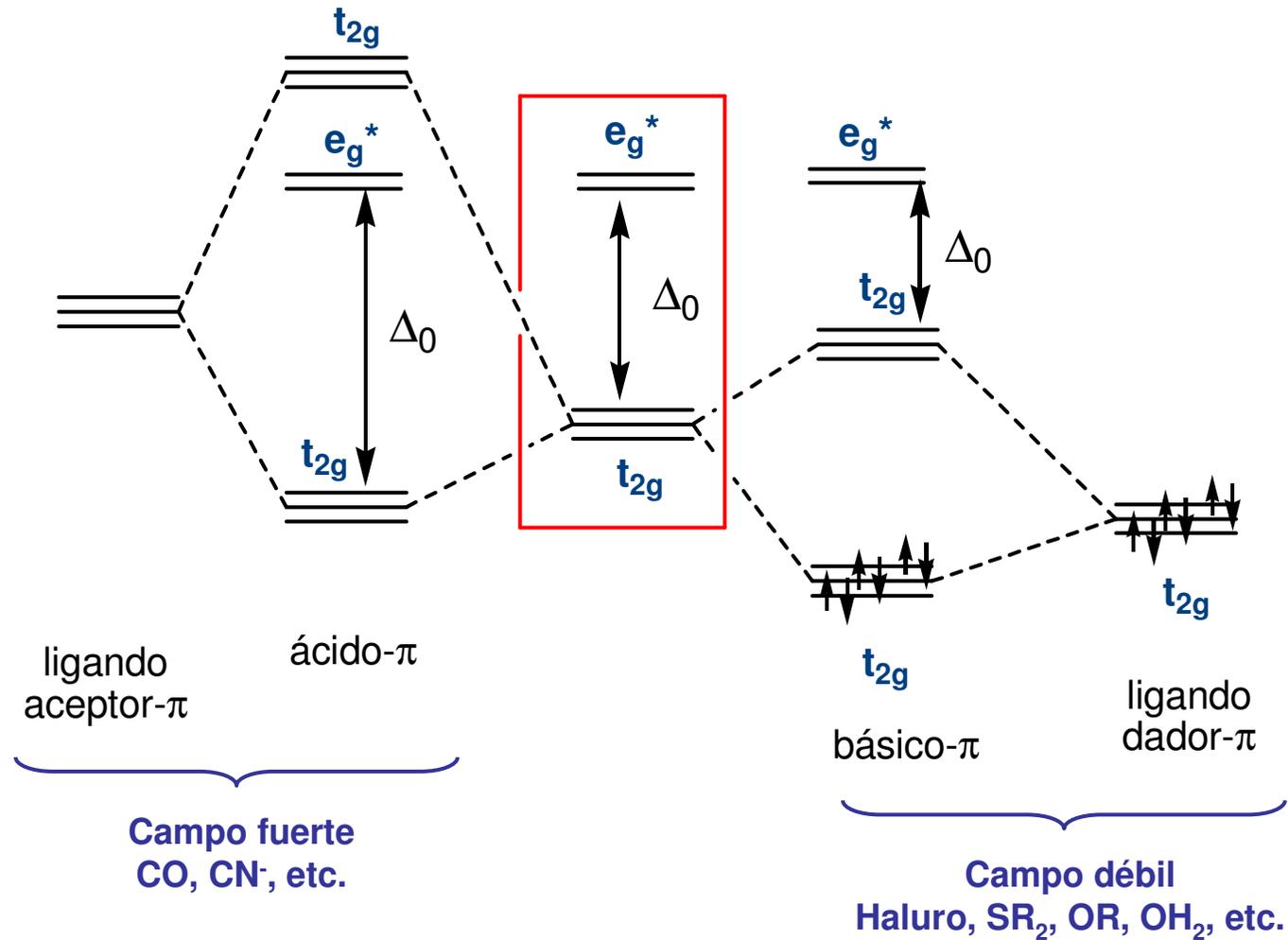
-Ligandos con orbitales π vacíos \longrightarrow π -ácidos

\searrow
retrodonación

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.1.- Complejos Octaédricos

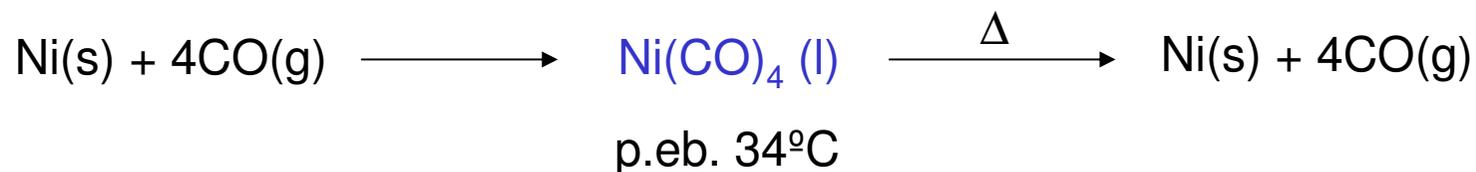
b) Formación de enlaces π :



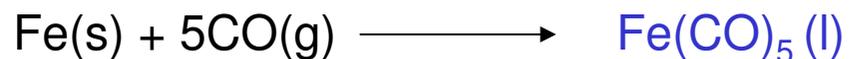
Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.2.- El enlace con ligandos carbonilos

1^{er} Carbonilo: Ludwig Mond (1888):



2^o Carbonilo: Mond y Berthelot



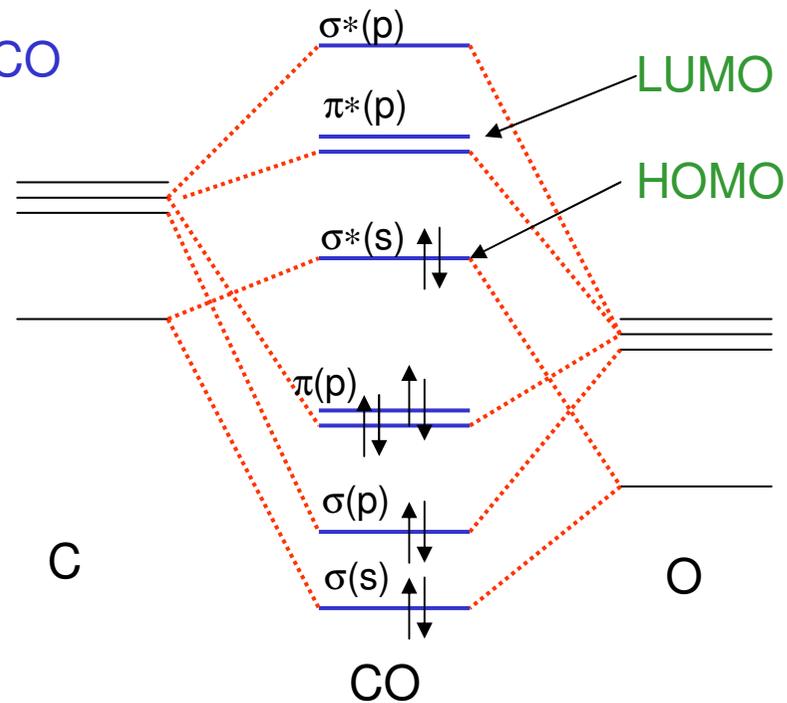
Siendo un dador- σ muy pobre ¿cómo puede el carbonilo formar enlaces fuertes con metales?

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.2.- El enlace con ligandos carbonilos

El CO es una base débil que forma enlaces muy fuertes con metales en bajo estado de oxidación

Diagrama de OM del CO



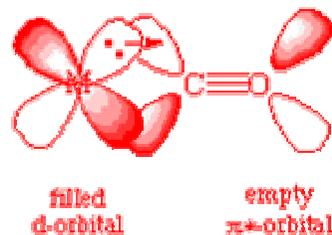
Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.2.- El enlace con ligandos carbonilos

σ bond:



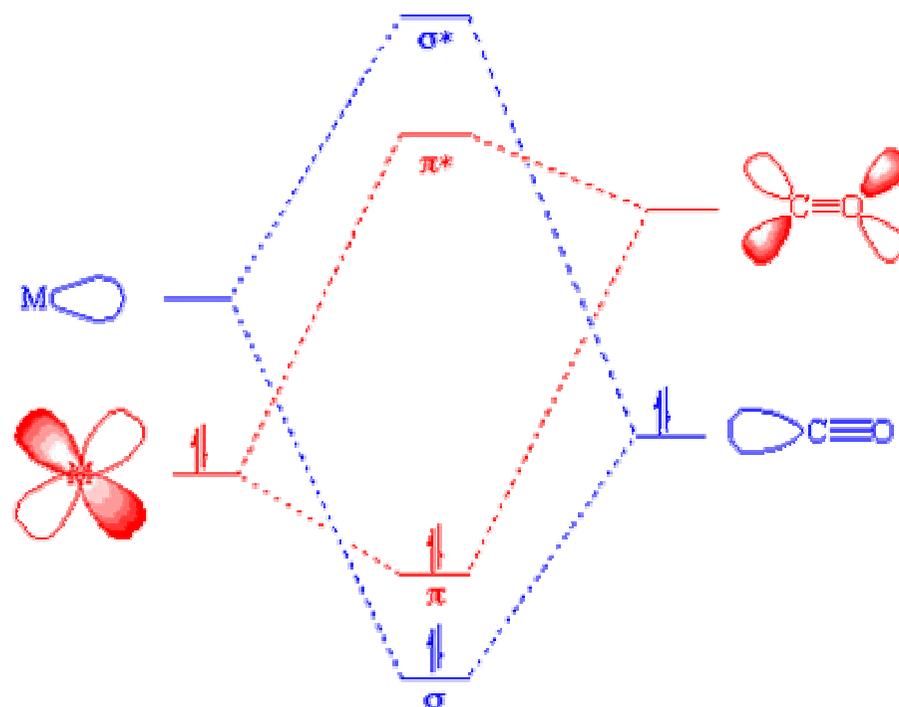
π backbond:



L_nM

$L_nM(CO)$

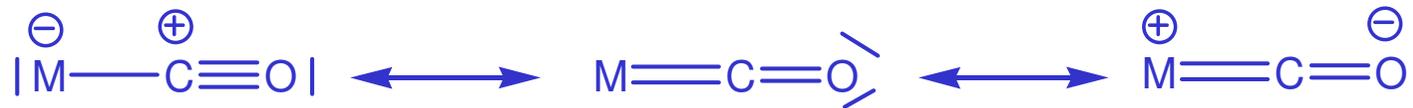
CO



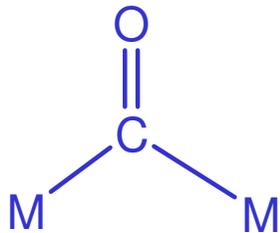
Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

1.2.- El enlace con ligandos carbonilos

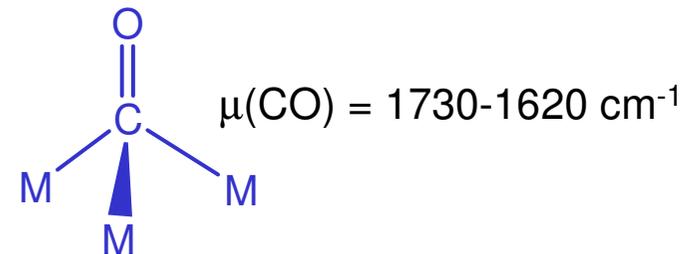
Estructuras resonantes:



Tipos de carbonilos:



$$\mu(\text{CO}) = 1850-1750 \text{ cm}^{-1}$$

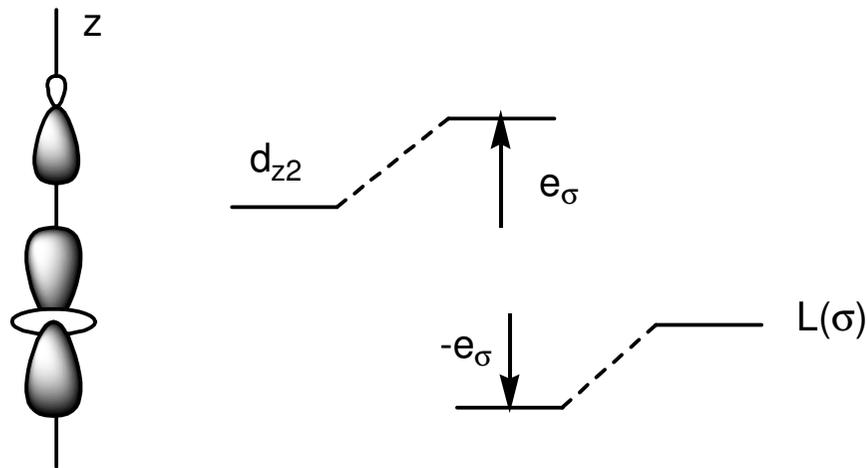


Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

- Es una simplificación de la teoría de orbitales moleculares
- Permite calcular de forma muy sencilla las energías de los O.M.

-Supongamos un orbital de L orientado en el eje z:



e_σ indica el desplazamiento energético provocado por una interacción σ

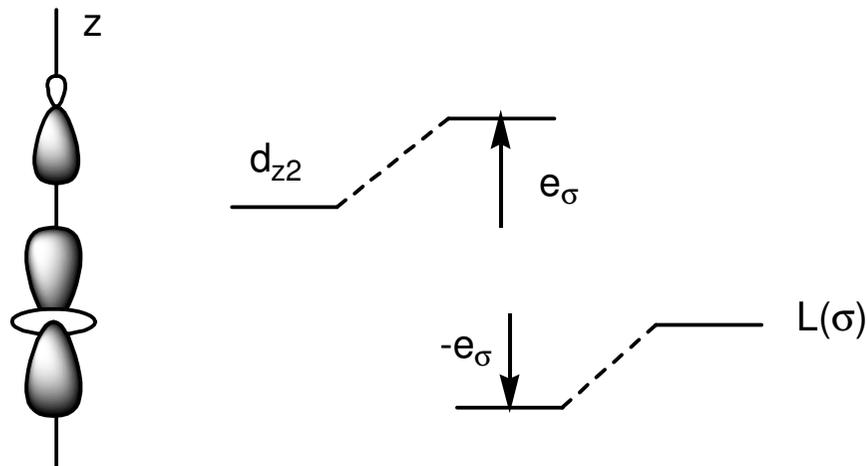
↳ depende el metal y del ligando

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

-Si modificamos el ángulo de interacción entre el orbital del ligando y el del metal, disminuirá el valor de e_σ .

→ Variación angular de la posición del ligando



e_σ indica el desplazamiento energético provocado por una interacción σ

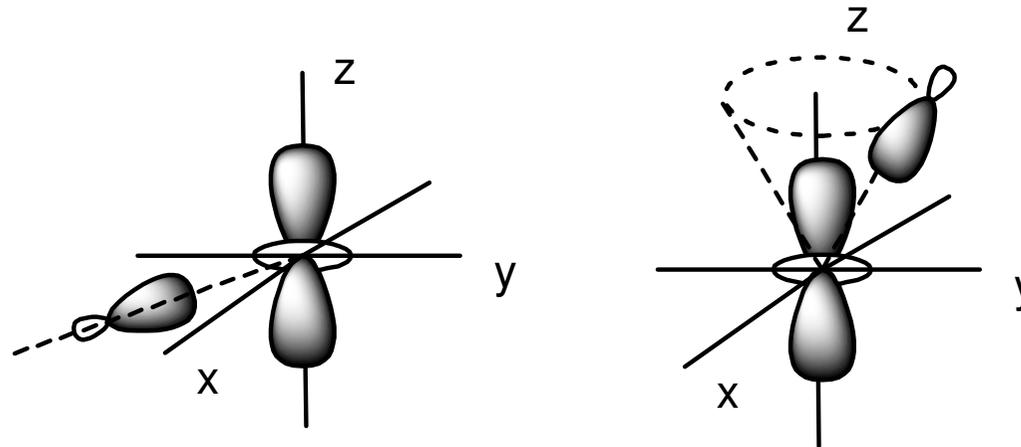
→ depende el metal y del ligando

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

-Si modificamos el ángulo de interacción entre el orbital del ligando y el del metal, disminuirá el valor de e_{σ} .

→ Variación angular de la posición del ligando



La interacción con la zona nodal provoca solapamiento nulo

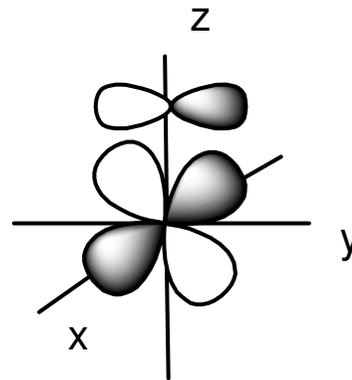
Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

- El modelo supone valores de interacciones para posiciones tabuladas fijas de ligandos.
- Cada ligando tiene un orbital σ y dos π . \longrightarrow Se definen unidades e_σ y e_π



define e_σ



define e_π

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

TABLA 3-4
FACTORES DE PROPORCIONALIDAD ANGULAR PARA e_σ Y e_π CUANDO CADA LIGANDO TIENE 1 ORBITAL σ Y 2 ORBITALES π

Posiciones de los ligandos:

OA del metal

Posición del ligando:		z^2	$x^2 - y^2$	xz	yz	xy
1	σ	1	0	0	0	0
	π	0	0	1	1	0
2	σ	1/4	3/4	0	0	0
	π	0	0	1	0	1
3	σ	1/4	3/4	0	0	0
	π	0	0	0	1	1
4	σ	1/4	3/4	0	0	0
	π	0	0	1	0	1
5	σ	1/4	3/4	0	0	0
	π	0	0	0	1	1
6	σ	1	0	0	0	0
	π	0	0	1	1	0
<hr/>						
7	σ	1/4	3/16	0	0	9/16
	π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
8	σ	1/4	3/16	0	0	9/16
	π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
<hr/>						
9	σ	0	0	1/3	1/3	1/3
	π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
10	σ	0	0	1/3	1/3	1/3
	π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
11	σ	0	0	1/3	1/3	1/3
	π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
12	σ	0	0	1/3	1/3	1/3
	π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9

Estructura	Átomos
lineal	1, 6
trigonal plana	2, 7, 8
cuadrada plana	2-5
tetraedro	9-12
bipirámide trigonal	1, 2, 6, 7, 8
pirámide cuadrada	1-5
octaedro	1-6

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

-Para determinar las energías de los orbitales d hay que sumar los coeficientes para cada ligando en su entorno.

-Hay que tener en cuenta:

a) normalmente $e_{\sigma} > e_{\pi}$

b) e_{π} puede ser >0 (dadores- π) ó <0 (aceptores- π)

Para un compuesto octaédrico

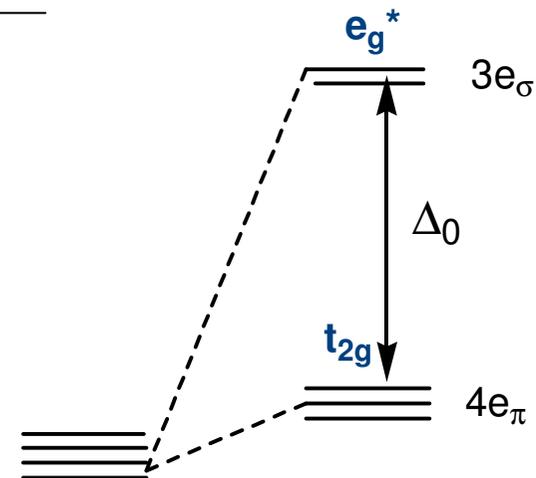
$$E(d_{z^2}) = (1 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1)e_{\sigma} + 0 e_{\pi} = 3 e_{\sigma}$$

$$E(d_{x^2-y^2}) = (3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4)e_{\sigma} + 0 e_{\pi} = 3 e_{\sigma}$$

$$E(d_{xy}) = (0)e_{\sigma} + (1 + 1 + 1 + 1)e_{\pi} = 4 e_{\pi}$$

$$E(d_{xz}) = (0)e_{\sigma} + (1 + 1 + 1 + 1)e_{\pi} = 4 e_{\pi}$$

$$E(d_{yz}) = (0)e_{\sigma} + (1 + 1 + 1 + 1)e_{\pi} = 4 e_{\pi}$$



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

-Para determinar las energías de los orbitales d hay que sumar los coeficientes para cada ligando en su entorno.

-Hay que tener en cuenta:

a) normalmente $e_{\sigma} > e_{\pi}$

b) e_{π} puede ser >0 (dadores- π) ó <0 (aceptores- π)

Para un compuesto Cuadrado-plano

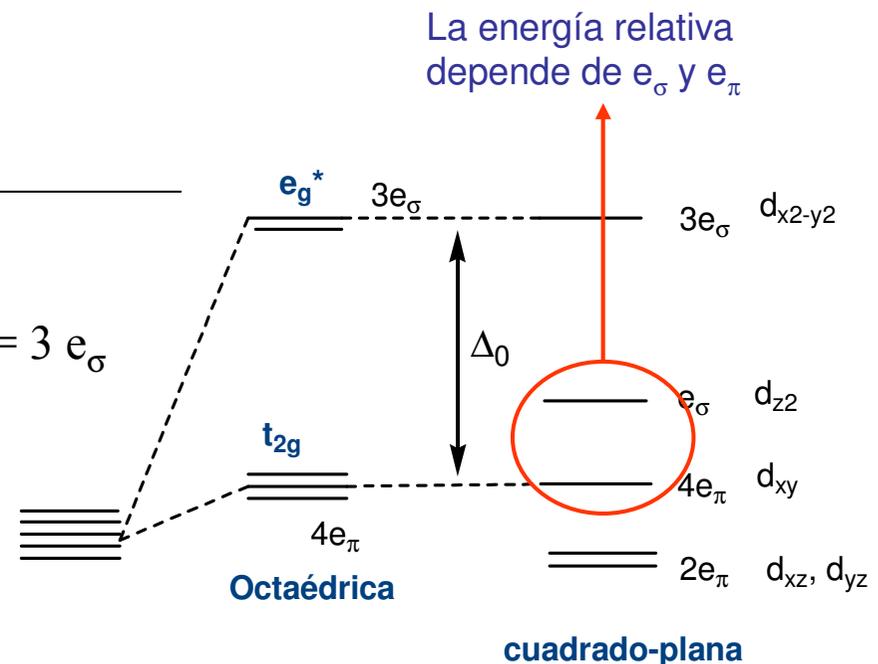
$$E(d_{z^2}) = (1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4)e_{\sigma} + 0 e_{\pi} = 1 e_{\sigma}$$

$$E(d_{x^2-y^2}) = (3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4)e_{\sigma} + 0 e_{\pi} = 3 e_{\sigma}$$

$$E(d_{xy}) = (0)e_{\sigma} + (1 + 1 + 1 + 1)e_{\pi} = 4 e_{\pi}$$

$$E(d_{xz}) = (0)e_{\sigma} + (1 + 1)e_{\pi} = 2 e_{\pi}$$

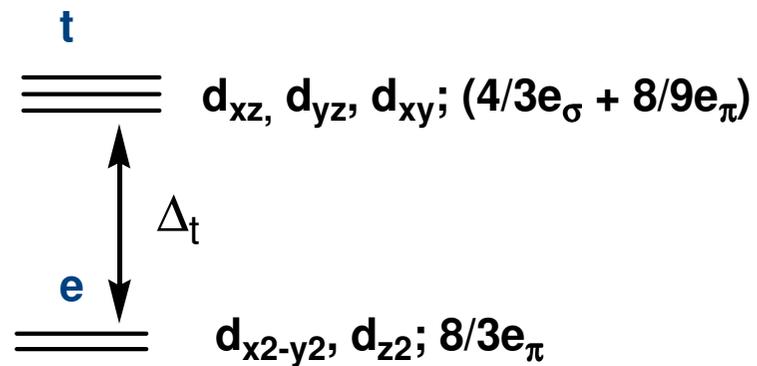
$$E(d_{yz}) = (0)e_{\sigma} + (1 + 1)e_{\pi} = 2 e_{\pi}$$



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.- El modelo de solapamiento angular

Para un compuesto Tetraédrico



$$\Delta_{\tau} = 4/3e_{\sigma} + 8/9e_{\pi} - 8/3e_{\pi} = 4/3e_{\sigma} - 16/9e_{\pi} = 4/9(3e_{\sigma} - 4e_{\pi})$$

$$\Delta_{\tau} = 4/9\Delta_o$$

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

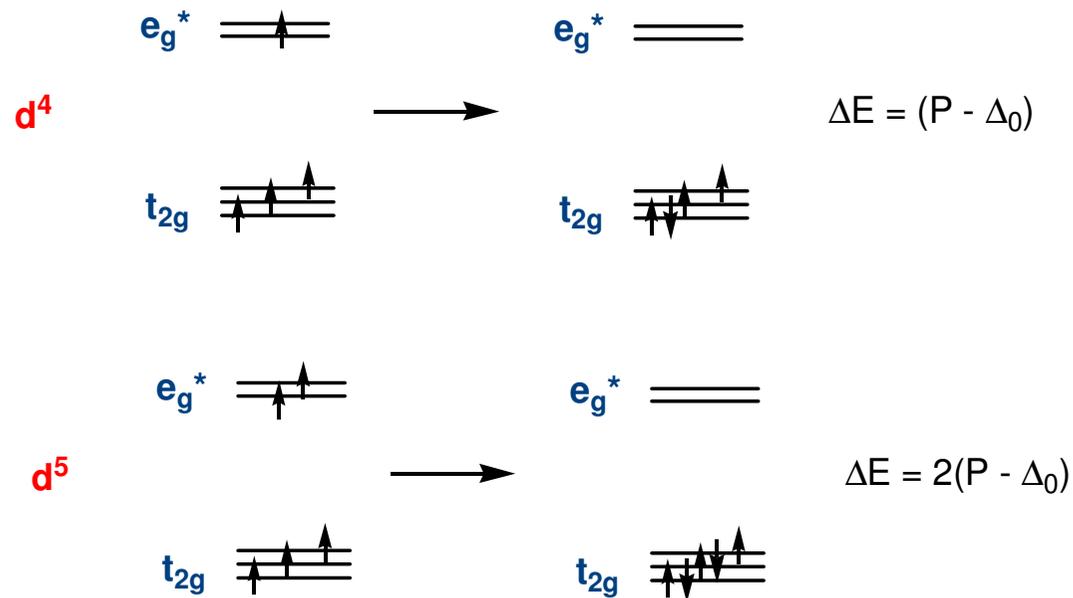
2.- El modelo de solapamiento angular

-Predicción situaciones de espín-bajo/espín-alto



Los compuestos T_d serán de espín-alto

-Compuestos O_h : dependerá de las diferencias energéticas entre P y Δ_0 .

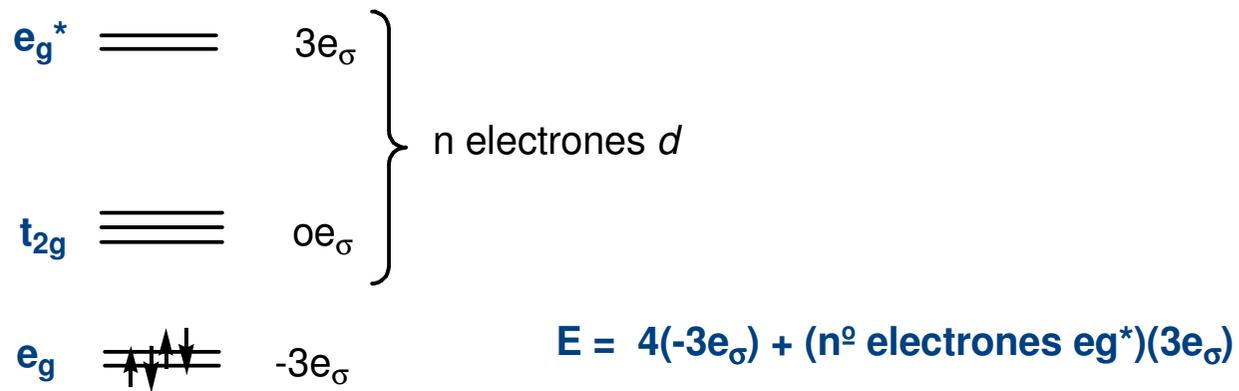


Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

-Debemos considerar el balance energético producido por ocupación de orbitales enlazantes y antienlazantes.

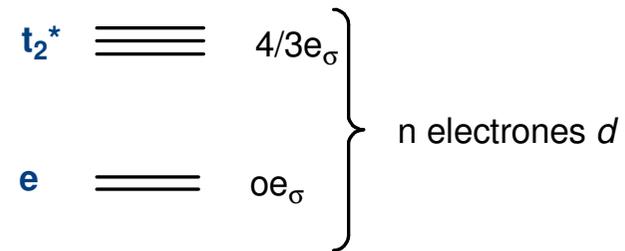
-En un entorno O_h , todos los O.M. enlazantes están llenos



Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

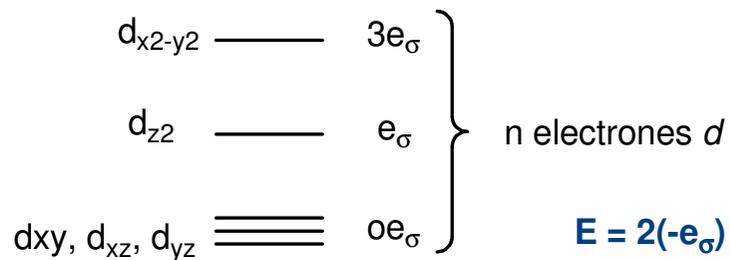
2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

tetraédrico



$$E = 6(-4/3e_\sigma) + (n^\circ \text{ electrones } t_2^*)(4/3e_\sigma)$$

cuadrado plano



$$E = 2(-e_\sigma) + 2(-3e_\sigma) + (n^\circ e_{d_{z^2}})e_\sigma + (n^\circ e_{d_{x^2-y^2}})(3e_\sigma)$$

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

-Si sólo consideramos efectos electrónicos, los compuestos O_h serán los favorecidos:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Energía de estabilización } O_h = 12e_{\sigma} \\ \text{Energía estabilización } T_d \text{ y } D_{4h} = 8e_{\sigma} \end{array} \right\} \text{Depende del nivel de ocupación } d^n$$

-La preferencia entre compuestos T_d y D_{4h} depende de los efectos de antienlace

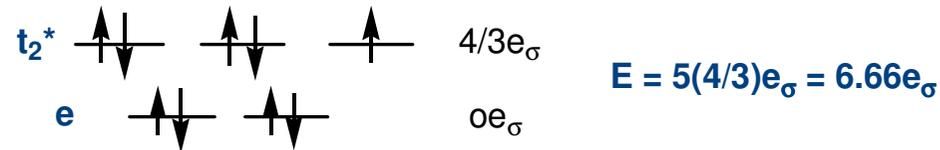
-Los compuestos T_d siempre tienen preferencia por factores estéricos

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

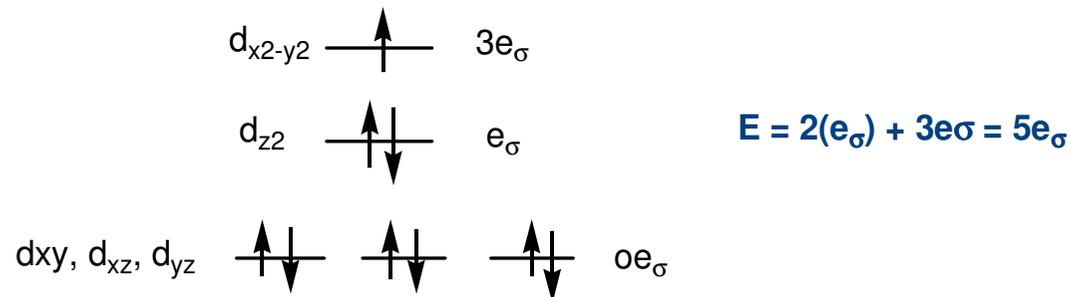
2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

Configuración d^9 :

tetraédrico



cuadrado plano



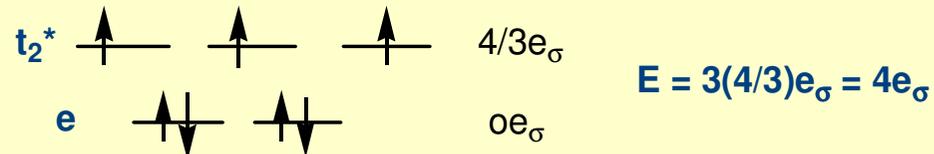
- La preferencia entre compuestos T_d y D_{4h} depende de los efectos de antienlace
- Los compuestos T_d siempre tienen preferencia por factores estéricos

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

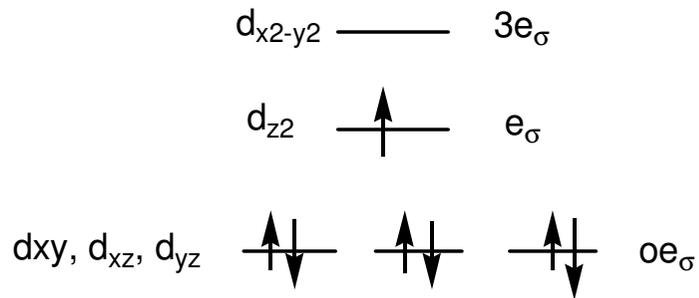
Configuración d^7 :

tetraédrico

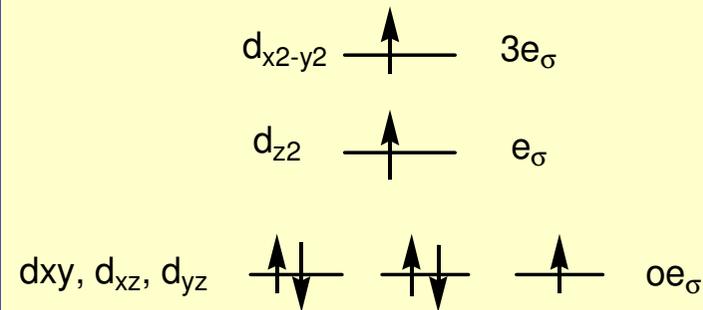


Campo débil,
favorecido T_d

cuadrado plano



$E = e_\sigma$
spin-bajo



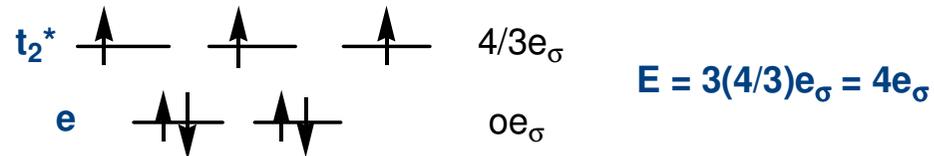
$E = e_\sigma + 3e_\sigma = 4e_\sigma$
spin-alto

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

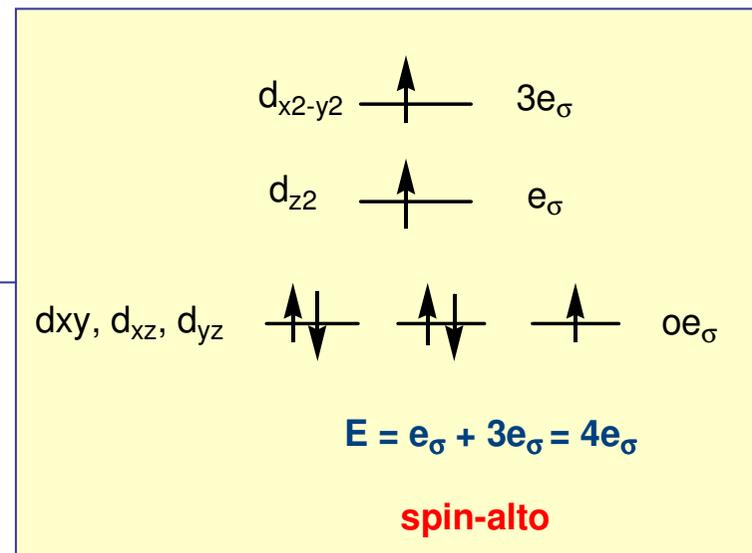
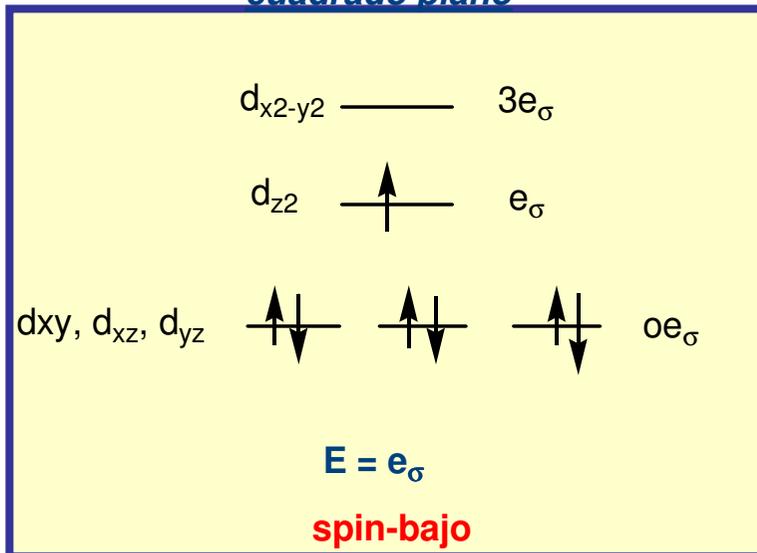
2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

Configuración d^7 :

tetraédrico



cuadrado plano



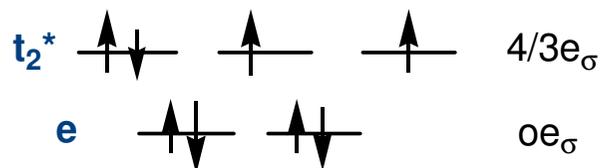
**Campo fuerte,
favorecido D_{4h} s.b**

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

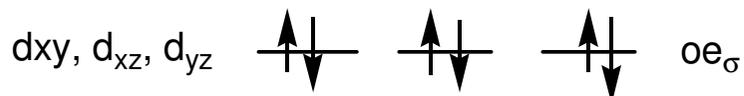
Configuración d^8 : $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, ¿es Td o D_{4h} ?

tetraédrico



$$E = 4\left(\frac{4}{3}\right)e_\sigma = 5.33e_\sigma$$

cuadrado plano



$$E = 2e_\sigma$$

Máxima estabilización D_{4h}

D_{4h} estará favorecido para ligandos de campo fuerte
Todos los metales de la 2ª y 3ª series serán D_{4h}

Tema 5: El enlace en los compuestos de Coordinación (II)

2.1.- Preferencias estructurales de los compuestos

-Energías de antienlace para compuestos tetracoordinados en función de d^n

d^n	$E_p (T_d)$	$E_p (D_{4h})$	
		(espín bajo)	(espín alto)
d^1	0	0	0
d^2	0	0	0
d^3	$4/3 \sigma$	0	0
d^4	$8/3 \sigma$	σ	σ
d^5	4σ	σ	4σ
d^6	4σ	σ	4σ
d^7	4σ	σ	4σ
d^8	$16/3 \sigma$	2σ	4σ
d^9	$20/3 \sigma$	5σ	5σ
d^{10}	8σ	8σ	8σ

Preferidos electrónicamente con ligandos de campo fuerte

Siempre serán T_d

Química Inorgánica. Purcell & Kotz. Ed. Reverté (1979) Barcelona

máxima preferencia electrónica D_{4h}

Cuestión: Dibuja los diagramas de preferencias estructurales para cada configuración d^n , comparando: a) geometrías D_{4h}/T_d , y b) O_h/T_d