

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

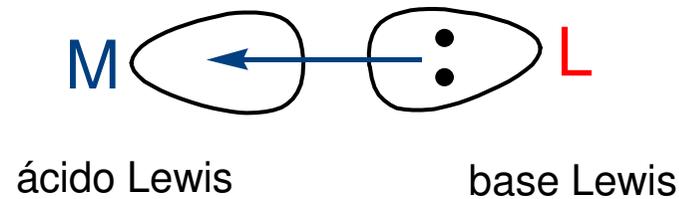
Tratamiento de enlace en compuestos de coordinación:

- 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 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1.- Teoría de enlace de valencia (TEV)

- Desarrollada por Pauling en 1930
- Justifica las propiedades de algunos compuestos de coordinación (magnetismo, geometría)
- Se basa en la formación de enlaces a través de orbitales híbridos en el metal, dirigidos hacia los ligandos.



<i>C.N.</i>	<i>Geometria</i>	<i>Hibridos</i>
4	tetrahedral	sp^3
4	square planar	dsp^2
5	trigonal bipyramidal	dsp^3 o sp^3d
6	octahedral	d^2sp^3 or sp^3d^2

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

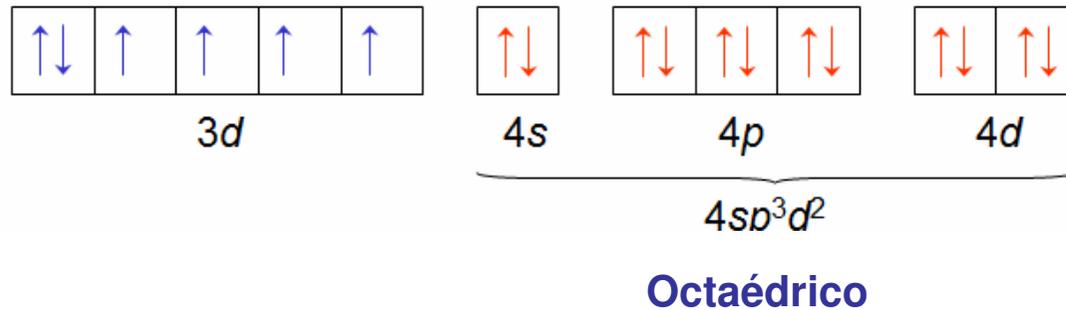
1.- Teoría de enlace de valencia (TEV)

Ejemplo: ¿Por qué $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es paramagnético mientras que $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es diamagnético?

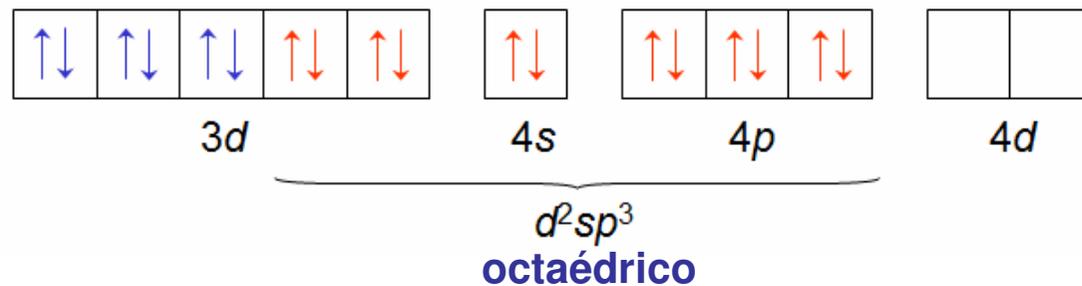
Co [Ar] $3d^7 4s^2$

Co^{3+} [Ar] $3d^6$

Para $[\text{CoF}_6]^{3-}$, paramagnético:



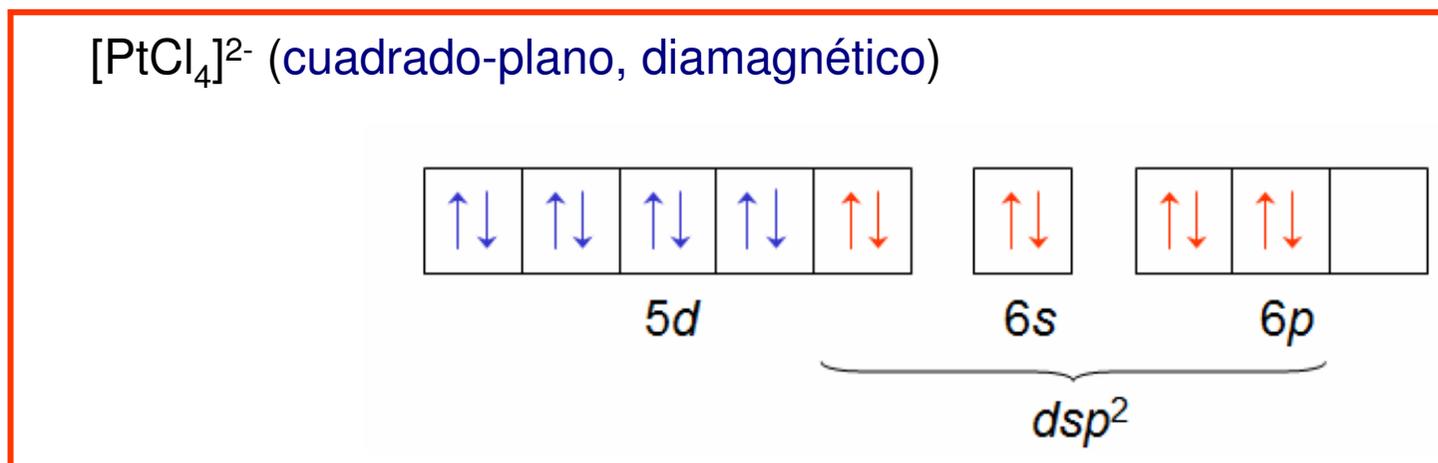
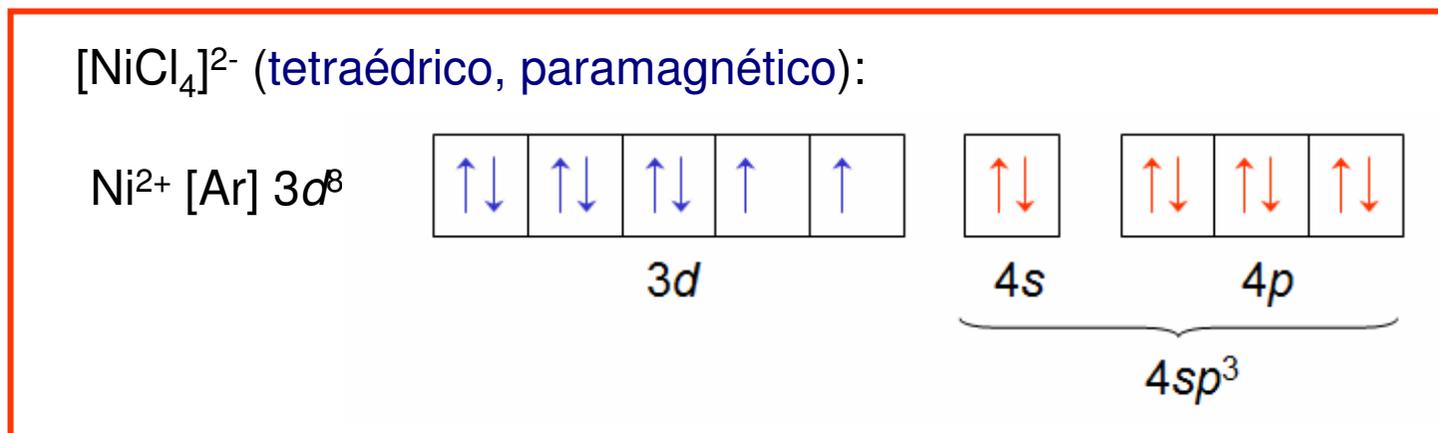
Para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, diamagnético:



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1.- Teoría de enlace de valencia (TEV)

Ejemplo: Determinación de geometrías de moléculas en compuestos tetracoordinados del grupo 10

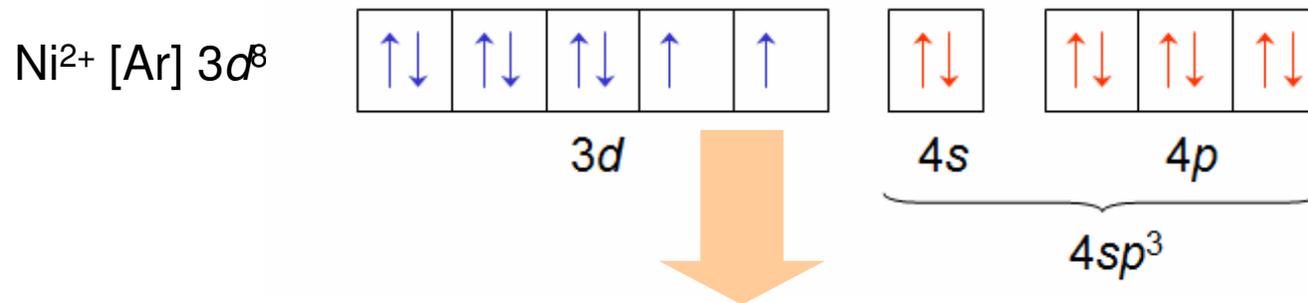


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1.- Teoría de enlace de valencia (TEV)

Ejemplo: Determinación de geometrías de moléculas en compuestos tetracoordinados del grupo 10

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico, paramagnético):



Poco realista: electrones desapareados en $3d$ (menos energéticos que $4s$ y $4p$)

Otras deficiencias del modelo:

- 1) No puede justificar el color de los complejos ni sus espectros electrónicos
- 2) Introduce la idea de spin-alto/spin-bajo, pero no las bases de qué tipo de ligando favorece cada tipo de configuración de spin.

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.- Teoría del campo cristalino (TCC)

- La TCC es un modelo fundamentalmente *electrostático*.
- Se basa en el campo eléctrico generado por los p.e. de los ligandos alrededor del metal

Hipótesis de partida:

- 1) Los ligandos son cargas puntuales
- 2) El enlace M-L es iónico (no hay contribución covalente)



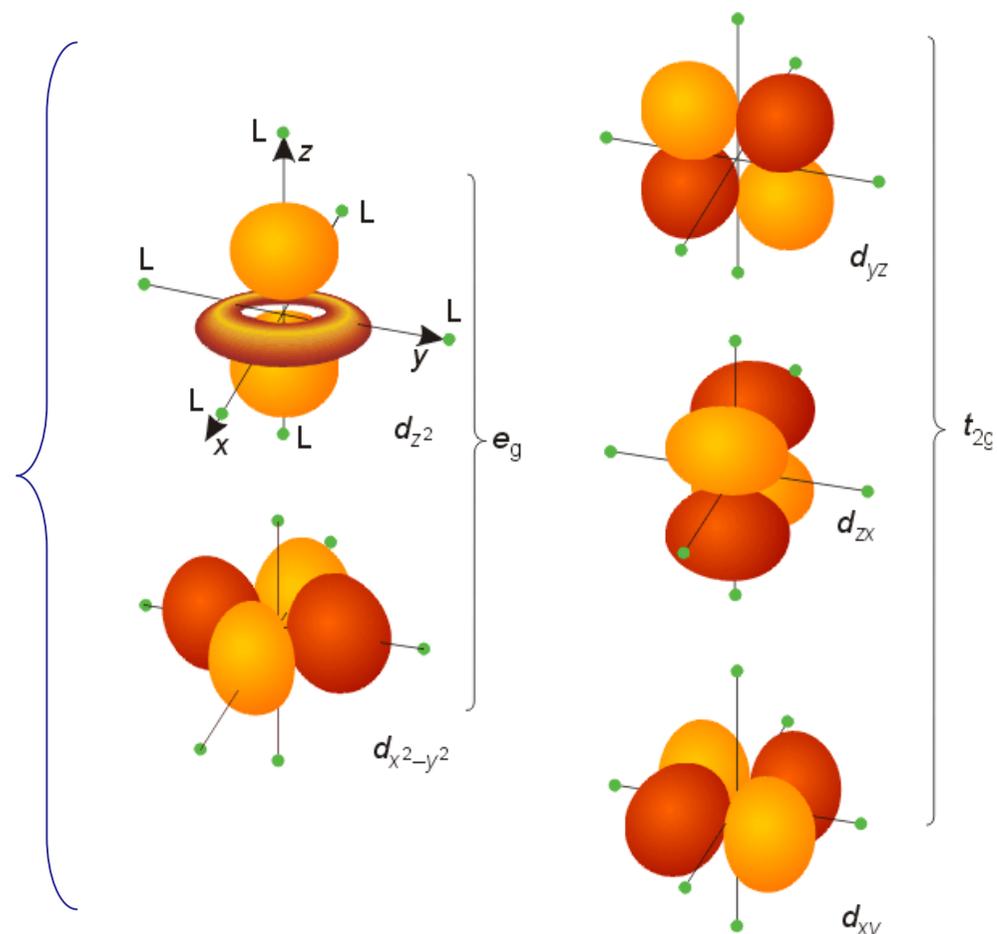
Se estudia el efecto de la repulsiones de las cargas sobre los orbitales *d*

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.- Teoría del campo cristalino (TCC)

- La TCC es un modelo fundamentalmente *electrostático*.
- Se basa en el campo eléctrico generado por los p.e. de los ligandos alrededor del metal

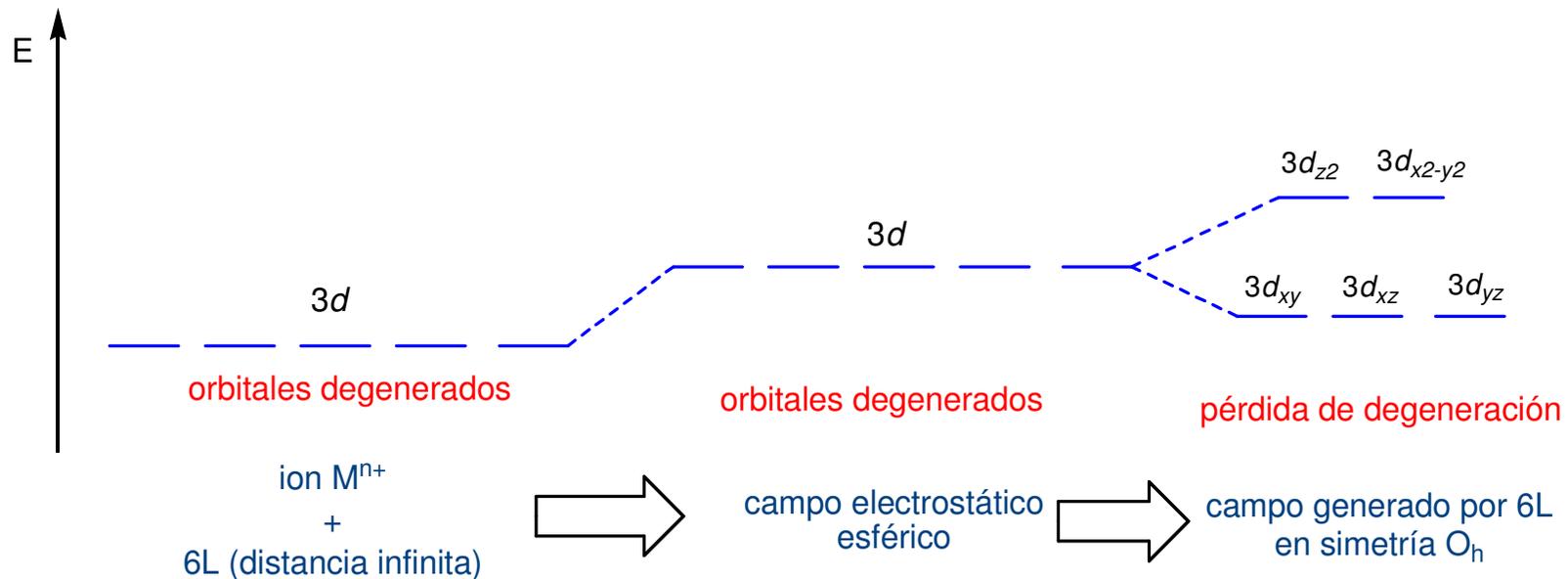
Orbitales d



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

- Si el campo fuera esférico, los p.e. desestabilizarían por igual todos los orbitales d
- El campo generado por 6L en simetría O_h no afecta a los 5 orbitales d por igual:
- Los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ apuntan hacia los ligandos \longrightarrow se desestabilizan
- d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} se orientan hacia las zonas de mínima repulsión \longrightarrow se estabilizan



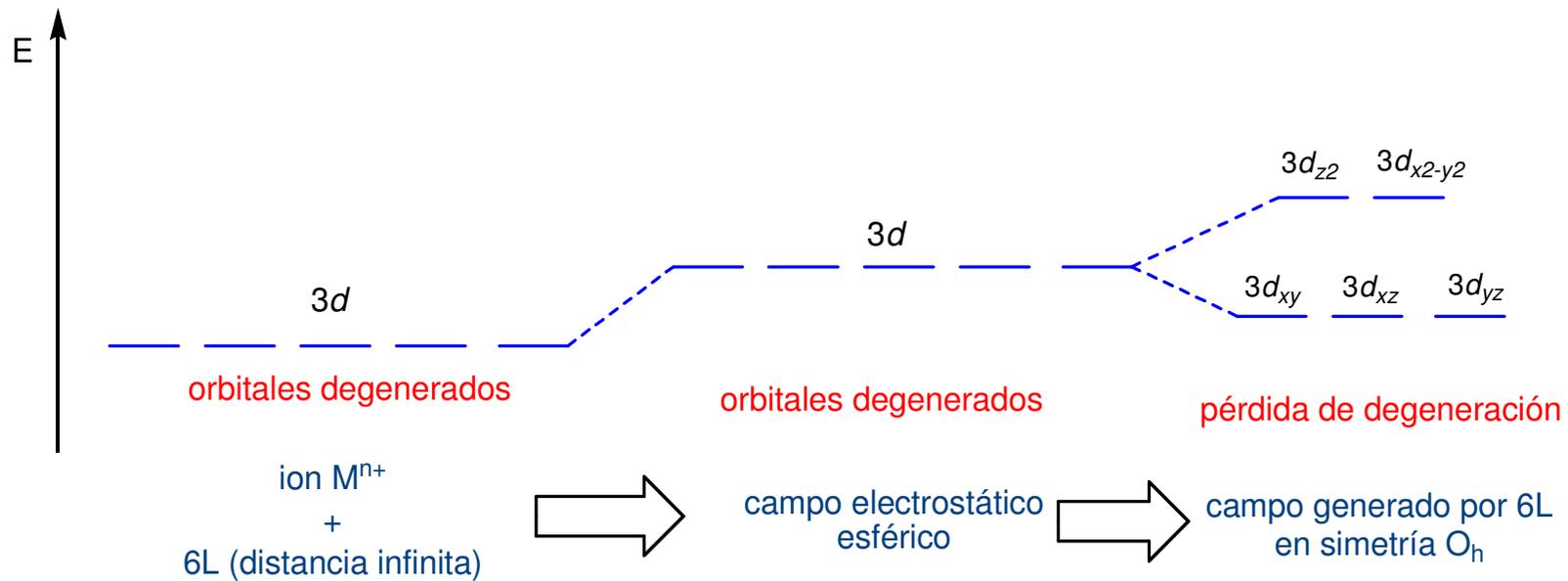
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

La TCC es un modelo electrostático que predice la pérdida de degeneración de los orbitales d de un complejo metálico.



El modelo de desdoblamiento depende de la disposición y tipo de ligandos



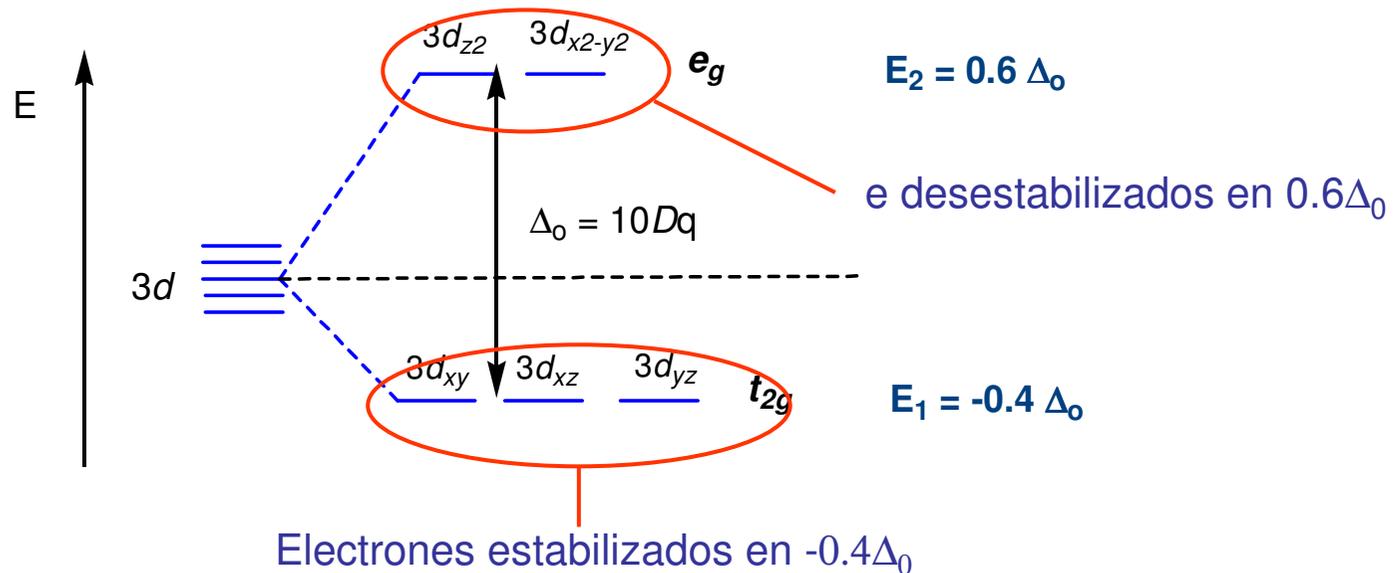
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

-La separación energética entre los dos tipos de orbitales es $\Delta_0 = 10Dq$

-Dado que la distorsión energética a partir del baricentro debe ser nula, podemos calcular:

$$\begin{array}{l} E_2 - E_1 = \Delta_0 \\ 4E_2 - 6E_1 = 0 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} E_1 = -0.4 \Delta_0 \\ E_2 = 0.6 \Delta_0 \end{array}$$



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

-La suma de las energías de todos los electrones se llama *energía de estabilización del campo cristalino (EECC)*.

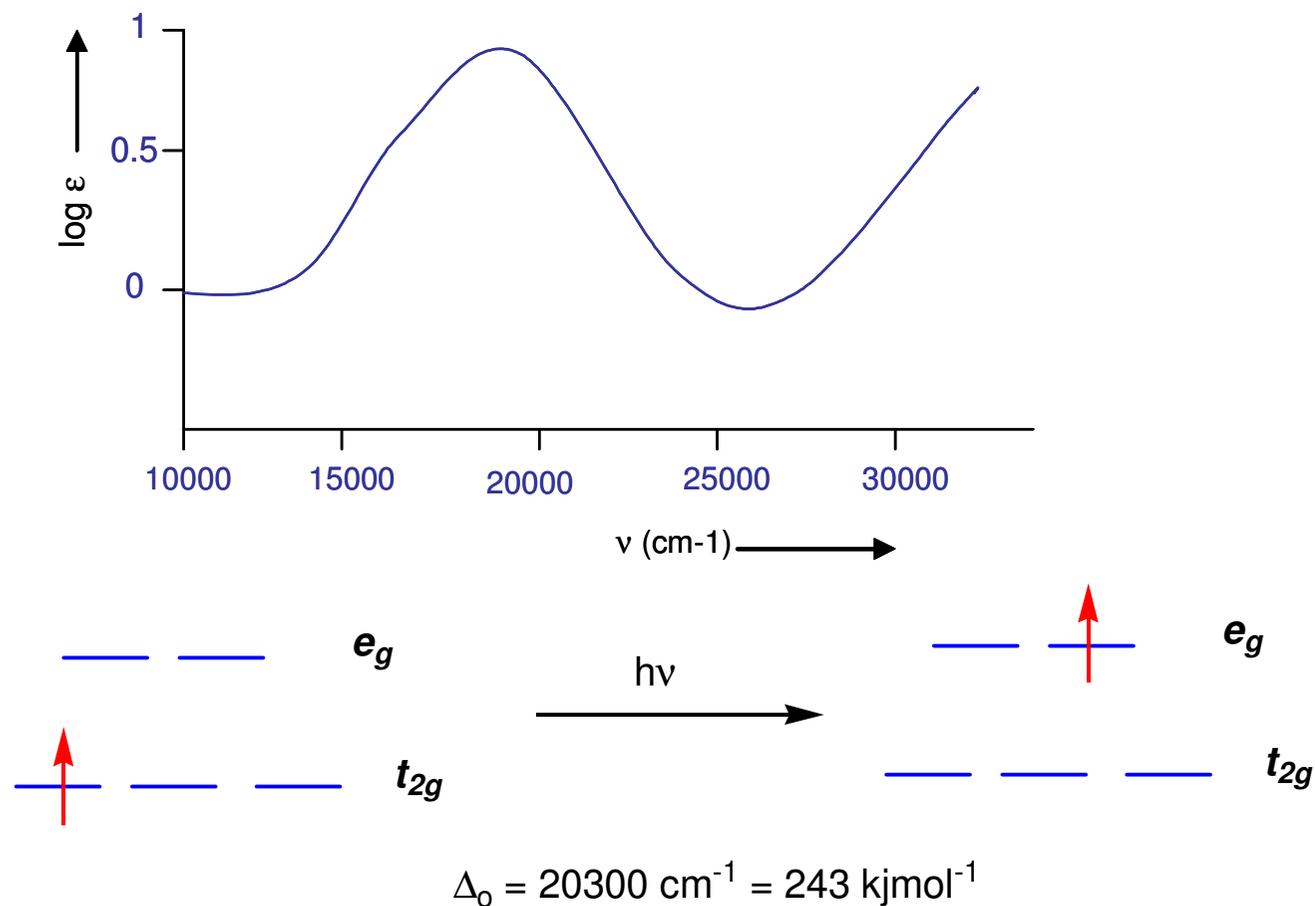
Δ_0 = fuerza del campo (o energía de desdoblamiento)

└──────────▶ Se puede determinar por espectroscopia electrónica (UV-vis.)

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

Ejemplo: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

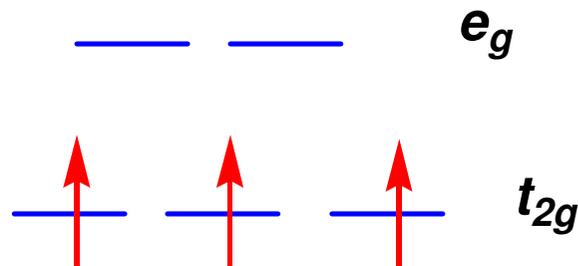


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

-La máxima estabilización implica ocupación de orbitales t_{2g} .

Ejemplo: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $d^3 \longrightarrow t_{2g}^3 e_g^0$

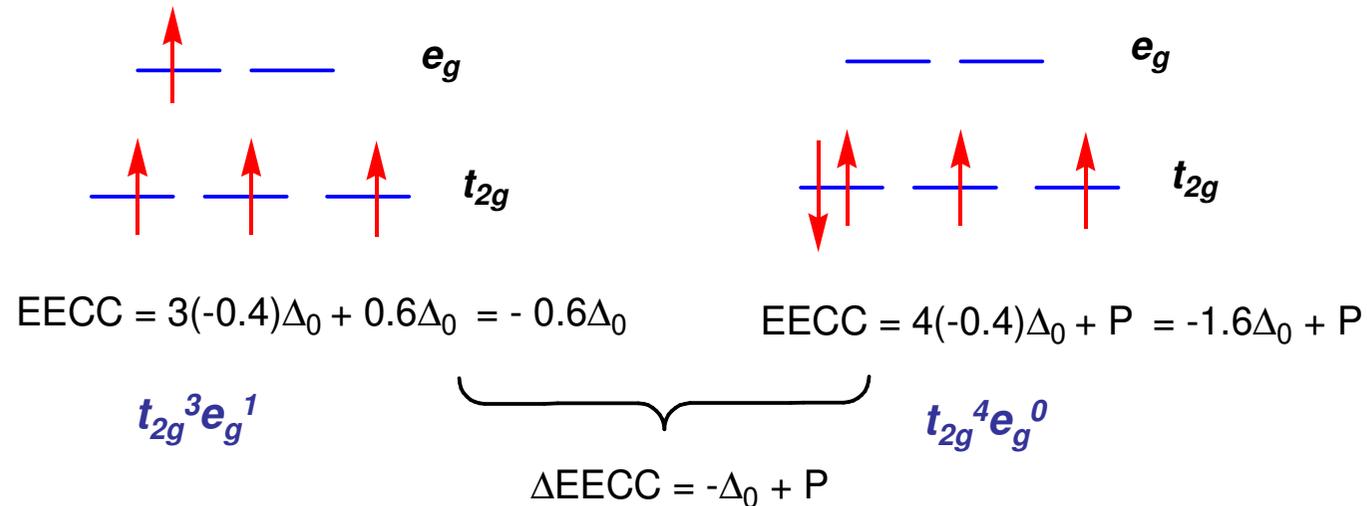


$$\text{EECC} = 3(-0.4)\Delta_0 = -1.2\Delta_0$$

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

-En un ion d^4 tenemos dos posibilidades:



P = energía de apareamiento

$\Delta_0 > P$ complejo de spin-bajo

$\Delta_0 < P$ complejo de spin-alto

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

- La posibilidad de tener configuraciones s.a./s.b. se puede dar en d^4-d^7 .
- Como P es constante, la configuración s.a./s.b. depende del campo (Δ_0).

Complejos de **spin alto** = campo débil
spin bajo = campo fuerte

d^n	Weak field			Strong field		
	Configuration	Unpaired electrons	CFSE	Configuration	Unpaired electrons	CFSE
d^1	t_{2g}^1	1	$0.4\Delta_o$	t_{2g}^1	1	$0.4\Delta_o$
d^2	t_{2g}^2	2	$0.8\Delta_o$	t_{2g}^2	2	$0.8\Delta_o$
d^3	t_{2g}^3	3	$1.2\Delta_o$	t_{2g}^3	3	$1.2\Delta_o$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$0.4\Delta_o$	t_{2g}^4	2	$0.8\Delta_o$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0	t_{2g}^5	3	$1.2\Delta_o$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-0.4\Delta_o$	t_{2g}^6	2	$1.2\Delta_o$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-0.8\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$0.6\Delta_o$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1.2\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$1.2\Delta_o$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0.6\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$0.6\Delta_o$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$-0.0\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0.0\Delta_o$

^a This table is somewhat simplified because pairing energies and electron-electron effects have been neglected.

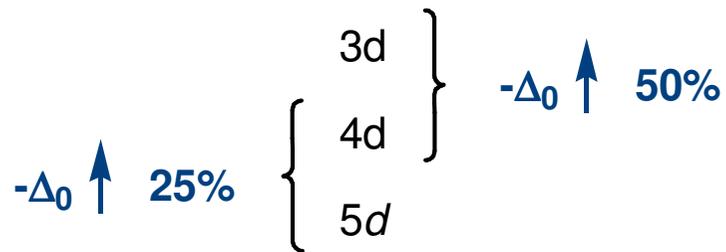
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

Δ_0 depende de:

- a) ion metálico
- b) estado de oxidación
- c) ligandos

a) Dependencia con el metal:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	24800 cm^{-1}	163 kJ/mol
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	34000	213
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	41000	314

-Prácticamente todos los metales de la 2ª y 3ª series son de spin-bajo (campo fuerte)

-Dentro de una misma serie, Δ_0 aumenta de izquierda a derecha.

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ varía de 8000-14000 cm^{-1} .

$-\Delta_0$ aumenta con el estado de oxidación

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

c) Dependencia de Δ_0 con el ligando

-Variación según la *serie espectroquímica*.

Ligand-field splitting parameters Δ_0 of ML_6 complexes

- values are in multiples of 1000 cm^{-1}
- entries in parentheses are for low-spin complexes

	Ions	Ligands				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13.7	17.4	21.5	21.9	26.6
d^5	Mn^{2+}	7.5	8.5		10.1	30
	Fe^{3+}	11.0	14.3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10.4			(32.8)
	Co^{3+}		(20.7)	(22.9)	(23.2)	(34.8)
	Rh^{3+}	(20.4)	(27.0)	(34.0)	(34.6)	(45.5)
d^8	Ni^{2+}	7.5	8.5	10.8	11.5	

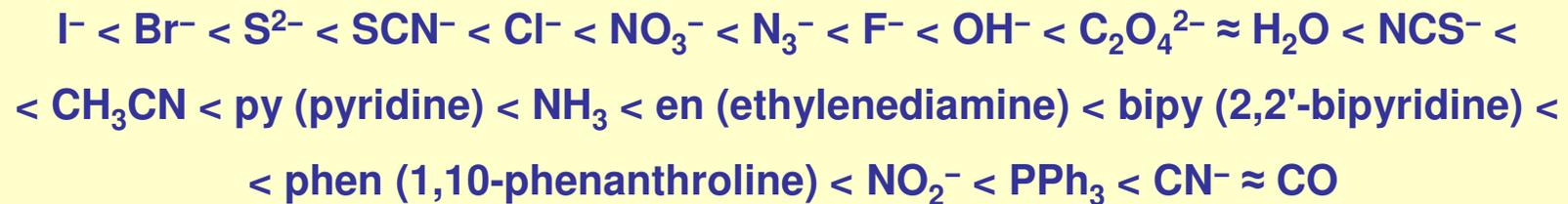
Independientemente del ion metálico, el campo siempre varía en el mismo sentido al modificar los ligandos

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

c) Dependencia de Δ_0 con el ligando

-Variación según la *serie espectroquímica*.



→ ¿Cómo puede ser que ligandos cargados provoquen menor campo que ligandos neutros?

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.1.- Campo cristalino en un entorno octaédrico

-Determinación de estados electrónicos:

dos casos extremos: $\Delta_0 > P$



Repulsiones interelectrónicas
menos importantes que el
campo de los ligandos

$\Delta_0 < P$



Repulsiones interelectrónicas
más importantes que el
campo de los ligandos



establecen prioridades para determinar estados electrónicos

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_0 < P$

-En este caso se supone que las repulsiones interelectrónicas son más importantes que el campo

-Orden de perturbaciones : 1^o repulsiones interelectrónicas; 2^o campo de los ligandos.

1^o Repulsiones interelectrónicas:

Términos energéticos de las configuraciones d^n

Configuration	Terms
p^1, p^5	2P
p^2, p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2P, ^2D$
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3P, ^3F, ^1S, ^1D, ^1G$
d^3, d^7	$^2P, ^2D, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
d^4, d^6	$^1S, ^1S, ^1D, ^1D, ^1F, ^1G, ^1G, ^1I, ^3P, ^3P, ^3D, ^3F, ^3F, ^3G, ^3H, ^5D$
d^5	$^2S, ^2P, ^2D, ^2D, ^2D, ^2F, ^2F, ^2G, ^2G, ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_0 < P$

2^o Efecto del campo cristalino:

-Matemáticamente L (términos) = I (orbitales atómicos)



Los términos se desdoblan como los orbitales

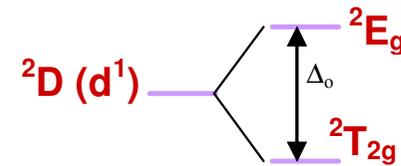
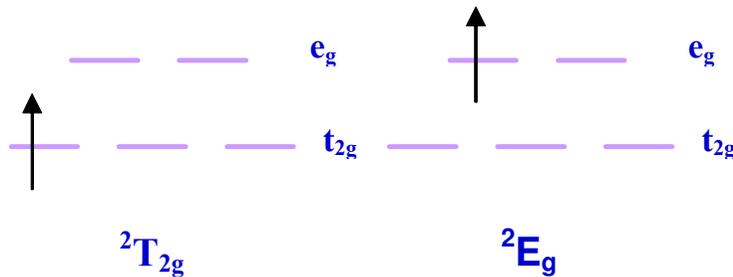
O_h	E	Term	Degeneracy	States in an octahedral field	
A_{1g}	1	S	1	A_{1g}	$+y^2 + z^2$
A_{2g}	1	P	3	T_{1g}	$x^2 - y^2$
E_g	2	D	5	$E_g + T_{2g}$	(yz, zx)
T_{1g}	3	F	7	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$	
T_{2g}	3	G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	
A_{1u}	1	H	11	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$	
A_{2u}	1	I	13	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$	
E_u	2				
T_{1u}	3				
T_{2u}	3				

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

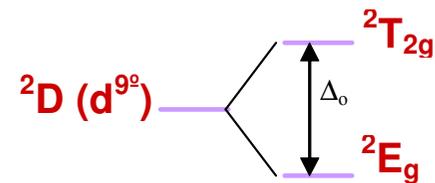
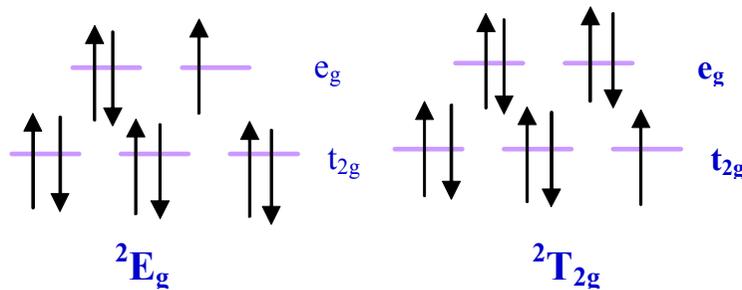
1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_0 < P$

3^o Determinación de energías relativas:

-Supongamos una configuración d^1 :



-Configuración d^9 (situación inversa a d^1):

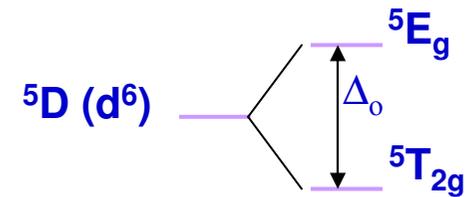
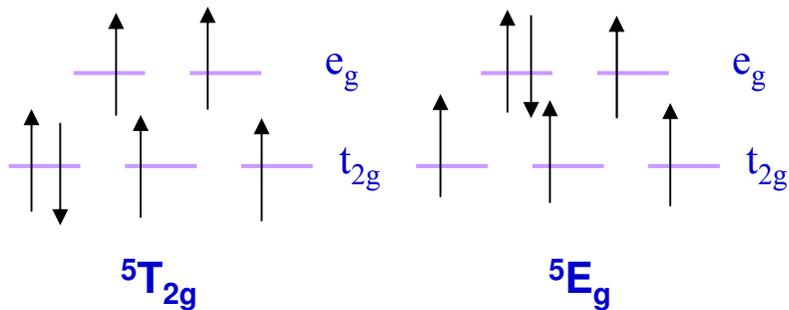
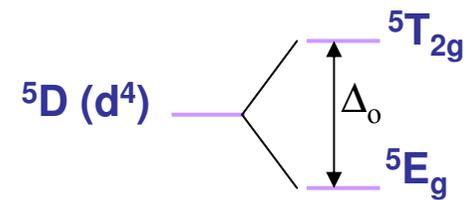
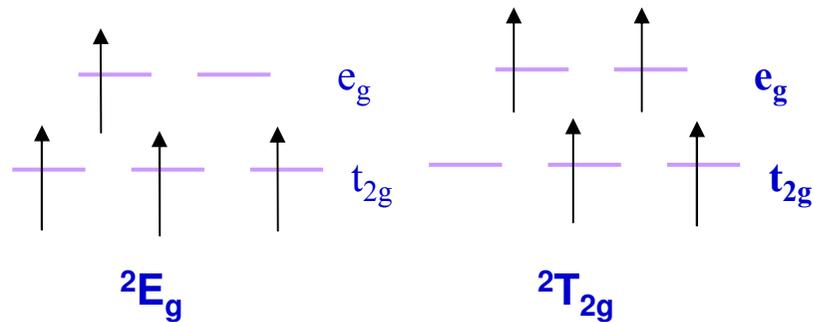


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_0 < P$

3^o Determinación de energías relativas:

-Configuraciones d^4 y d^6 :



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_o < P$

3^o Determinación de energías relativas:

-Configuraciones d^4 y d^6 :

$$0.4\Delta_o (T_{2g}); -0.6\Delta_o (E_g)$$

$$3(0.4\Delta_o) + 2(-0.6\Delta_o) = 0$$

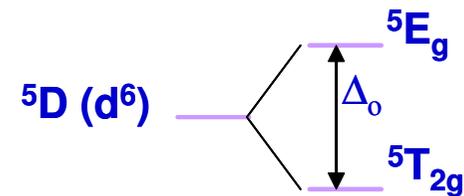
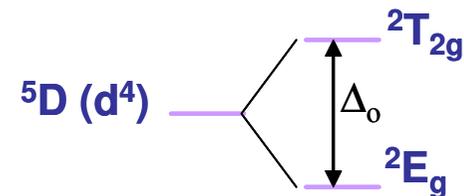


Variación de energía respecto al término no desdoblado



$$-0.4\Delta_o (T_{2g}); 0.6\Delta_o (E_g)$$

$$3(-0.4\Delta_o) + 2(0.6\Delta_o) = 0$$



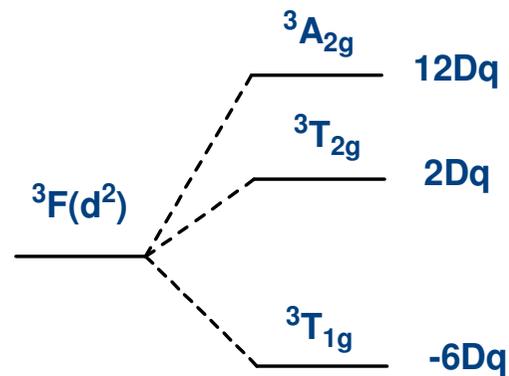
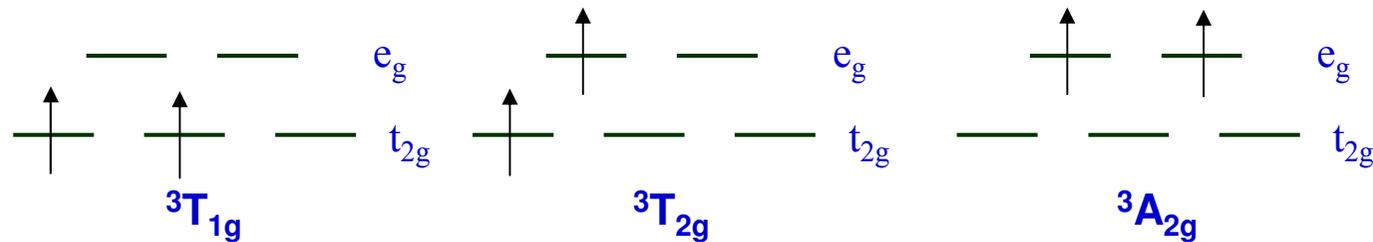
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_0 < P$

3^o Determinación de energías relativas:

-Configuraciones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 llevan a un término F

Configuración d^2 :



$$3(-6Dq) + 3(2Dq) + 12Dq = 0$$

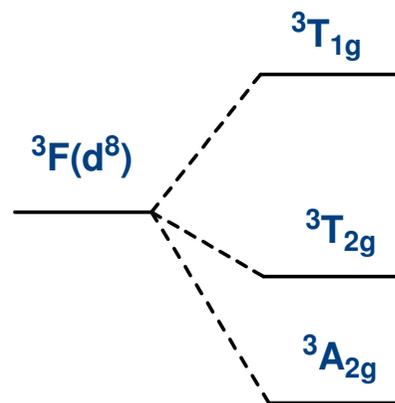
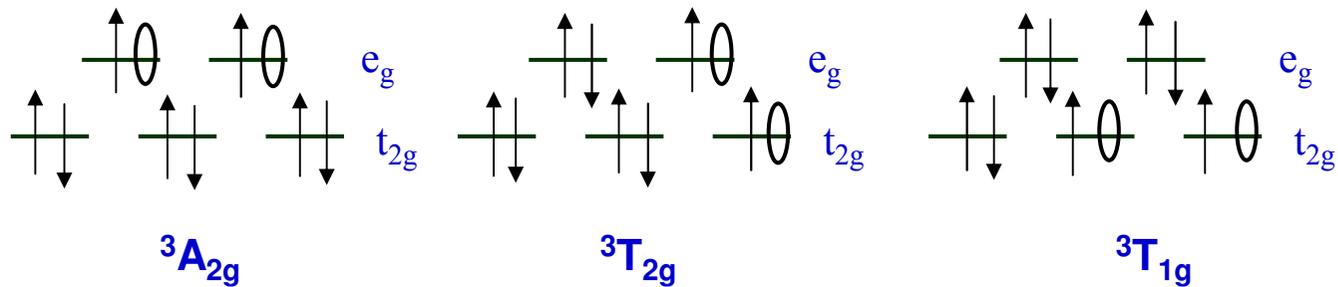
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_0 < P$

3^o Determinación de energías relativas:

-Configuraciones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 llevan a un término F

Configuración d^8 :

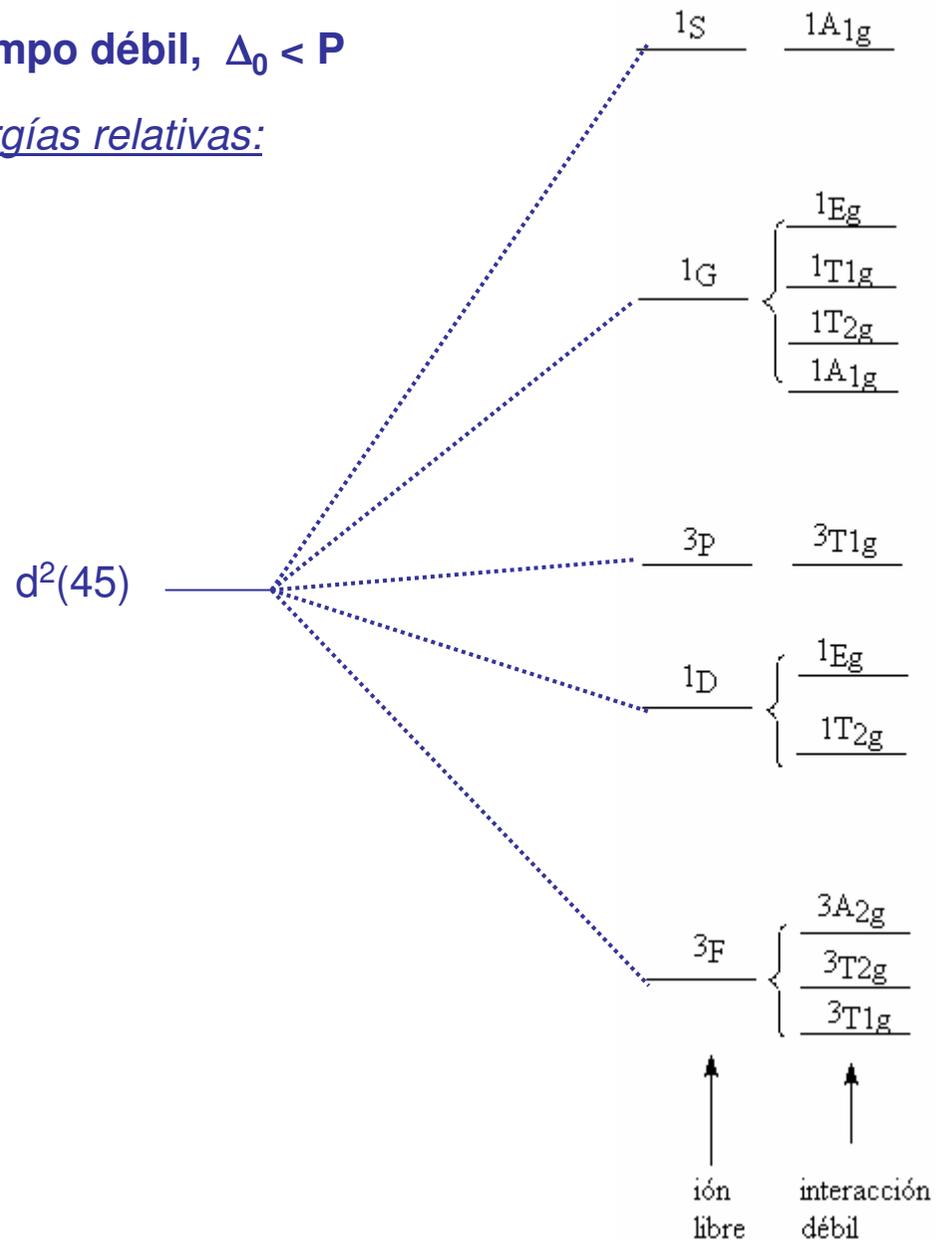


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

1^{er} caso : Método del campo débil, $\Delta_0 < P$

3^o Determinación de energías relativas:

Configuración d^2 :



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2º caso : Método del campo fuerte, $\Delta_0 > P$

-Suponemos que $\Delta_0 > P$. Primero se considera la perturbación producida por el campo, luego la de las repulsiones.

Tabla 8.8. Configuraciones electrónicas de campo fuerte para iones d^n

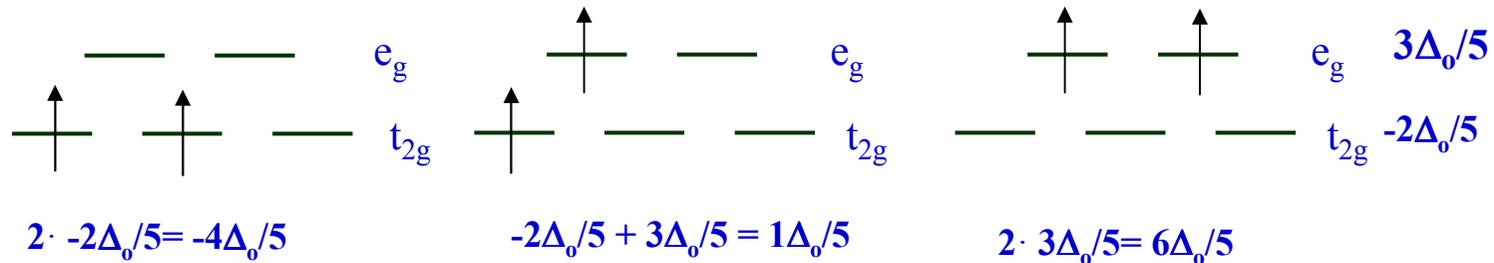
d^n	Configuraciones de campo fuerte				
	Fundamental	Excitadas			
d^1	$(t_{2g})^1$	$(e_g)^1$			
d^2	$(t_{2g})^2$	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	$(e_g)^2$		
d^3	$(t_{2g})^3$	$(t_{2g})^2(e_g)^1$	$(t_{2g})^1(e_g)^2$	$(e_g)^3$	
d^4	$(t_{2g})^4$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$(t_{2g})^2(e_g)^2$	$(t_{2g})^1(e_g)^3$	$(e_g)^4$
d^5	$(t_{2g})^5$	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^2(e_g)^3$	$(t_{2g})^1(e_g)^4$
d^6	$(t_{2g})^6$	$(t_{2g})^5(e_g)^1$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$(t_{2g})^3(e_g)^3$	$(t_{2g})^2(e_g)^4$
d^7	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^3$	$(t_{2g})^3(e_g)^4$	
d^8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^3$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$		
d^9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^5(e_g)^4$			

El número de configuraciones es el mismo para d^n que para d^{n-10}

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2º caso : Método del campo fuerte, $\Delta_0 > P$

-Supongamos un ion d^2 :



-después de introducir las perturbaciones del campo, se introducen las de las repulsiones, aplicando el método de Russell-Saunders.



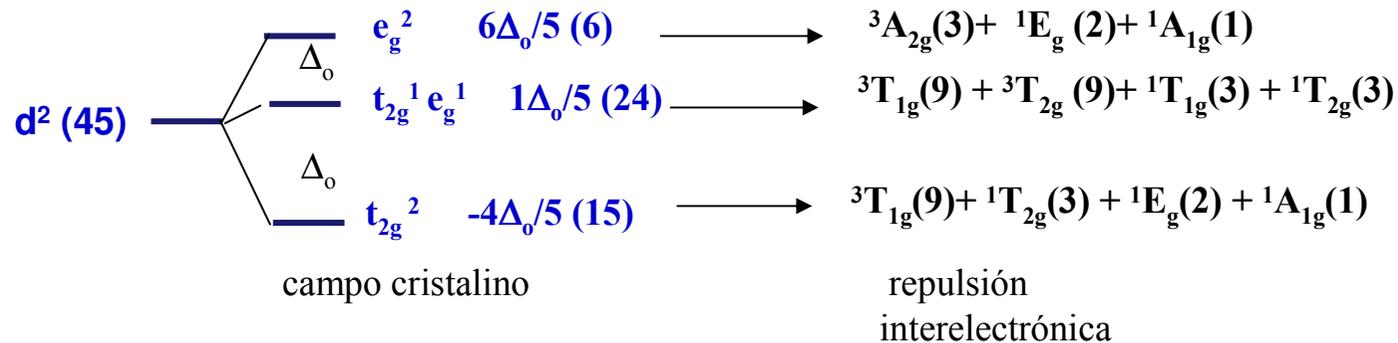
$$\text{microestados} = \frac{6!}{2! 4!} = 15$$

$$n^{\circ} \text{ microestados} = \frac{n!}{n_e! n_h!}$$

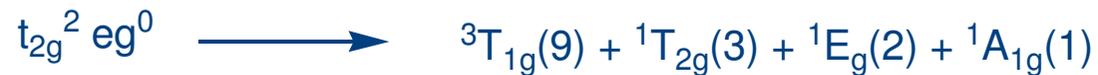
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2º caso : Método del campo fuerte, $\Delta_0 > P$

-Supongamos un ion d^2 :



-después de introducir las perturbaciones del campo, se introducen las de las repulsiones, aplicando el método de Russell-Saunders.



$$\text{microestados} = \frac{6!}{2! 4!} = 15$$

$$n^\circ \text{ microestados} = \frac{n!}{n_e! n_h!}$$

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2º caso : Método del campo fuerte, $\Delta_0 > P$

-Los términos derivados del resto de las configuraciones se obtienen de la misma forma:

Tabla 8.9. Términos energéticos derivados del campo fuerte

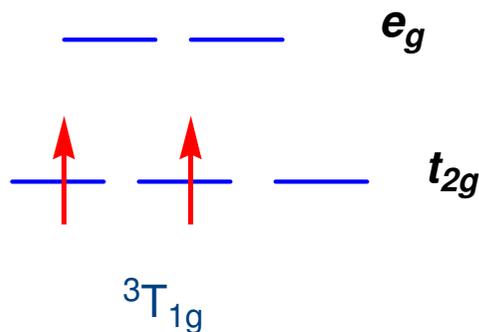
Ion libre	Configuración electrónica		Términos energéticos
	Simetría O_h		
d^1, d^9	$(e_g)^1$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	2E_g ${}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^1$	$(t_{2g})^5(e_g)^4$	
d^2, d^8	$(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g$ ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$ ${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	$(t_{2g})^5(e_g)^3$	
	$(t_{2g})^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$	
d^3, d^7	$(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	2E_g ${}^4T_{1g}, {}^2{}^2T_{1g}, {}^2{}^2T_{2g}$ ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{2g}, {}^2{}^2T_{1g}, {}^2{}^2T_{2g}, {}^2{}^2E_g, {}^2A_{1g}$ ${}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^1(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	
	$(t_{2g})^2(e_g)^1$	$(t_{2g})^4(e_g)^3$	
	$(t_{2g})^3$	$(t_{2g})^3(e_g)^4$	
d^4, d^6	$(e_g)^4$	$(t_{2g})^6$	${}^1A_{1g}$ ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$ ${}^5T_{2g}, {}^3E_g, {}^3{}^3T_{1g}, {}^2{}^3T_{2g}, {}^2{}^1A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^3{}^1E_g, {}^1T_{1g}, {}^3{}^1T_{2g}, {}^3A_{2g}$ ${}^5E_g, {}^3A_{1g}, {}^3A_{2g}, {}^2{}^3E_g, {}^2{}^3T_{1g}, {}^2{}^3T_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^1E_g, {}^2{}^1T_{1g},$ ${}^2{}^1T_{2g}$ ${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
	$(t_{2g})^1(e_g)^3$	$(t_{2g})^5(e_g)^1$	
	$(t_{2g})^2(e_g)^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	
	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$(t_{2g})^3(e_g)^3$	
	$(t_{2g})^4$	$(t_{2g})^2(e_g)^4$	
d^5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$		${}^6A_{1g}, {}^4T_{1g}, {}^4A_{2g}, {}^2{}^4E_g, {}^4A_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2{}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^3{}^2E_g, {}^4{}^2T_{1g},$ ${}^4{}^2T_{2g}$ ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2{}^2E_g, {}^2{}^2T_{1g}, {}^2{}^2T_{2g}$ ${}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	$(t_{2g})^2(e_g)^3$	
	$(t_{2g})^5$	$(t_{2g})^1(e_g)^4$	

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2º caso : Método del campo fuerte, $\Delta_0 > P$

-No es fácil determinar el orden de energía de los términos, pero sí determinar cuál es el fundamental

Configuración d^2 : determinación de término fundamental

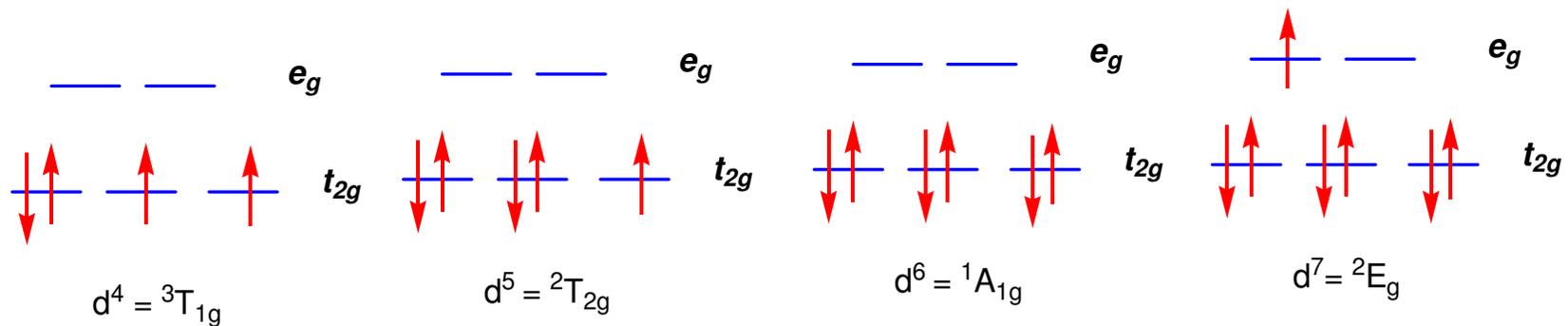


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2º caso : Método del campo fuerte, $\Delta_0 > P$

-Para las configuraciones d^1 , d^2 , d^3 , d^8 y d^9 los términos fundamentales coinciden con los de campo débil.

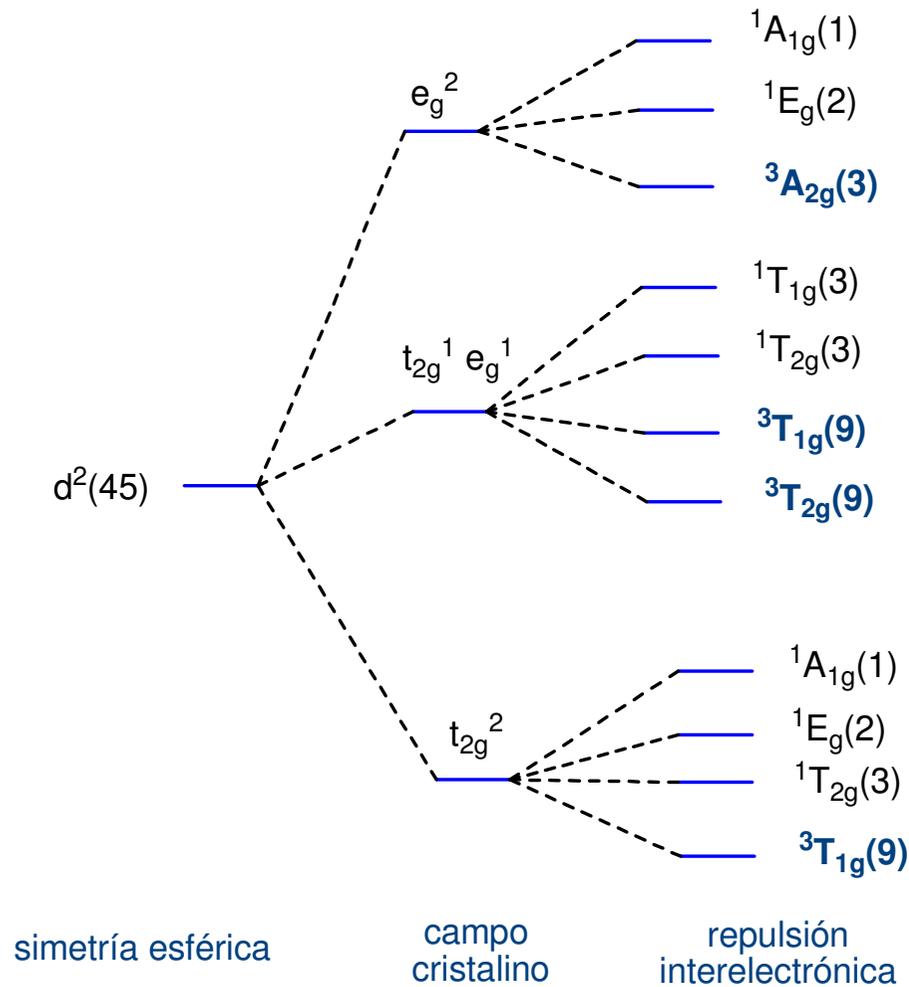
-Configuraciones d^4 - d^7 :



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2º caso : Método del campo fuerte, $\Delta_0 > P$

-Diagrama de desdoblamiento de configuración d^2 (campo fuerte)

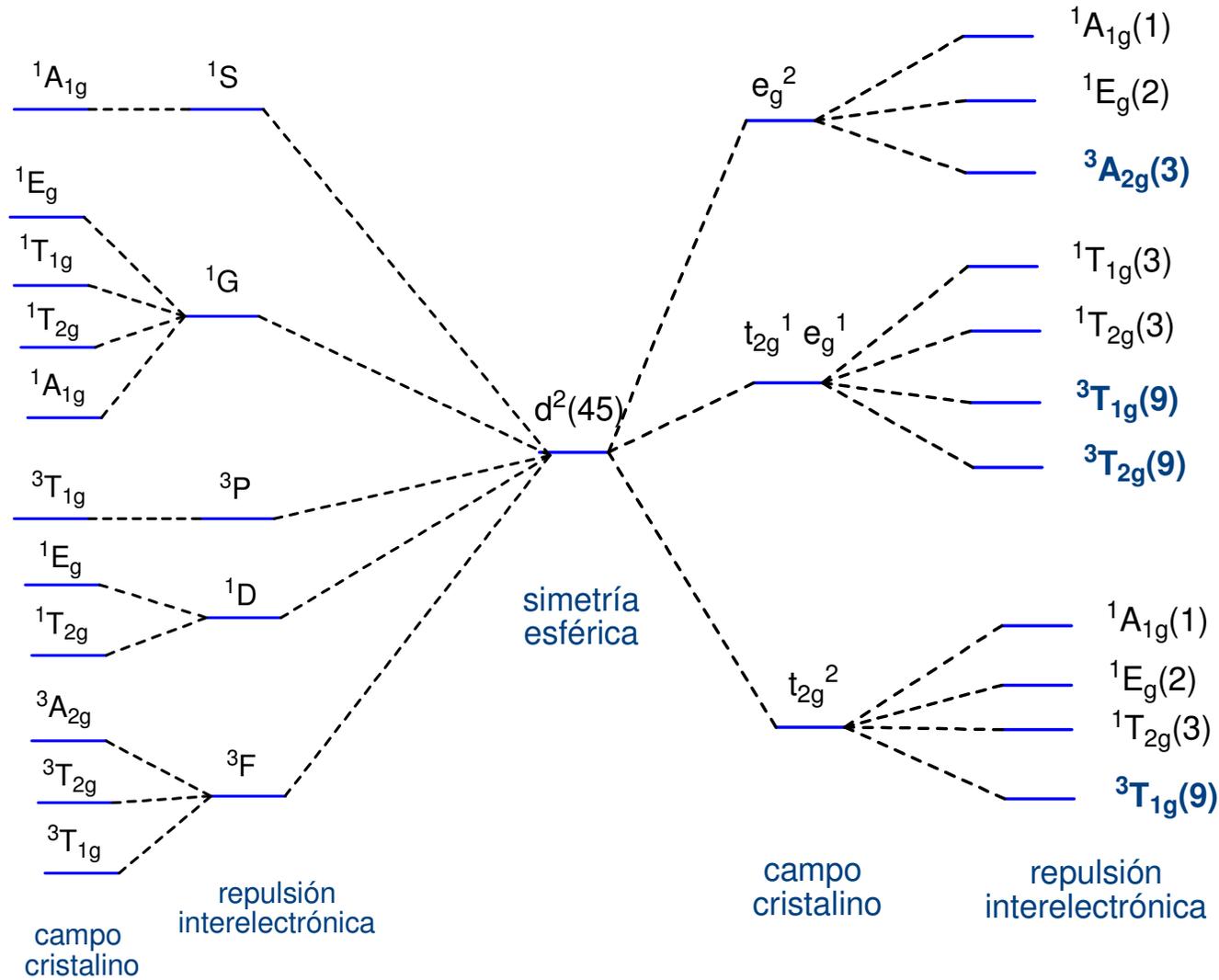


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.2.- Diagrama de correlación

- Los modelos de campo fuerte y campo débil son modelos extremos.
- Los términos obtenidos según el modelo de campo fuerte y campo débil deben ser los mismos*
- Los diagramas de correlación establecen la transición entre campo débil y fuerte

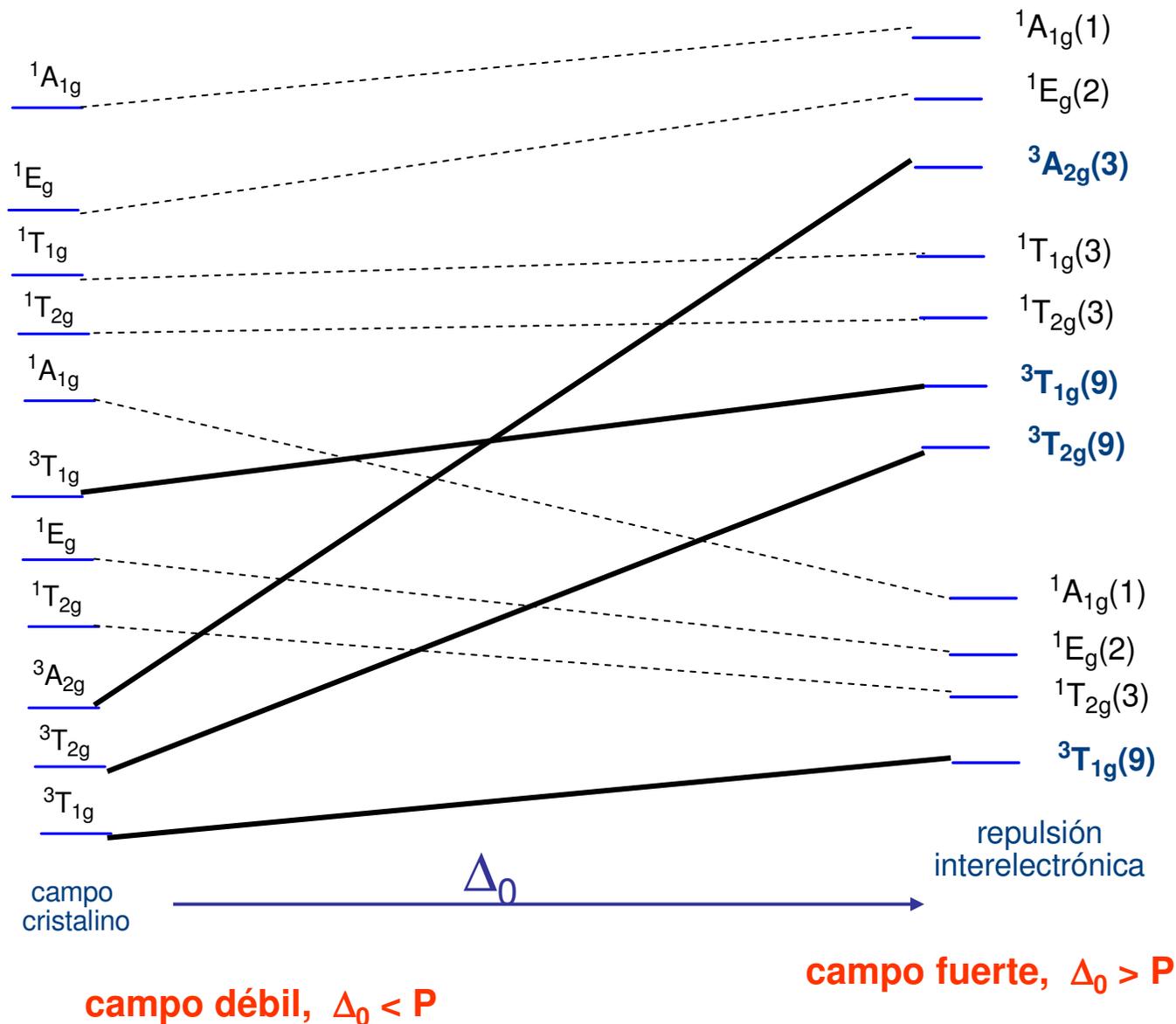
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)



campo débil, $\Delta_0 < P$

campo fuerte, $\Delta_0 > P$

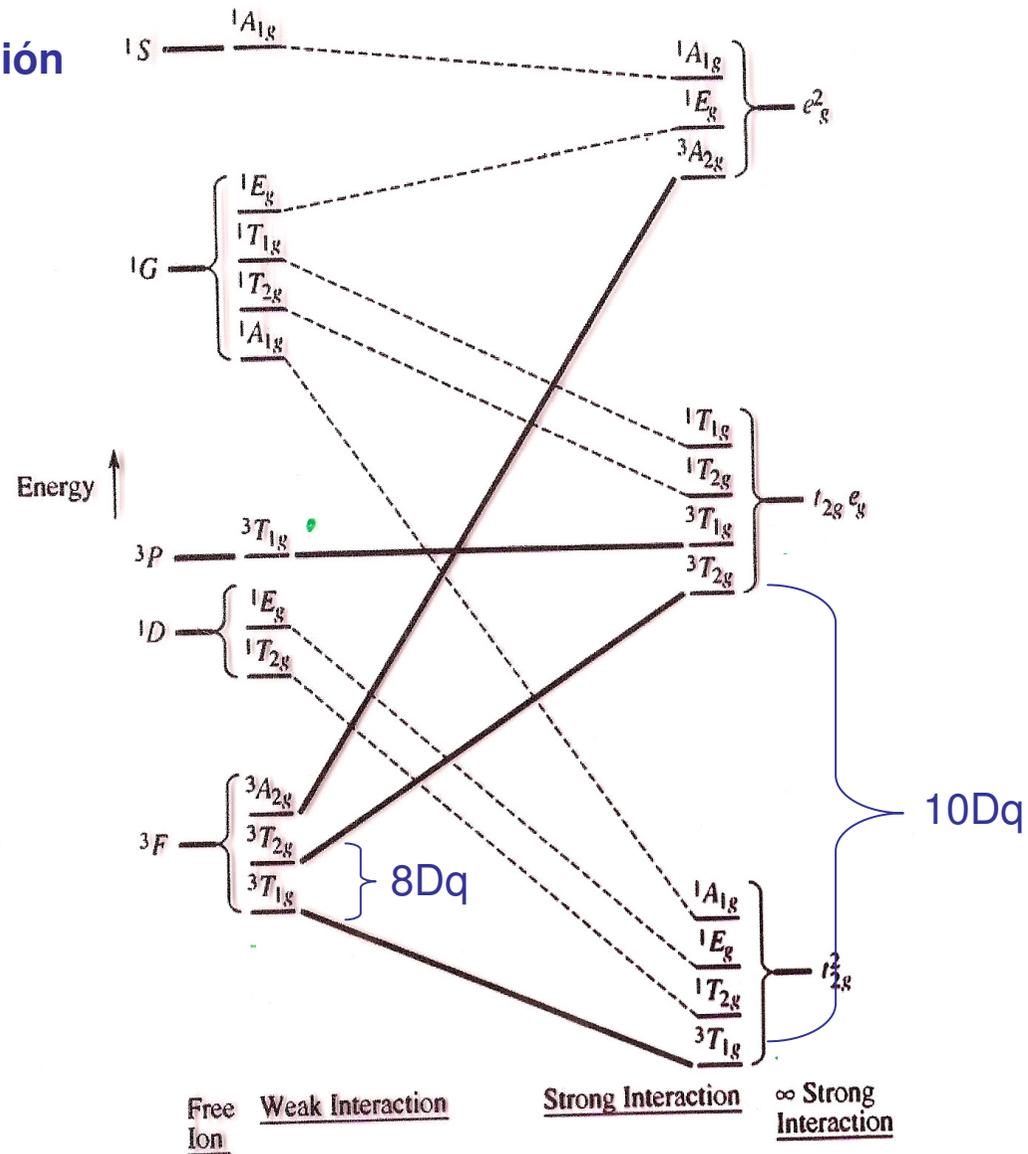
Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.2.- Diagrama de correlación

-Diagrama de correlación de configuración d^2 :

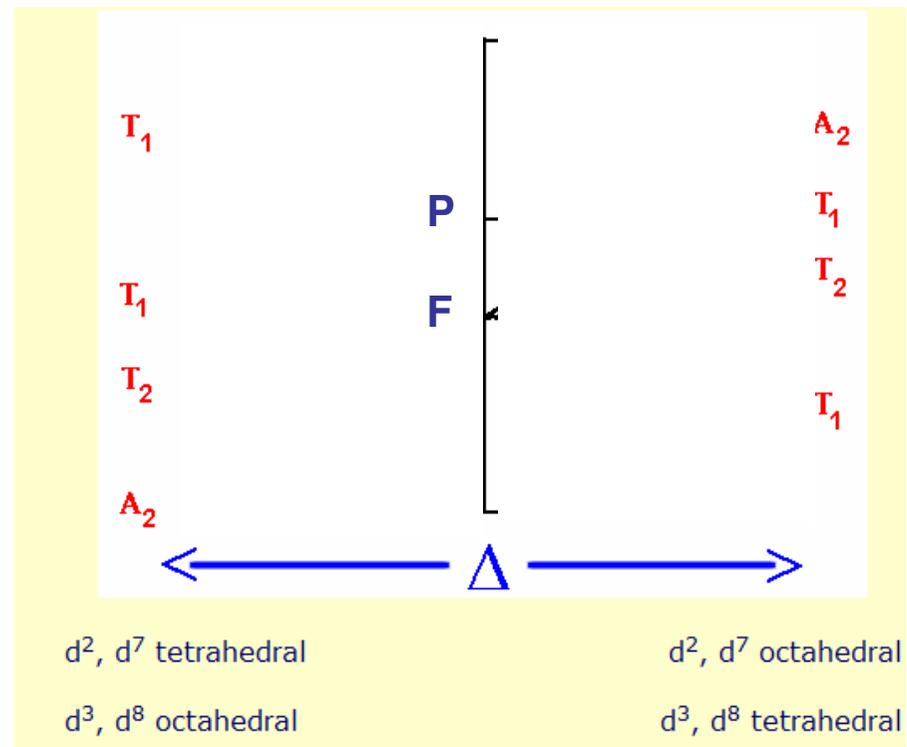


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.2.- Diagrama de correlación

-Si en lugar de mostrar todas las multiplicidades sólo se muestran lo de máxima multiplicidad:

Diagramas de Orgel.

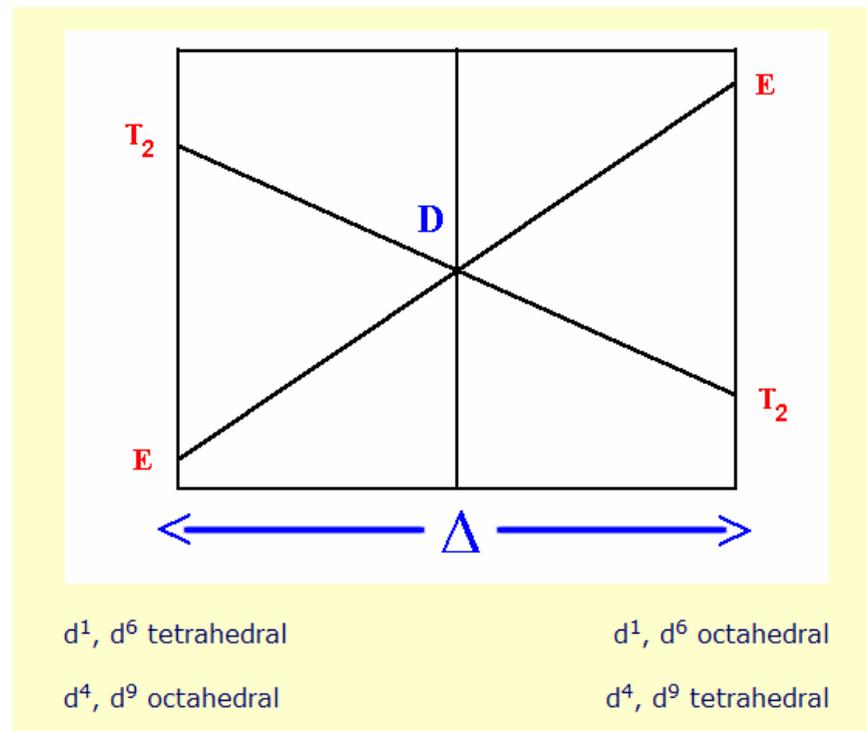


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.2.- Diagrama de correlación

-Si en lugar de mostrar todas las multiplicidades sólo se muestran lo de máxima multiplicidad:

Diagramas de Orgel.



Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

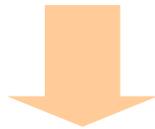
2.2.- Diagrama de correlación

-La ecuación de Schrodinger permite obtener las energías de términos en función de:

1) Δ_0

2) B (parámetro de Racah, repulsiones interelectrónicas)

- La TCC es un modelo electrostático que no considera B

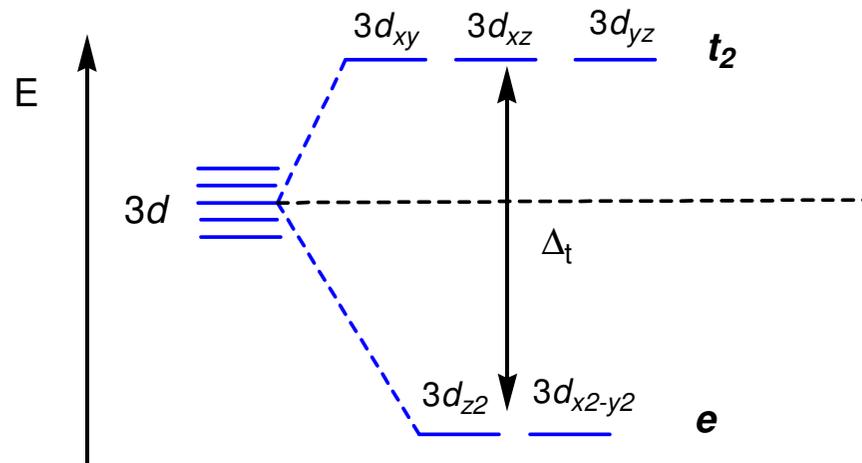


Problemas al interpretar espectros

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.3.- Complejos tetraédricos

-Pérdida de degeneración de orbitales d en un compuesto Td:



-El campo provocado por 4L es menor que el provocado por 6L $\longrightarrow \Delta_t < \Delta_0$

$$\Delta_t = (4/9)\Delta_0 \approx (1/2)\Delta_0$$

Todos los compuestos Td son de campo débil-spin alto

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.3.- Complejos tetraédricos

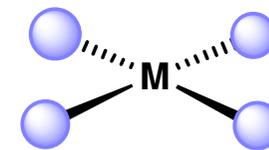
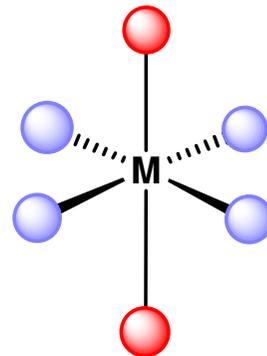
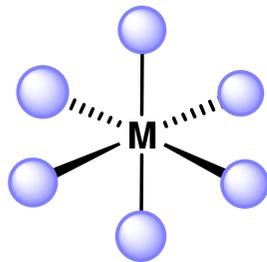
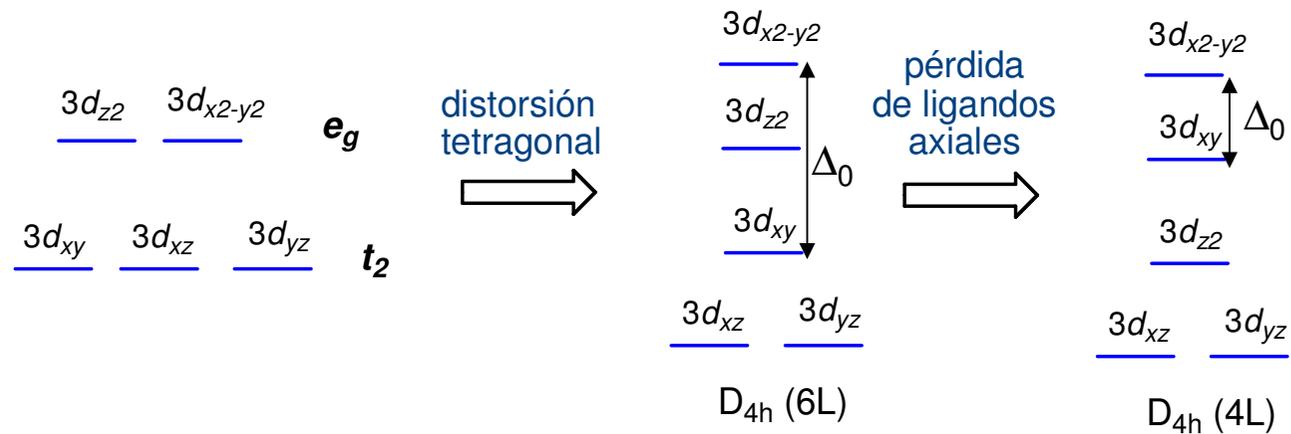
- La determinación de términos se realiza del mismo modo que para un O_h de campo débil
- Se utiliza la relación de *analogía inversa*

Analogía inversa: términos y diagramas de un $d^n(T_d) = d^{10-n}(O_h)$

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.3.- Complejos cuadrado-planos

La forma más sencilla de estudiar el desdoblamiento de orbitales d en cuadrado-planos es relacionarlos con compuestos O_h .

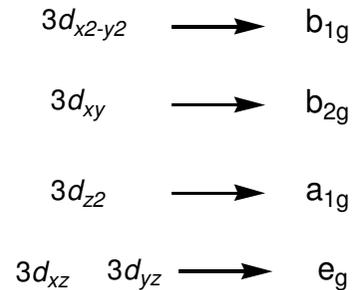


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.3.- Complejos cuadrado-planos

La forma más sencilla de estudiar el desdoblamiento de orbitales d en cuadrado-planos es relacionarlos con compuestos O_h .

Etiquetas de simetría de los orbitales d :

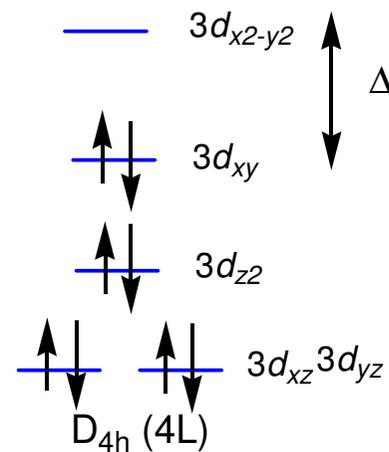


-Si Δ_0 es elevado \longrightarrow desestabilización de $d_{x^2-y^2}$ \longrightarrow compuestos cuadrado planos

Complejos d^8

Ni(II) tetracoordinados
Pd(II), Pt(II)

T_d, D_{4h}
 D_{4h}

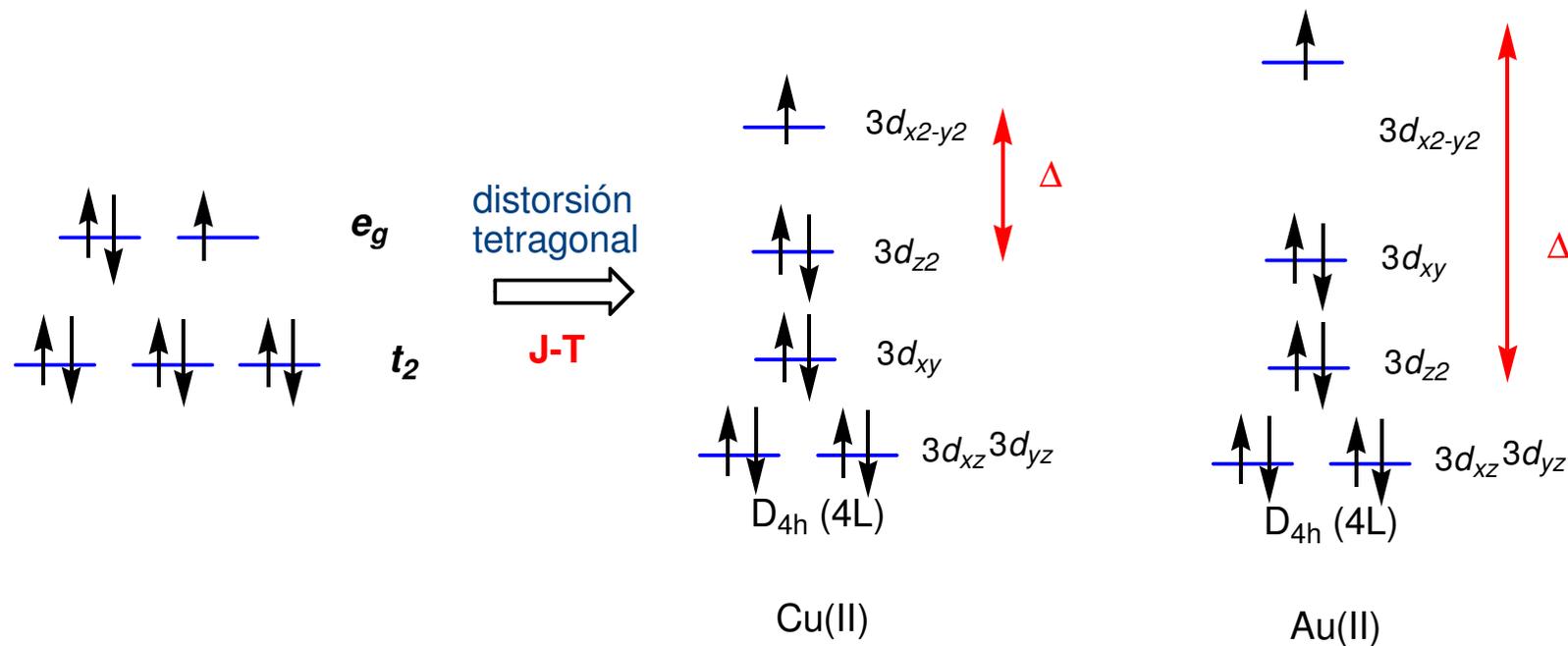


Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

2.3.- Complejos cuadrado-planos

-Muchos compuestos Oh d^9 dan lugar a distorsiones tetragonales que facilitan una estabilización electrónica

d^9 , Cu(II), Ag(II), Au(II)



J-T = efecto de Jahn Teller. Cualquier molécula no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable, y tenderá a perder la degeneración, provocando una distorsión que disminuya la simetría y disminuya la energía

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

3.- Teoría del campo del ligando (TCL)

- La covalencia del enlace se refleja en una disminución del parámetro B
- La TCL introduce parámetros B modificados obtenidos experimentalmente (Uv-vis)

el enlace aumenta el tamaño de los orbitales

disminuye la repulsión interelectrónica (B)

↳ *Efecto nefelauxético* (expansión de nube electrónica)

$$\beta = \frac{B'}{B}$$

B', complejo
B, ion libre

β determina el grado de covalencia del enlace

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

3.- Teoría del campo del ligando (TCL)

Nephelauxetic series of ligands



Nephelauxetic series of metal ions



$$\beta = \frac{B'}{B}$$

B', complejo

B, ion libre

β determina el grado de covalencia del enlace

Tema 4: El enlace en los compuestos de Coordinación (I)

3.- Teoría del campo del ligando (TCL)

β
disminuye
↑
Aumento
covalencia

Ligand	h	Metal	k
F ⁻	0.8	Mn(II)	0.07
H ₂ O	1.0	V(II)	0.1
urea	1.2	Ni(II)	0.12
NH ₃	1.4	Mo(III)	0.15
en	1.5	Cr(III)	0.20
ox	1.5	Fe(III)	0.24
Cl ⁻	2.0	Rh(III)	0.28
CN ⁻	2.1	Ir(III)	0.28
Br ⁻	2.3	Co(III)	0.33
N ₃ ⁻	2.4	Pt(IV)	0.6
I ⁻	2.7	Pd(IV)	0.7

^a The total nephelauxetic effect in a complex MX_n is proportional to the product $h_X \cdot k_M$. For ligand abbreviations, see Table 11.7. Jørgensen C. K. *Oxidation Numbers and Oxidation States*; Springer: New York; 1969; p 106. Used with permission.