



QUÍMICA DE COORDINACIÓN

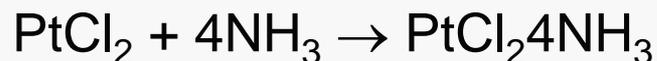
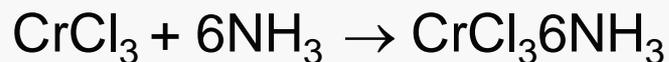
Los compuestos de coordinación han sido un reto para el químico inorgánico. Dado que parecían poco comunes se les llamó "COMPLEJOS" que aparentemente contravenían las leyes de valencia comunes. En la actualidad aproximadamente el 70% del número de artículos que se publican en revistas como *Journal of Inorganic Chemistry*, versan sobre compuestos de coordinación.

El estudio de los compuestos de coordinación lo inician Alfred Werner (Premio Nobel 1913) y Sophus Mads Jørgensen.

Muchos elementos tienen "valencias" fijas como el Na = +1 y el O = -2, mientras que otros presentaban dos o tres "valencias" estables, como el Cu = +1 y +2, etc.



Resultaba difícil entender, por ejemplo, que la valencia estándar del cromo fuera +3, y las del platino +2 y +4, pero que sus cloruros tendieran a reaccionar con amoníaco:



Es difícil saber cuando se descubrió el primer complejo metálico. Quizá se trata el azul de prusia $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$, obtenido a principios del siglo XVIII. Sin embargo, la fecha que está registrada es 1798, cuando Tassaert descubrió el cloruro de hexaamíncobalto(III) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Las observaciones de Tassaert no se podían explicar mediante la teoría química de esa época.

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES.

La preparación de los complejos metálicos generalmente implica la reacción de una sal y alguna otra molécula o ion. Se ha hecho mucho trabajo con amoniacco. Inicialmente el nombre que se daba a los compuestos era el de la persona que los había preparado.

Complejo	Nombre	Fórmula actual
$\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Reinecke	$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$
$2\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	Sal verde de Magnus	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Erdemann	$\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	Sal de Zeise	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$

Complejo	Nombre	Fórmula Actual
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ Amarillo	Cloruro luteocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ Morado	Cloruro purpurocobáltico	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ Verde	Cloruro praseocobáltico	$\text{trans}-[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ Violeta	Cloruro violeocobáltico	$\text{cis}-[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Rojo	Cloruro roseocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$

Jørgensen intentó formular estos compuestos en forma análoga a los compuestos orgánicos.

NOMENCLATURA

Fue posible nombrar sistemáticamente a los compuestos de coordinación una vez que Werner descubrió que podían ser sales o compuestos neutros.

Las sales se designan en la forma común utilizando un nombre de dos palabras y a los compuestos neutros se les da nombre de una palabra.

Por ejemplo:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ Cloruro de hexamíncobalto(III) (Sistema de Stocks)

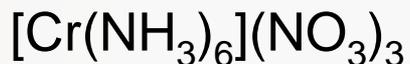
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ Diamíndicloroplatino(II)



Listado de los iones

-Se nombra primero el anión seguido del nombre del catión. Ejemplos:

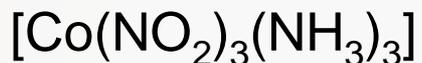
NaCl Cloruro de sodio



Nitrato de hexaamíncromo(III)

Complejos no iónicos

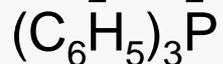
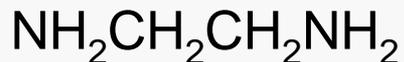
El nombre de los complejos no iónicos es una sola palabra



triamíntrinitrocobalto(III)

Nombres de los ligantes

Los ligantes neutros reciben el mismo nombre que su molécula, los ligantes negativos tienen la terminación o y los ligantes positivos (que son poco comunes) tienen la terminación io.



etilendiamina

trifenilfosfina

cloro

acetato

hidrazonio

Excepciones:

H_2O acua(o)

NH_3 amín

CO carbonil

NO nitrosil

Orden de los ligantes

Los ligantes en un complejo se enlistan en orden alfabético:

$[PtCl(NO_2)_2(NH_3)_3]_2(SO_4)$ sulfato de triamínclorodinitroplatino(IV)

$NH_4[CrBr_4(en)]$ tetrabromo(etilendiamina)cromato(III) de amonio

en = $NH_2CH_2CH_2NH_2$ = etilendiamina

Prefijos numéricos

Se usan los prefijos di-, tri-, tetra-, etc., antes de los nombres de los ligantes simples tales como bromo, nitro y oxalato; los prefijos bis-, tris-, tetraquis-, pentaquis-, etc., se usan antes de nombres complejos como etilendiamina y trialquilfosfina.

$K_3[Al(C_2O_4)_3]$ trisoxalatoaluminato(III) de potasio

$[CoCl_2(en)_2]_2SO_4$ sulfato de diclorobis(etilendiamina)cobalto(III)

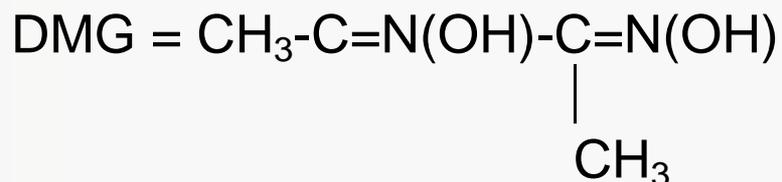
Terminación de los nombres

La terminación del metal en los complejos aniónicos es ato. En los compuestos catiónicos o neutros el nombre del metal se utiliza sin ninguna terminación característica.

$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hexacianoferrato(II) de calcio

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ sulfato de hexaacuahierro(II)

$[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ bis(dimetilglioximato)níquel(II)

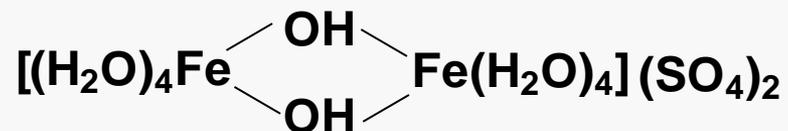


Estados de oxidación

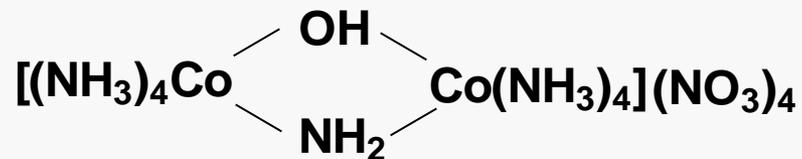
Los estados de oxidación del átomo central se designan mediante un número romano que se escribe entre paréntesis después del nombre del metal, sin espacio entre los dos. Para un estado de oxidación negativo se emplea un signo de menos antes del número romano, y 0 para estado de oxidación cero.

Grupos puente

El nombre de los ligantes que unen dos centros de coordinación va precedido por la letra griega μ , que se repite antes del nombre de cada ligante puente.



sulfato de μ -dihidroxobis(tetraacuahierro(III))



nitrateo de μ -amido- μ -hidroxobis(tetraamíncobalto(III))

Átomo de enlace

Cuando sea necesario, se puede designar el átomo de enlace de un ligante colocando el símbolo del elemento que está directamente unido, después del nombre del grupo (en letras cursivas), separada por un guión.

$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ hexatiocianato-*N*-cromato(III) de amonio

$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ hexatiocianato-*S*-platino(IV) de amonio

para el tiocianato, nitrito y cianuro, se pueden utilizar los siguientes nombres:

-SCN tiocianato

-NO₂ nitro

-CN ciano

-NCS isotiocianato

-ONO nitrito

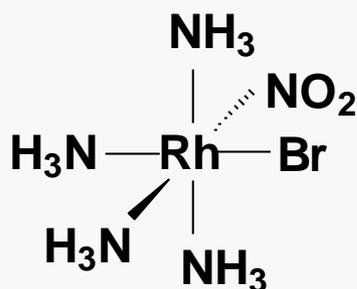
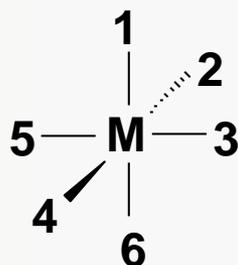
-NC isociano

Isómeros geométricos

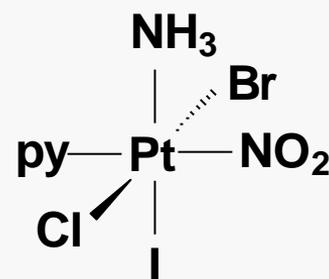
A los isómeros geométricos se les da nombre utilizando los términos *cis* que designa posiciones adyacentes (90°) y *trans* posiciones opuestas (180°). A veces es necesario utilizar un sistema numérico para designar la posiciones de cada ligante.

Para los complejos cuadrados los grupos 1-3 y 2-4 se encuentran en posiciones *trans*.

Para complejos octaédricos, los grupos en posición *trans* se numeran 1-6, 2-4 y 3-5:



ion *cis*-tetraamínbromonitrorodio(III)



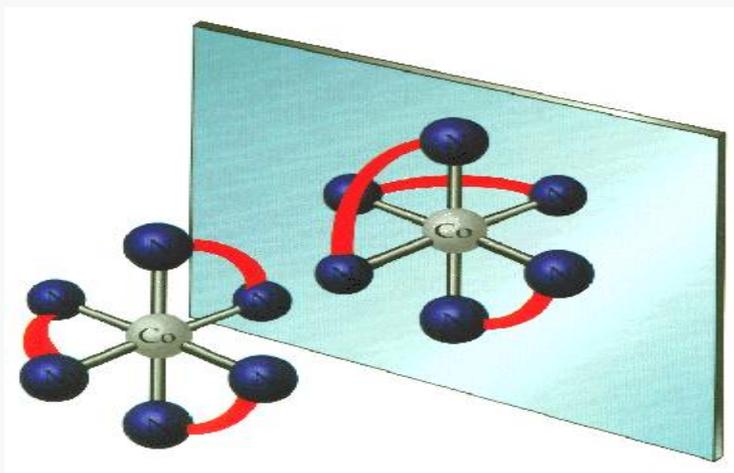
1-amín-2-bromo-4-cloro-6-iodonitro(piridina)platino(IV)

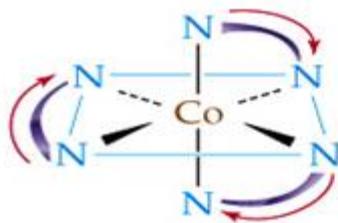
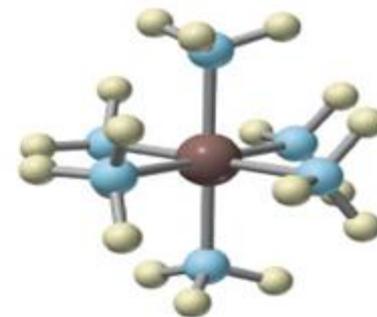
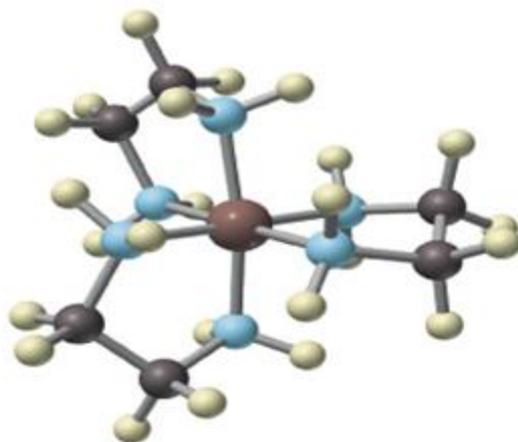
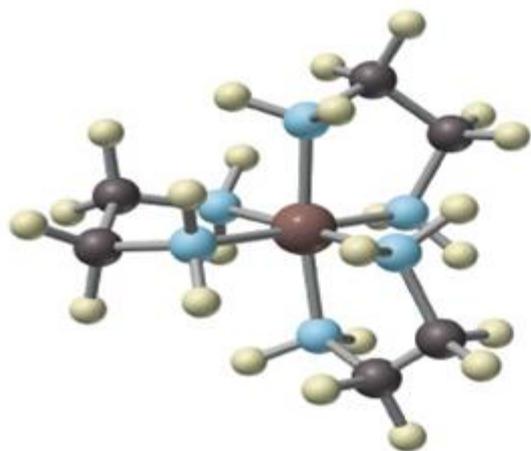
Isómeros ópticos

Si una solución rota el plano de luz polarizada amarilla (línea d del sodio) a la derecha, el soluto se designa como el isómero (+), si lo rota a la izquierda, es un isómero (-).

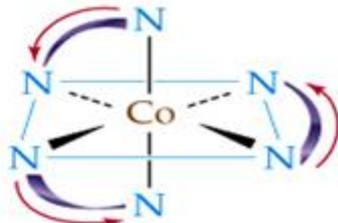
(+) $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (+)trisoxalatoiridato(III) de potasio

(-) $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ cloruro de (-)tris(etilendiamina)cromo(III)

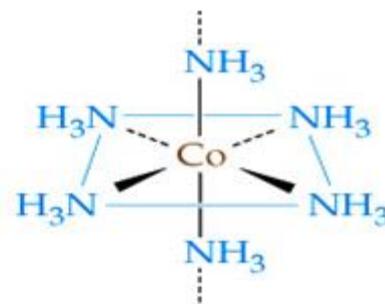




$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



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



EL ENLACE DE COORDINACIÓN

El trabajo de Werner es anterior al desarrollo del concepto electrónico del átomo que tenemos en la actualidad (aproximadamente veinte años), por lo que su teoría no describe en términos modernos la naturaleza de la valencia secundaria, es decir del ENLACE COORDINADO.

Se utilizan tres teorías para describir la naturaleza del enlace en los complejos metálicos:

- (1) teoría de unión valencia
- (2) teoría del campo cristalino
- (3) teoría de orbitales moleculares.

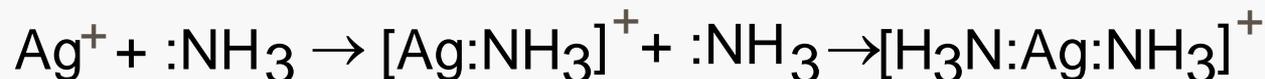


En 1916 G. N. Lewis, postuló que el enlace entre dos átomos A y B puede surgir por la compartición de un par de electrones, en que cada átomo puede aportar uno de los electrones del enlace.

Sin embargo, en la molécula de amoniaco:



el átomo de nitrógeno posee un par de electrones libre que puede utilizar para enlazarse con otro átomo, ion o molécula. El enlace formado se conoce como Enlace Covalente Coordinado.



Reacciones de ácidos-bases de Lewis.



ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL ÁTOMO

Note que la energía de los orbitales en el nivel 4 es:

$$4s < 4p < 4d < 4f,$$

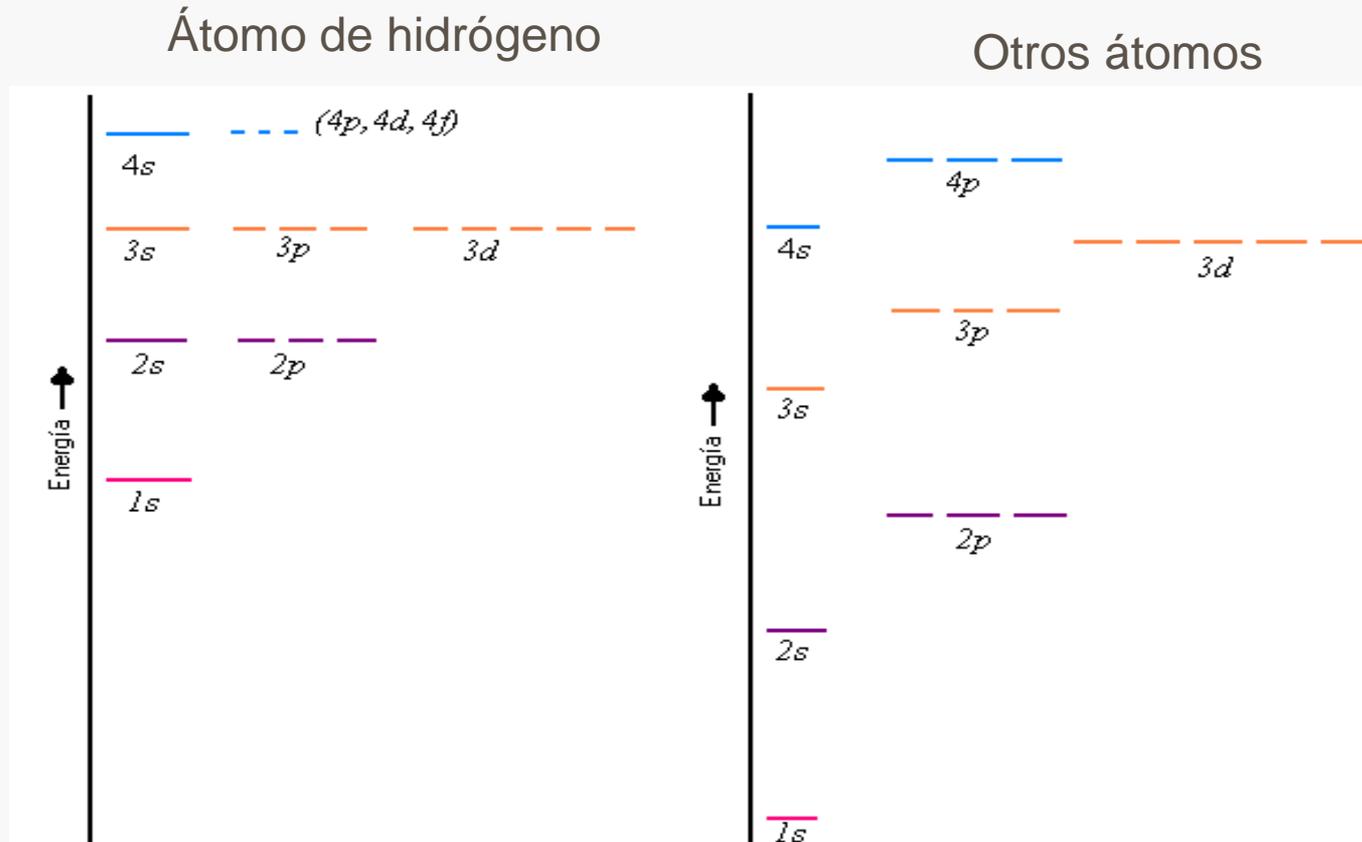
sin embargo,

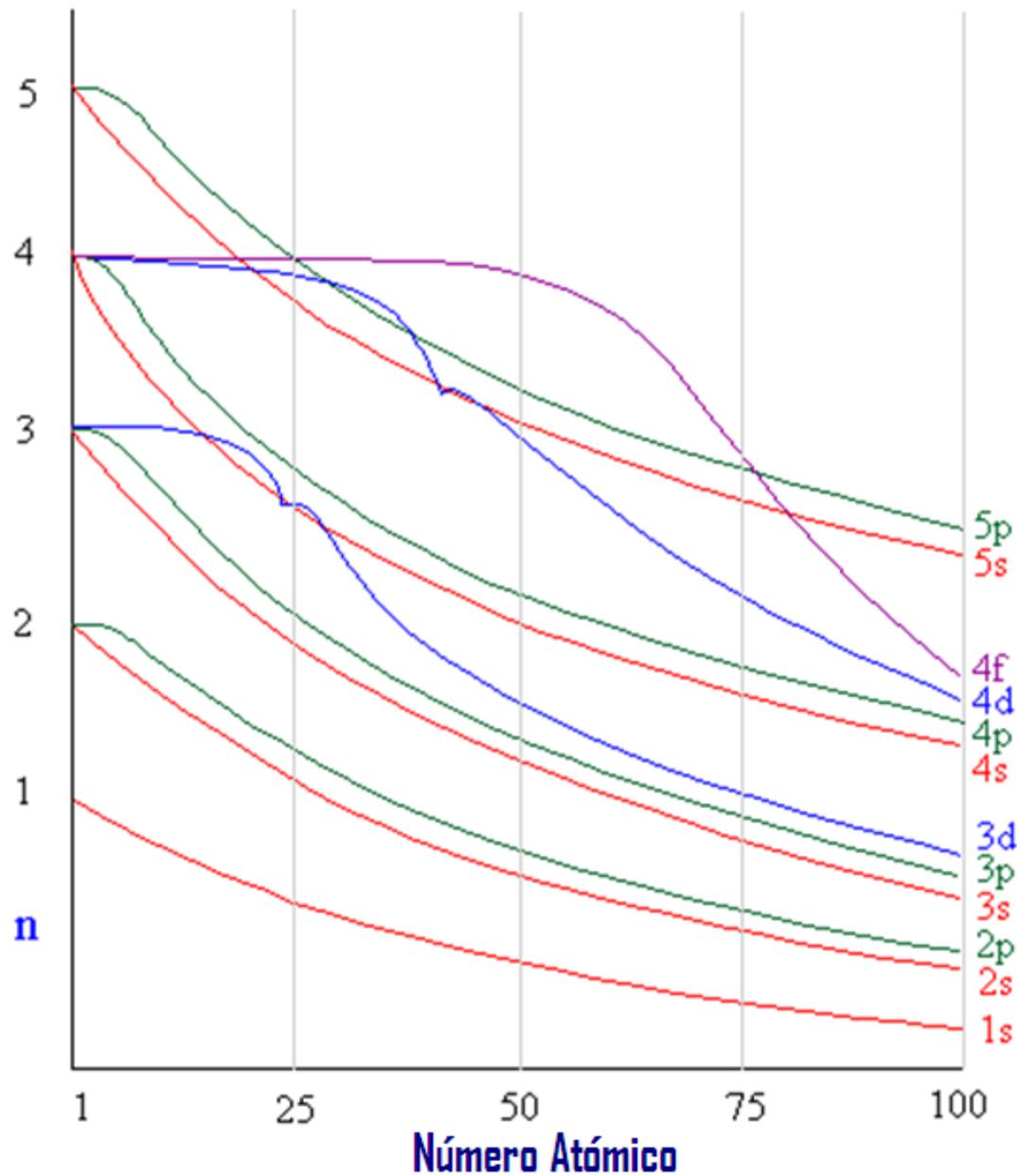
$$4s < 3d \text{ y } 6s < 4f$$

La energía de los orbitales se ve influenciada por la carga nuclear del átomo y por la naturaleza y número de los otros electrones en el átomo. De esta manera los orbitales 3d del potasio tienen mayor energía que el 4s, para el escandio tienen energía comparable; mientras que para el cinc el orbital 4s es de mayor energía que el 3d.

Los electrones se acomodan en los orbitales de acuerdo a la **REGLA DE HUND**.

Dos factores controlan la energía de un orbital para la mayoría de los átomos: el tamaño y la forma del orbital, según se muestra en la siguiente figura:





Energía de los orbitales en función del número atómico

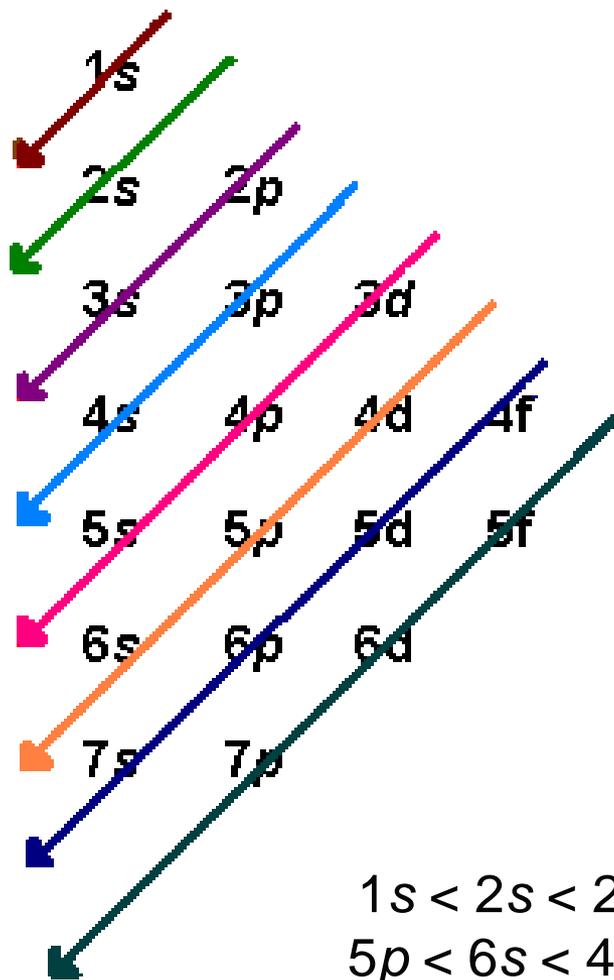
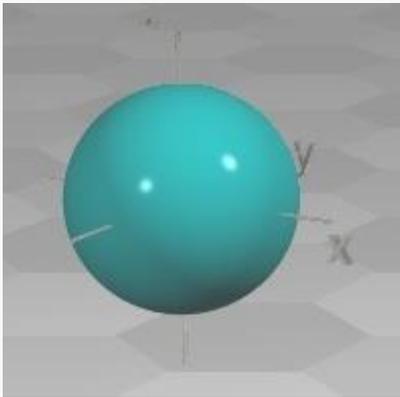


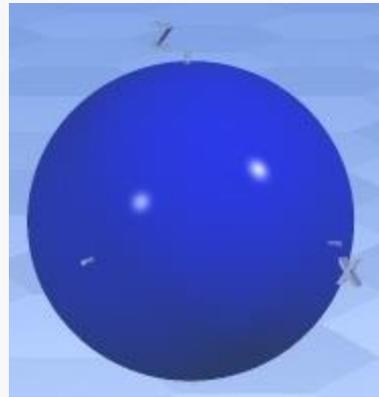
Diagrama empleado para determinar el llenado de los orbitales

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p < 8s \dots$

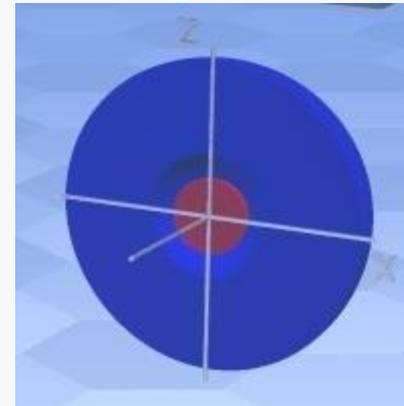
FORMAS DE LOS ORBITALES.



Orbital 1s

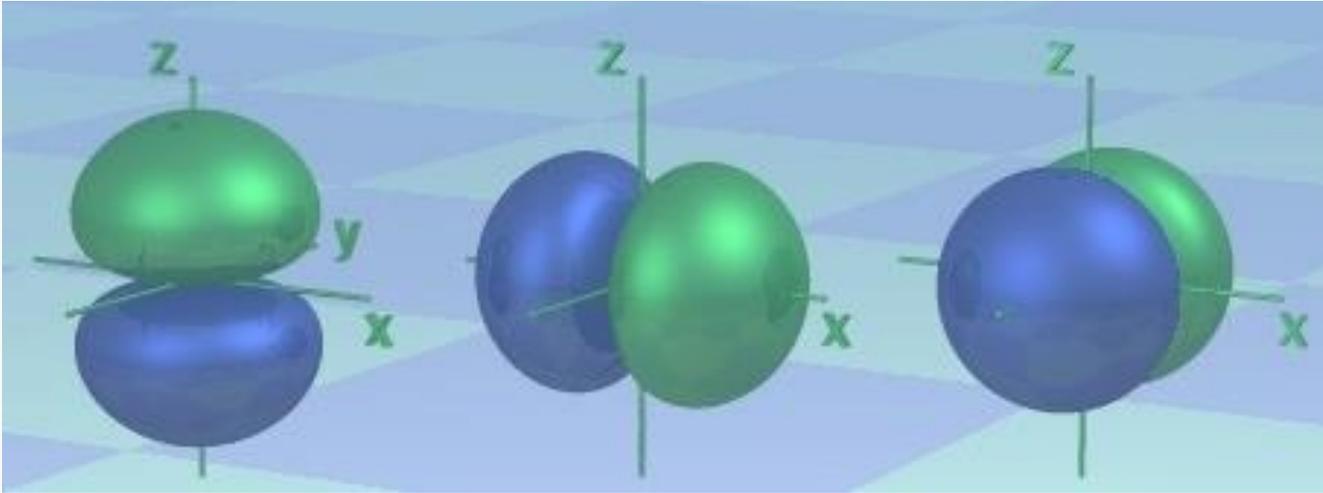


Orbital 2s

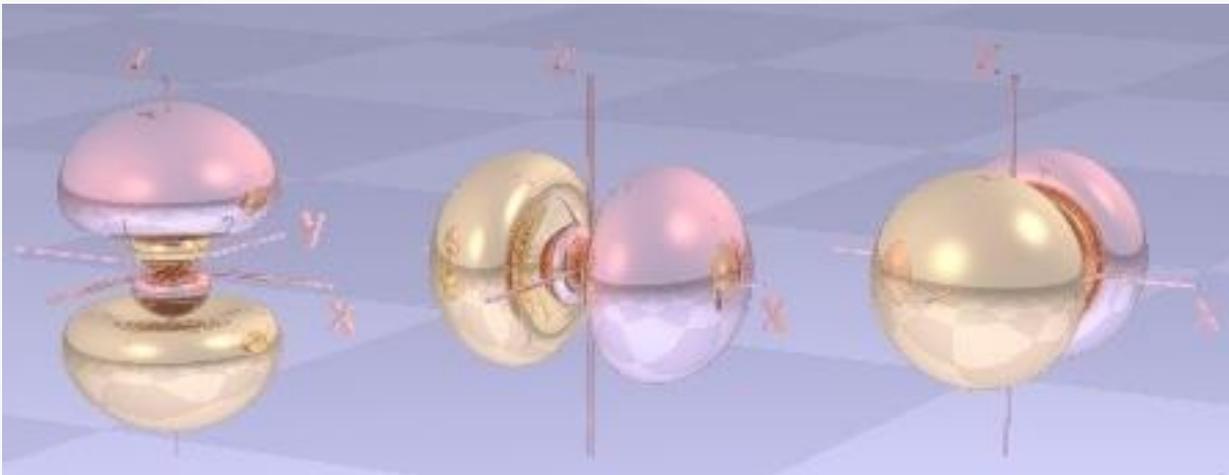


<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/4f/index.html>

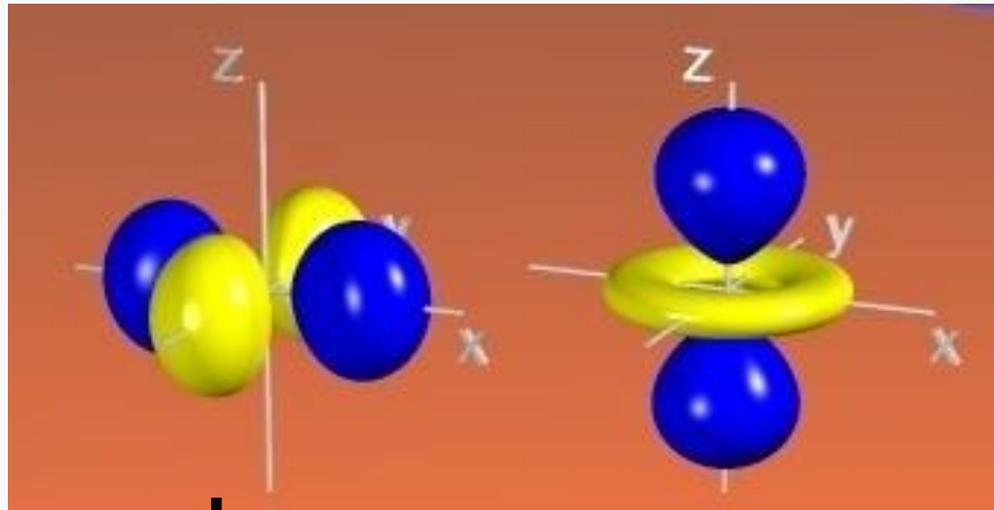
Orbitales 2p



Orbitales 3p

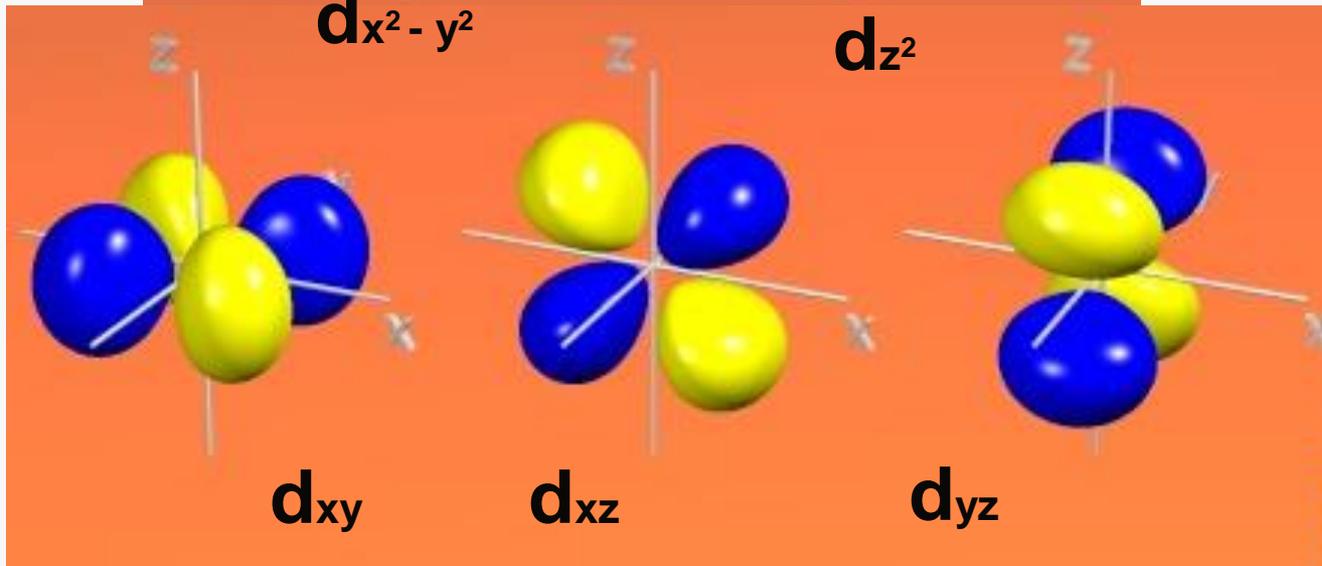


Orbitales 3d



$d_{x^2-y^2}$

d_{z^2}

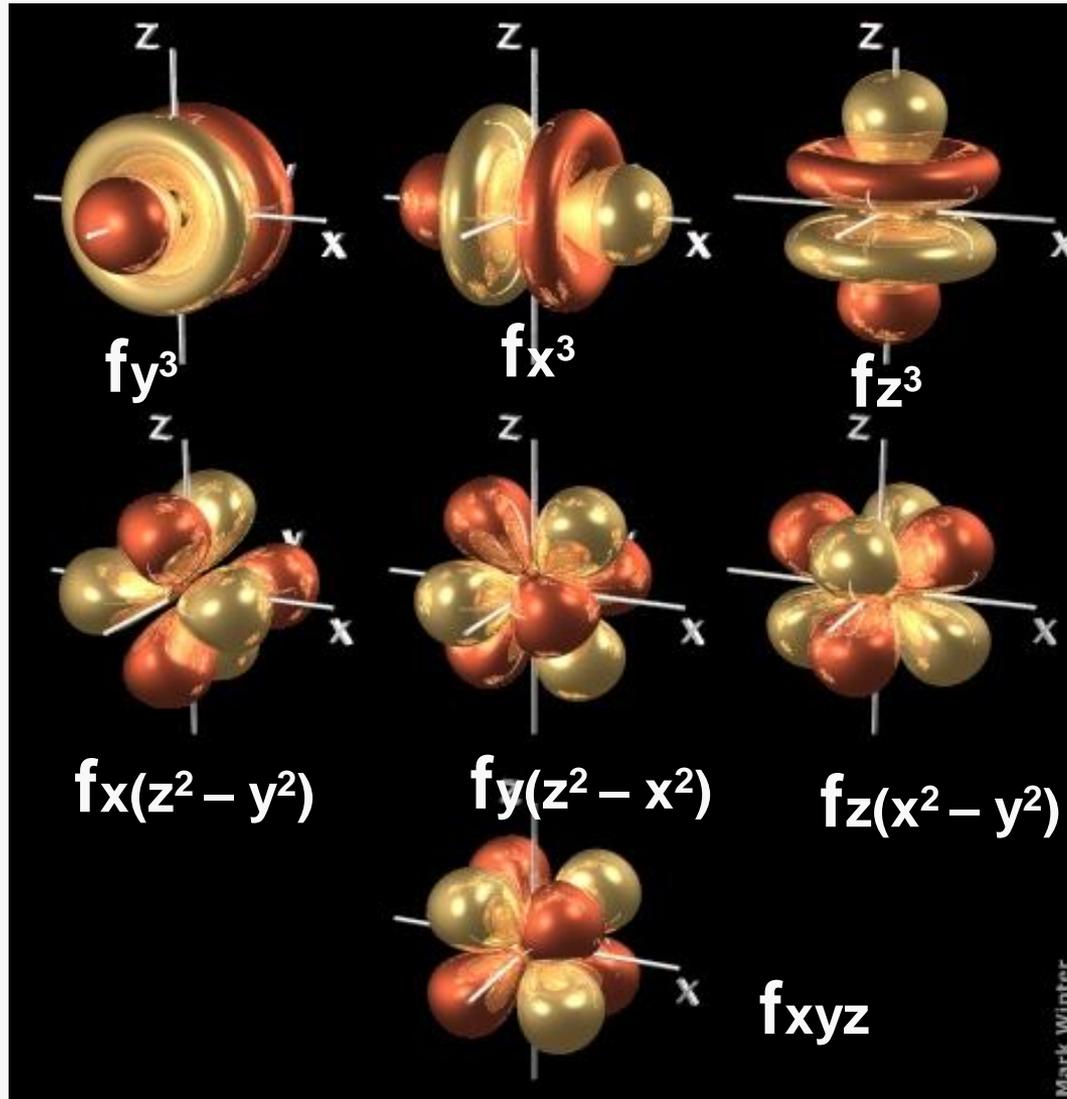


d_{xy}

d_{xz}

d_{yz}

Orbitales 4f



PERÍODO	GRUPO																18	
	1											13	14	15	16	17	2	
1	1 H HIDRÓGENO																	2 He HELIO
2	3 Li LITIO	4 Be BERILIO											5 B BORO	6 C CARBONO	7 N NITRÓGENO	8 O OXÍGENO	9 F FLÚOR	10 Ne NEÓN
3	11 Na SODIO	12 Mg MAGNESIO	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al ALUMINIO	14 Si SILICIO	15 P FÓSFORO	16 S AZUFRE	17 Cl CLORO	18 Ar ARGÓN
4	19 K POTASIO	20 Ca CALCIO	21 Sc ESCANDIO	22 Ti TITANIO	23 V VANADIO	24 Cr CROMO	25 Mn MANGANESO	26 Fe HIERRO	27 Co COBALTO	28 Ni NIQUEL	29 Cu COBRE	30 Zn ZINC	31 Ga GALIO	32 Ge GERMANIO	33 As ARSÉNICO	34 Se SELENIO	35 Br BROMO	36 Kr CRIPTÓN
5	37 Rb RUBIDIO	38 Sr ESTRONCIO	39 Y ITRIO	40 Zr CIRCONIO	41 Nb NIOBIO	42 Mo MOLIBDENO	43 Tc TECNOCIO	44 Ru RUTENIO	45 Rh RODIO	46 Pd PALADIO	47 Ag PLATA	48 Cd CADMIO	49 In INDIO	50 Sn ESTAÑO	51 Sb ANTIMONIO	52 Te TELURO	53 I YODO	54 Xe XENÓN
6	55 Cs CESIO	56 Ba BARIO	57 La LANTANO	72 Hf HAFNIO	73 Ta TANTALO	74 W WOLFRAMIO	75 Re RENIÓ	76 Os OSMIO	77 Ir IRIDIO	78 Pt PLATINO	79 Au ORO	80 Hg MERCURIO	81 Tl TALIO	82 Pb PLOMO	83 Bi BISMUTO	84 Po POLONIO	85 At ASTATO	86 Rn RADÓN
7	87 Fr FRANCIO	88 Ra RADIO	89 Ac ACTINIO	104 Rf RIFORADIO	105 Db DUBNIO	106 Sg SUBORGIO	107 Bh BOHRIÓ	108 Hs HASSIO	109 Mt METELIO	110 Uun UNUNUNIO	111 Uuu UNUNUNIO	112 Uub UNUNBIO		114 Uuq UNUNQUATRO		116 Uuh UNUNSEIS		118 Uuo UNUNOCHO

NÚMERO ATÓMICO — 26

Fe — SÍMBOLO

HIERRO — NOMBRE DEL ELEMENTO

LANTÁNIDOS	6	58 Ce CERIO	59 Pr PRISODIMIO	60 Nd NEODIMIO	61 Pm PROMECIO	62 Sm SAMARIO	63 Eu EUROPIO	64 Gd GADOLINO	65 Tb TARBIO	66 Dy DISPROSIO	67 Ho HOLMIO	68 Er ERBIO	69 Tm TULIO	70 Yb HARBIO	71 Lu LUTECIO
ACTÍNIDOS	7	90 Th TORIO	91 Pa PROTACTINIO	92 U URANIO	93 Np NEPTUNIO	94 Pu PLUTONIO	95 Am AMERICIO	96 Cm CURIO	97 Bk BERKELIO	98 Cf CALIFORNIO	99 Es EINSTEINO	100 Fm FERMIO	101 Md MENDELIVIO	102 Np NOBELIO	103 Lr LAURENCIO



MODELO DE WERNER

Los complejos de coordinación forman una clase muy amplia e importante de sustancias químicas. Si se menciona un ejemplo muy conocido se puede mencionar $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

De hecho todos los iones en solución acuosa están coordinados a moléculas de agua y forman parte de este grupo de sustancias. El proceso de hidratación es un ejemplo de una reacción de coordinación.

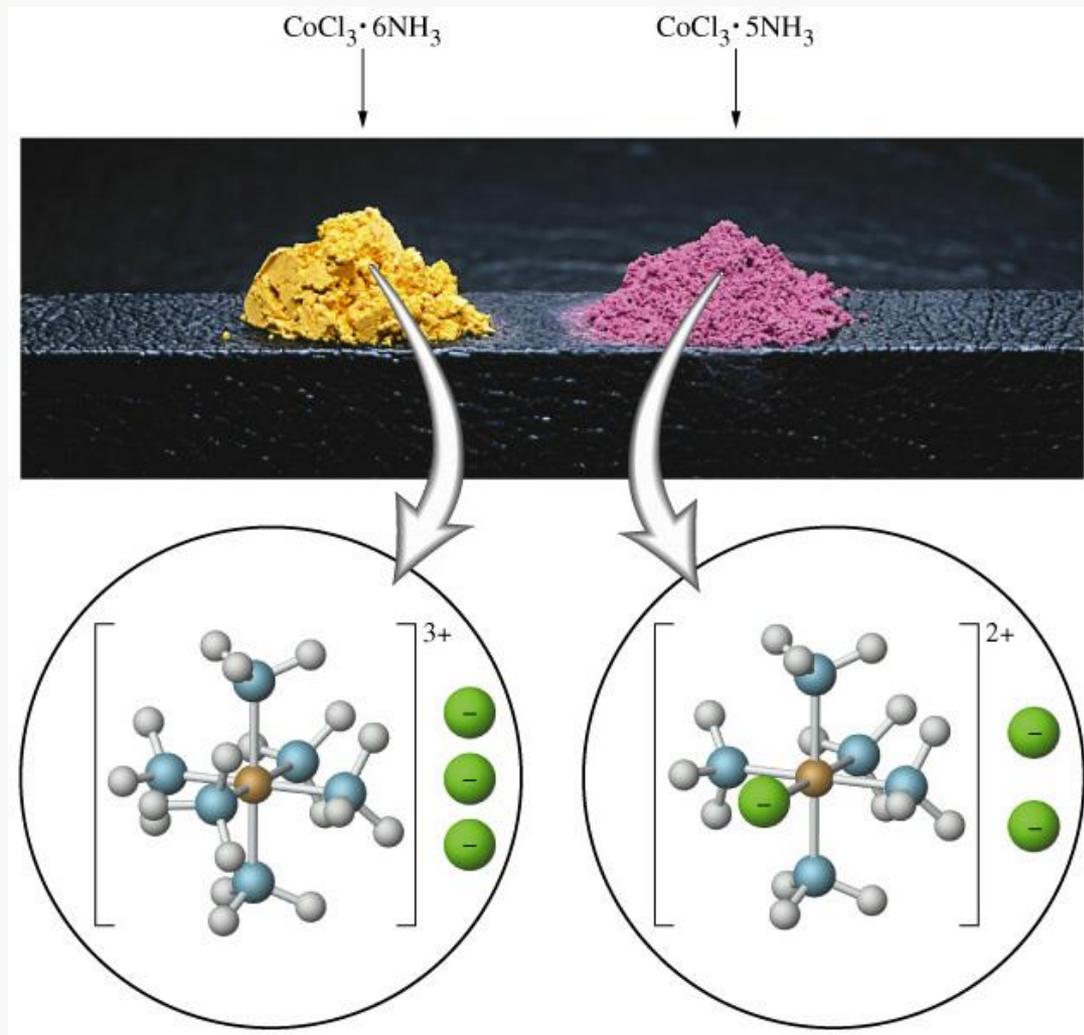


En adición a las reacciones entre iones y moléculas neutras polares, el enlace de cationes con grupos de aniones conduce a la formación de complejos de coordinación, por ejemplo el ion ferroso se combina con iones cianuro (CN^-) para formar el complejo hexaciano ferrato, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Este complejo es tan estable, que cuando se encuentra en solución hay poca evidencia de que existan iones ferroso o cianuro libres.



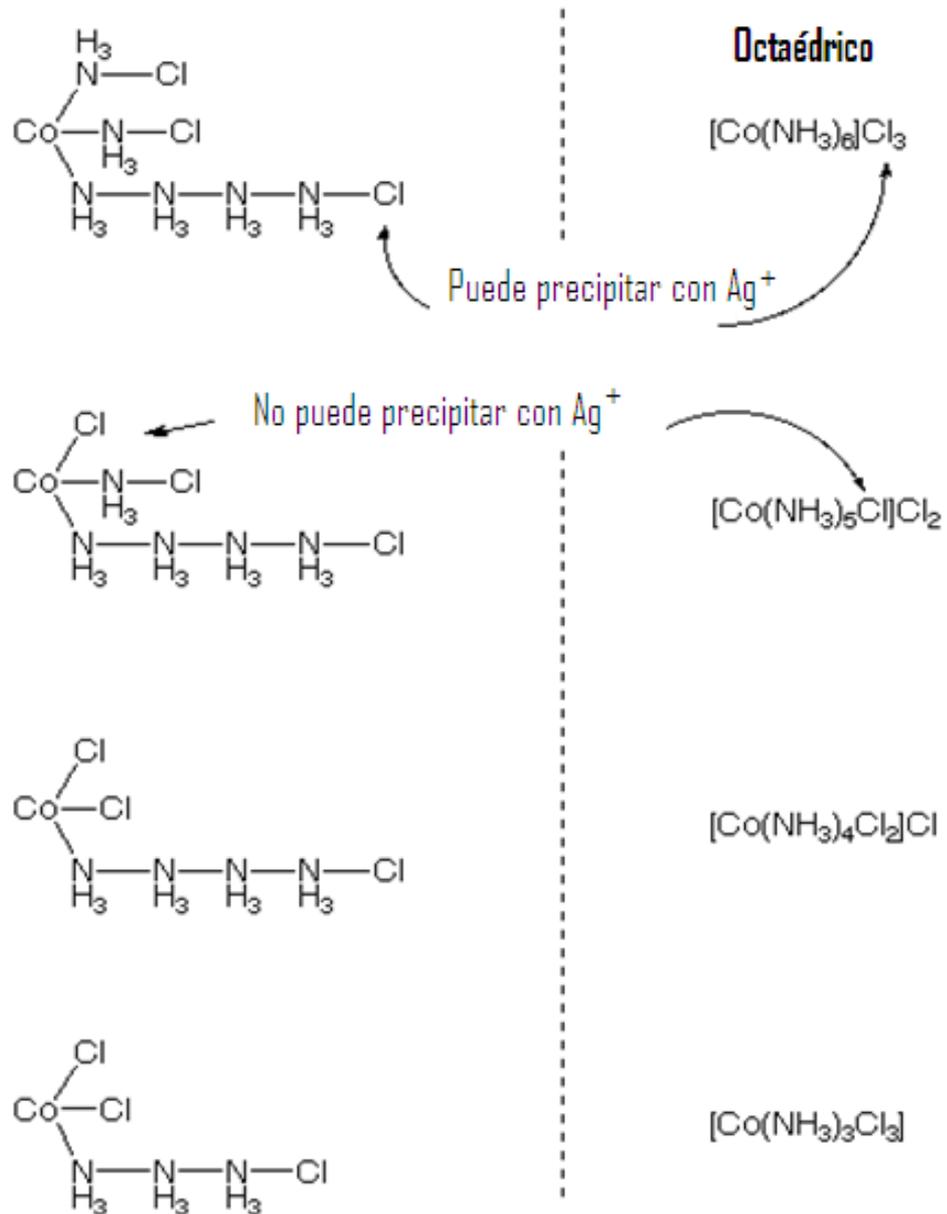
Desarrolló su teoría a los 26 años, recibió el Premio Nobel en 1913, en 25 años supervisó 200 estudiantes de doctorado y publicó la síntesis de más de 8000 complejos.





Sophus Mads Jørgensen (Julio 4, 1837- Abril 1, 1914). Danés

Jørgensen



Werner



La teoría de coordinación de Werner es muy sencilla y se puede expresar mediante los siguientes postulados:

1.- Para un ion existen dos tipos de valencias:

- Valencias primarias o ionizables
- Valencias secundarias o no ionizables

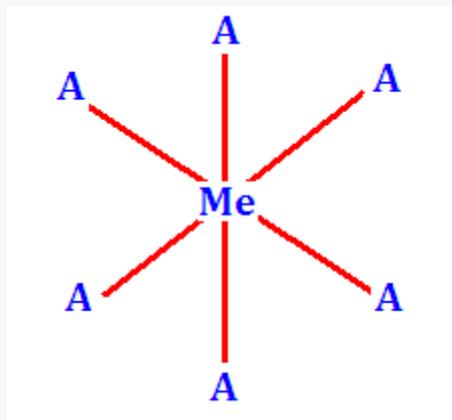
2.- El número de valencias secundarias para un ion es constante, por ejemplo seis para Pt^{4+} , Co^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} ; cuatro para Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ; dos para Cu^{+} , Ag^{+} y Hg^{2+} .

3.- Las valencias secundarias deben satisfacerse por los aniones o moléculas neutras que tienen pares electrónicos libres (p. ej. haluros, cianuro, aminas, amoniacó, agua, etc.)

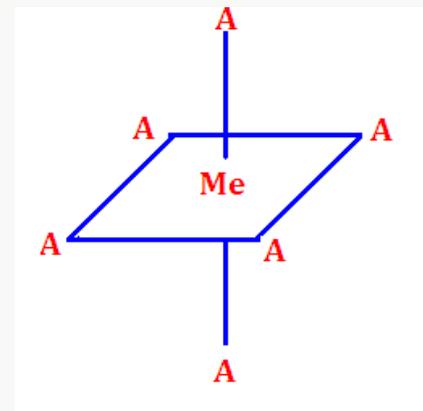
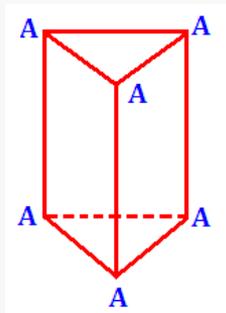


4.- En un compuesto las valencias secundarias deben satisfacerse totalmente. Una vez satisfechas éstas, se satisfacen las valencias primarias por aniones en caso de que el complejo formado sea catiónico, o por cationes si éste fuera aniónico.

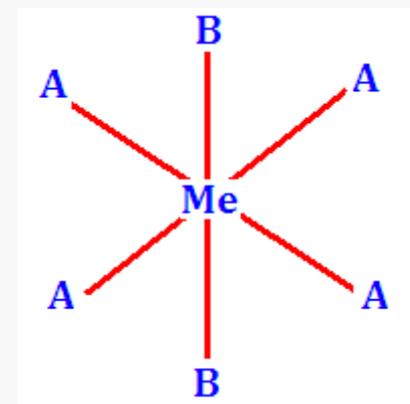
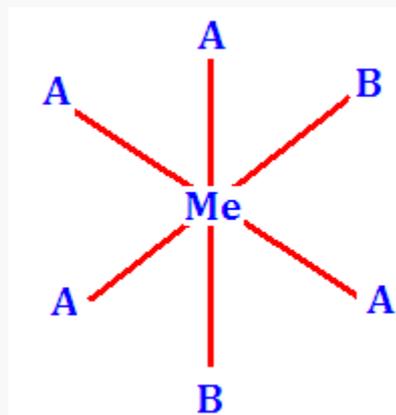
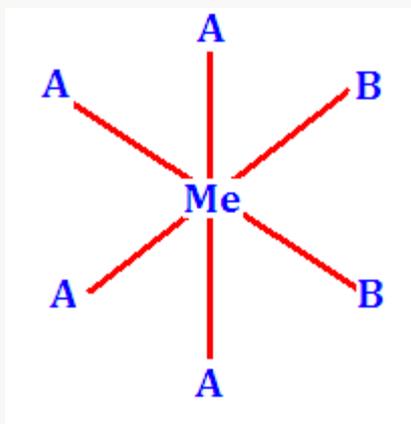
5.- Las valencias secundarias están fijas en el espacio y poseen un arreglo geométrico definido, aún en solución. Así las cuatro valencias secundarias del níquel son tetraédricas, del cobre(II) son planas y las seis del cobalto(III) o del cromo(III) son octaédricas.

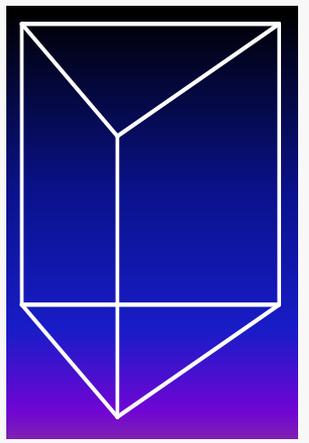
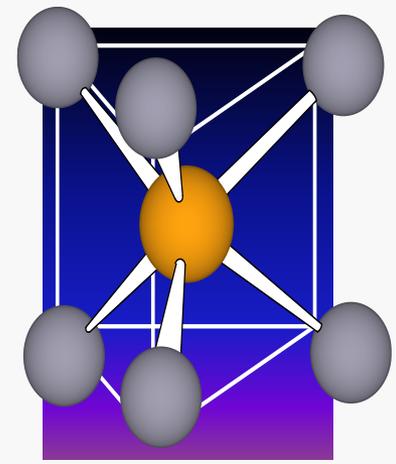
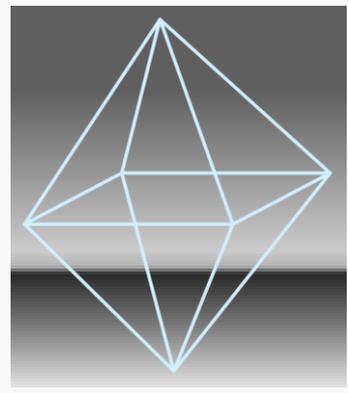
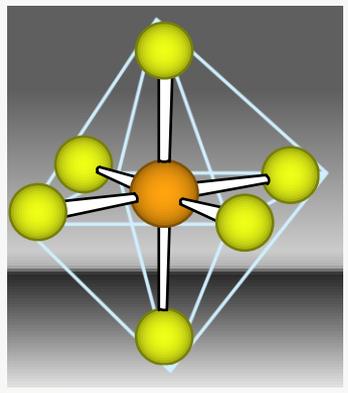
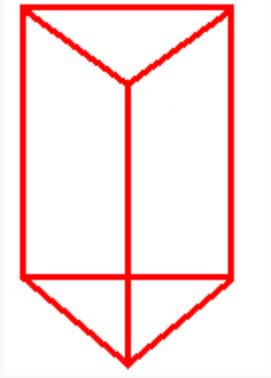
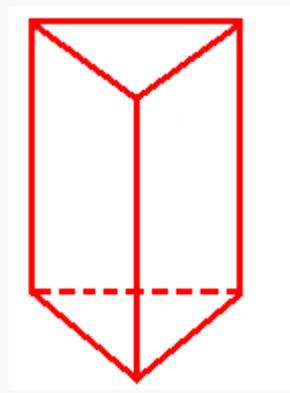
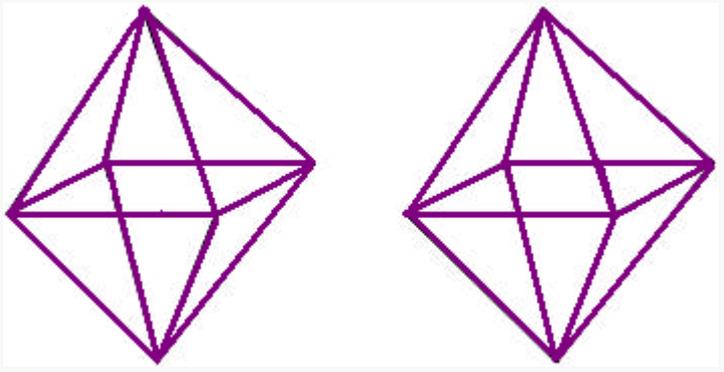


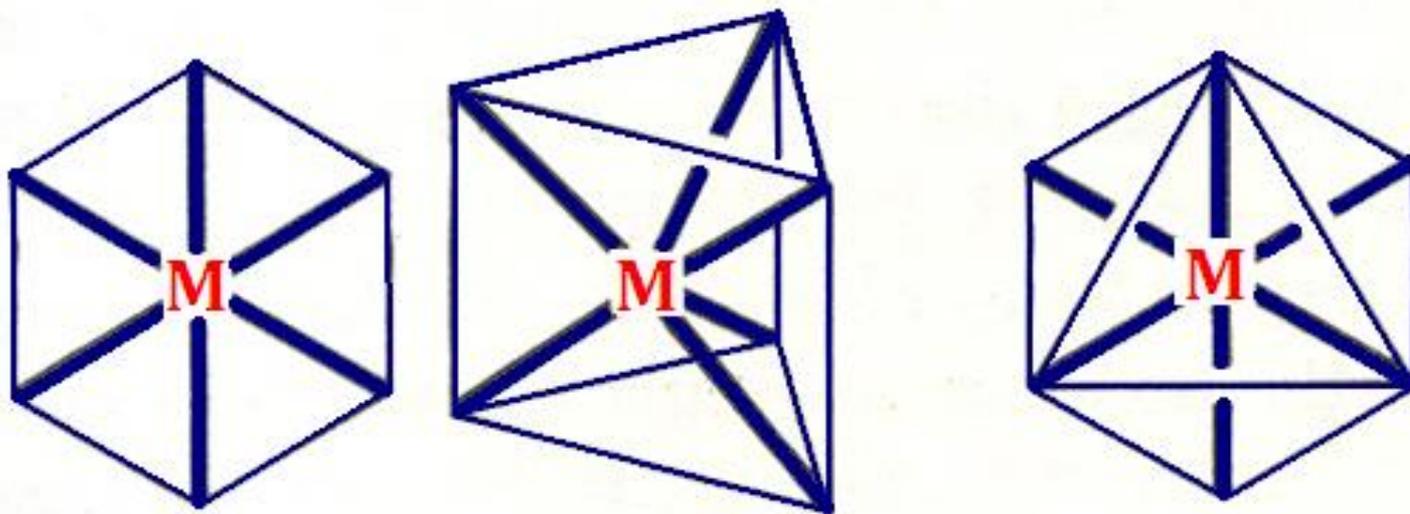
Isómeros MA₆



Isómeros MA₄B₂







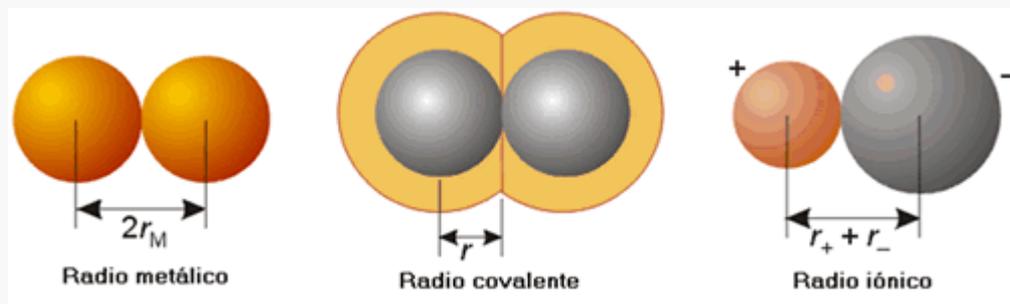
Fórmula	Plana	Trigonal Prismática	Octaédrica	Experimental
MA_5B	1	1	1	1
MA_4B_2	3	3	2	2
MA_3B_3	3	3	2	2

LOS METALES DE TRANSICIÓN Y LAS PROPIEDADES PERIÓDICAS.

-Se analizarán algunas de las propiedades periódicas que muestran los metales de transición.

RADIOS METÁLICOS

Los radios de los metales de transición disminuyen conforme aumenta el número atómico en un periodo, el mínimo se encuentra en los elementos del Grupo VIII.

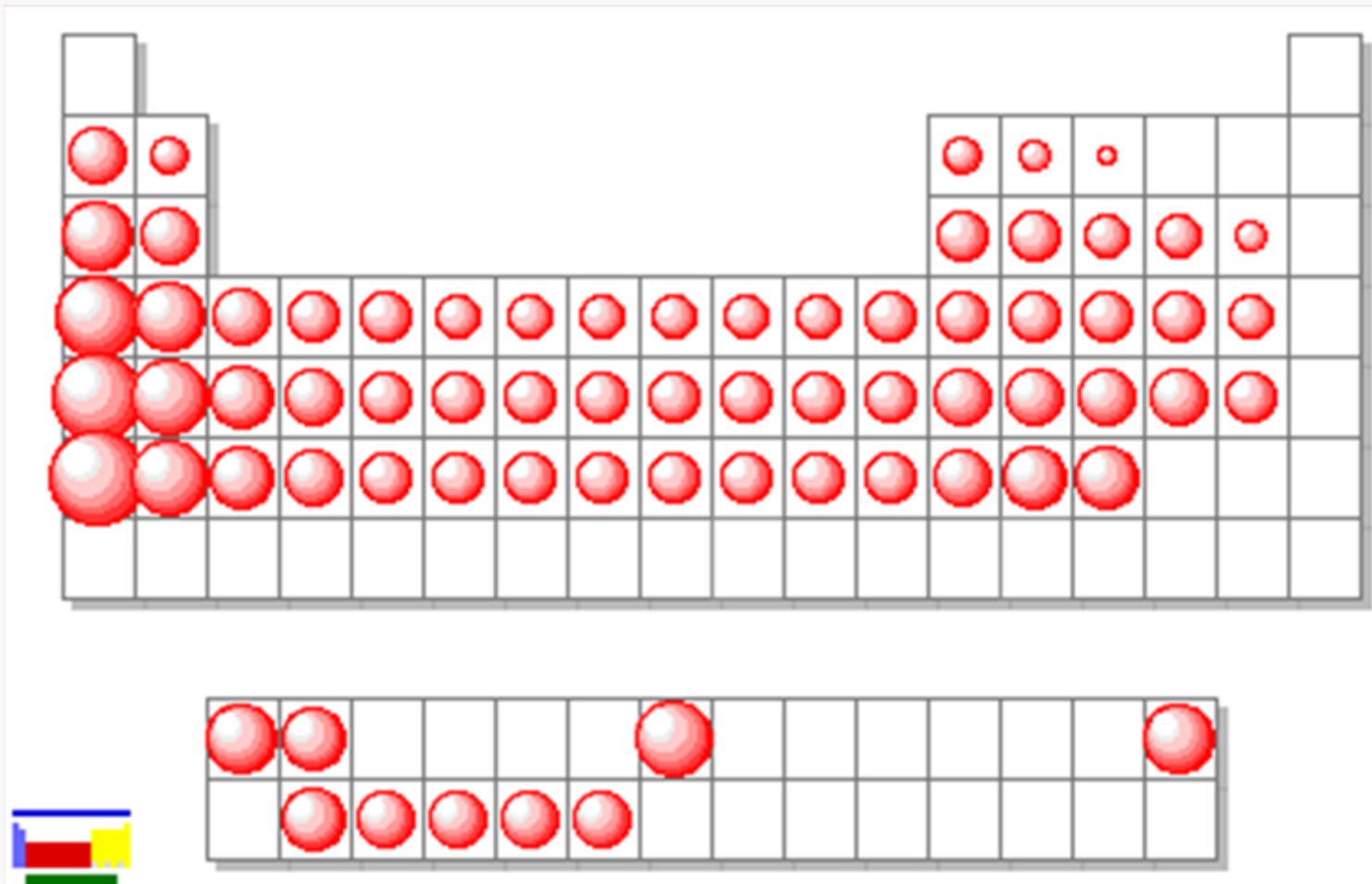




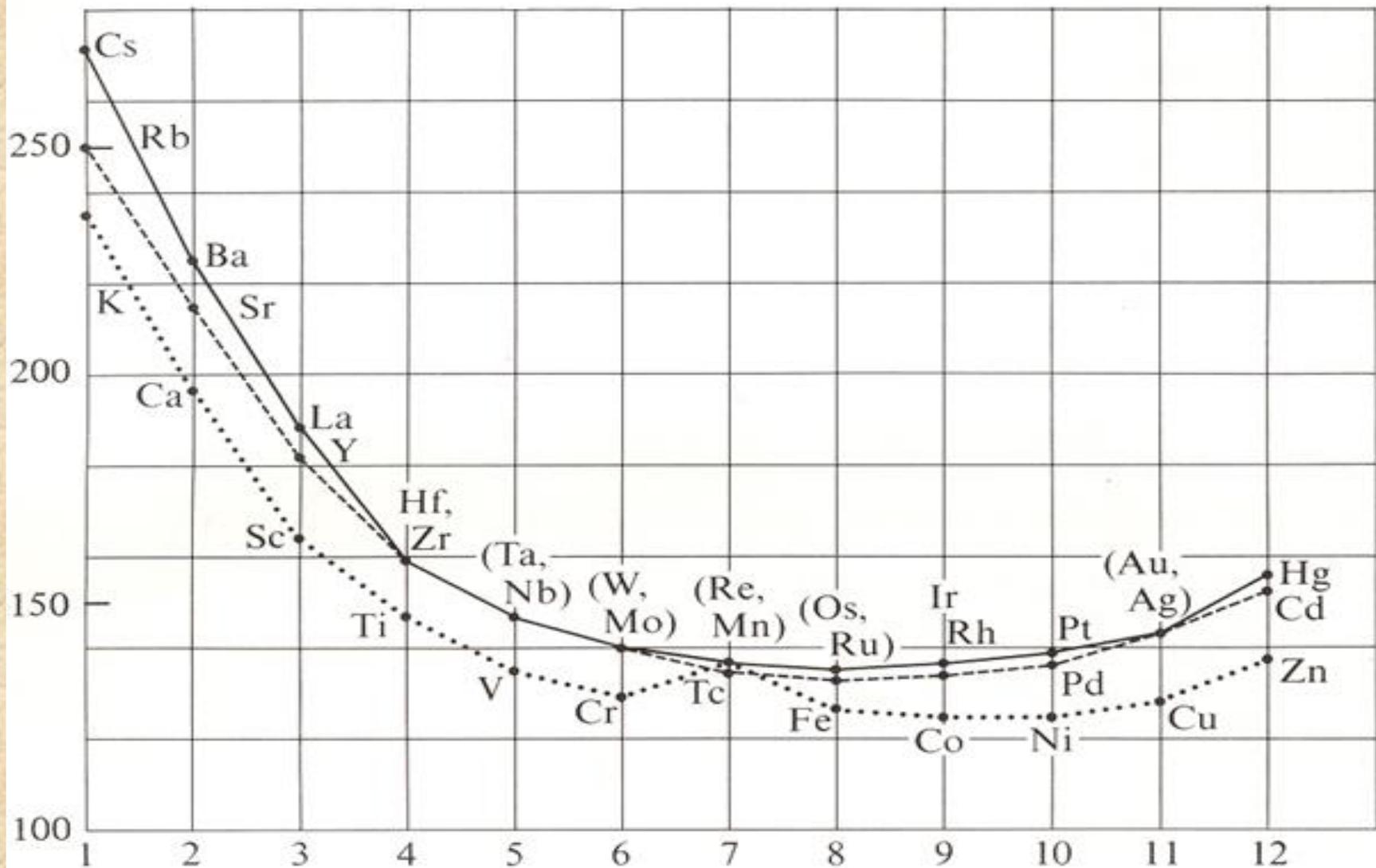
Este resultado se explica claramente dado que al aumentar el número de electrones d hay una contracción de los orbitales del *core* y de los orbitales d ; sin embargo cuando se ocupan los orbitales de antienlace se aprecia un aumento de la distancia M-M.

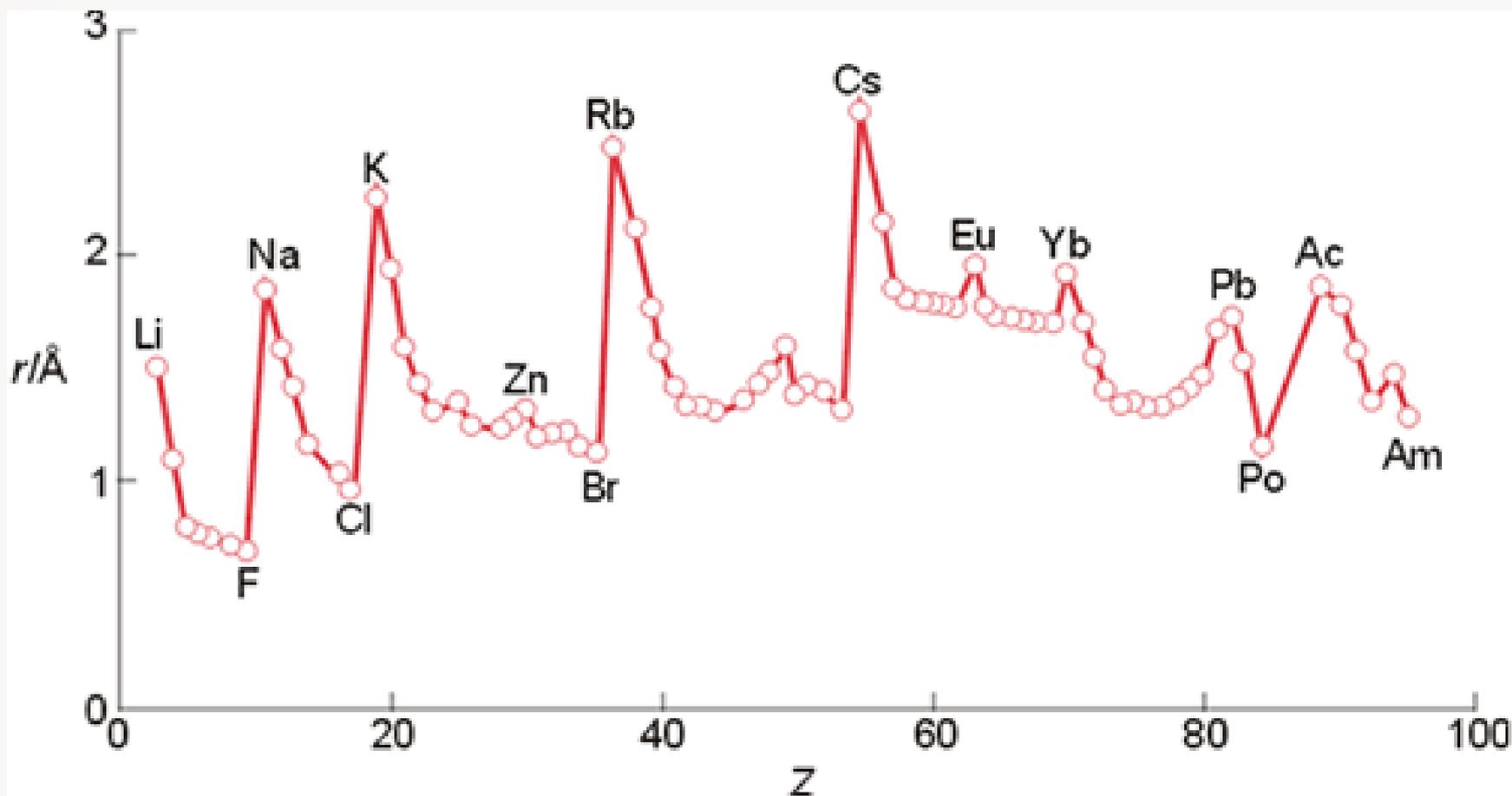
El aumento en tamaño al pasar del 5o. al 6o. periodo es menor que el aumento entre el 4o. y el 5o. y se debe a la "contracción lantánida".

Radio Metálico



Radio metálico (pm) de los elementos de transición en función del número de electrones de valencia.





Variación del radio atómico de los elementos con el número atómico

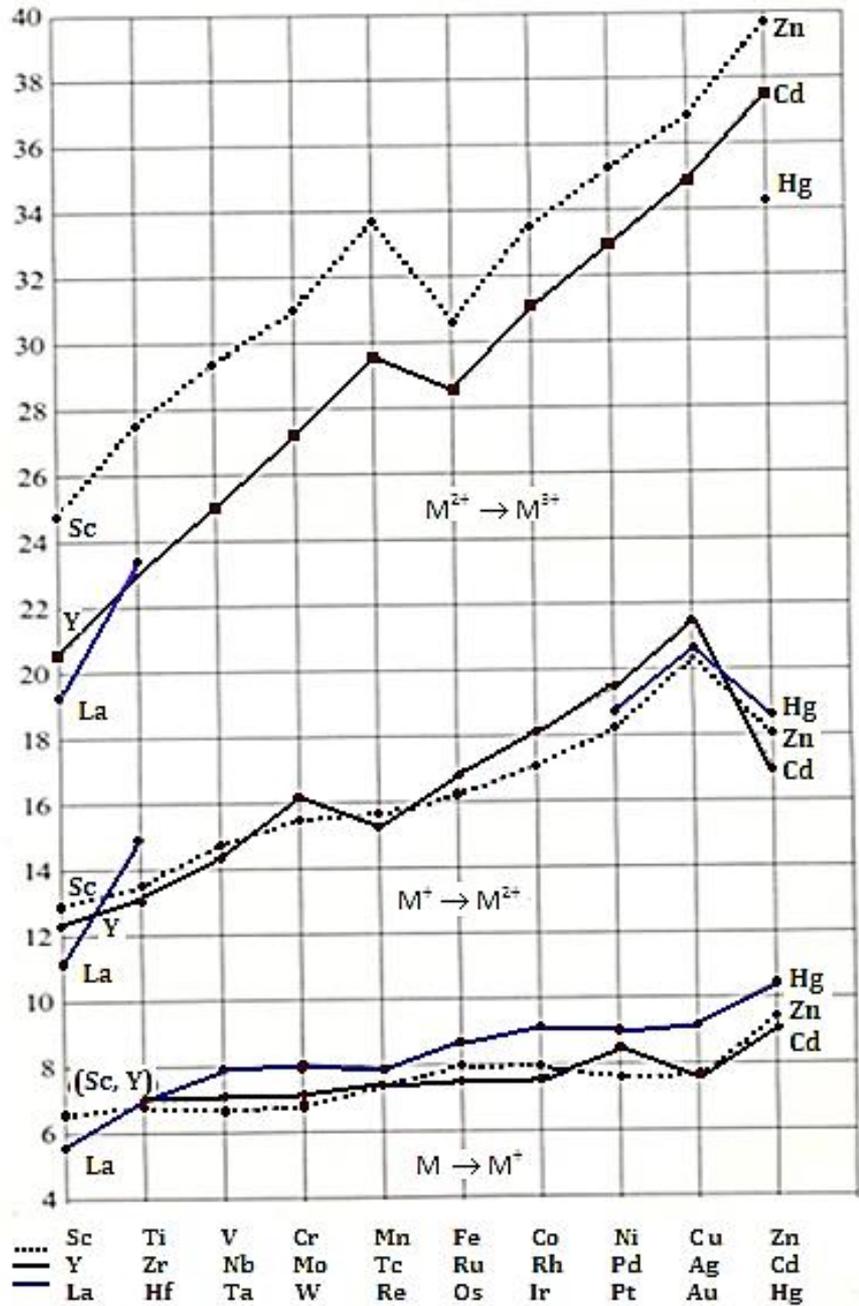
Lantano	La	57	(Xe) 5d ¹ 6s ²
Cerio	Ce	58	(Xe) 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodimio	Pr	59	(Xe) 4f ³ 6s ²
Neodimio	Nd	60	(Xe) 4f ⁴ 6s ²
Prometio	Pm	61	(Xe) 4f ⁵ 6s ²
Samarico	Sm	62	(Xe) 4f ⁶ 6s ²
Europio	Eu	63	(Xe) 4f ⁷ 6s ²
Gadolinio	Gd	64	(Xe) 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Terbio	Tb	65	(Xe) 4f ⁹ 6s ²
Disprosio	Dy	66	(Xe) 4f ¹⁰ 6s ²
Holmio	Ho	67	(Xe) 4f ¹¹ 6s ²
Erbio	Er	68	(Xe) 4f ¹² 6s ²
Tulio	Tm	69	(Xe) 4f ¹³ 6s ²
Iterbio	Yb	70	(Xe) 4f ¹⁴ 6s ²
Lutecio	Lu	71	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

POTENCIALES DE IONIZACIÓN

Se presenta la variación de las tres primeras energías de ionización para los elementos de transición.

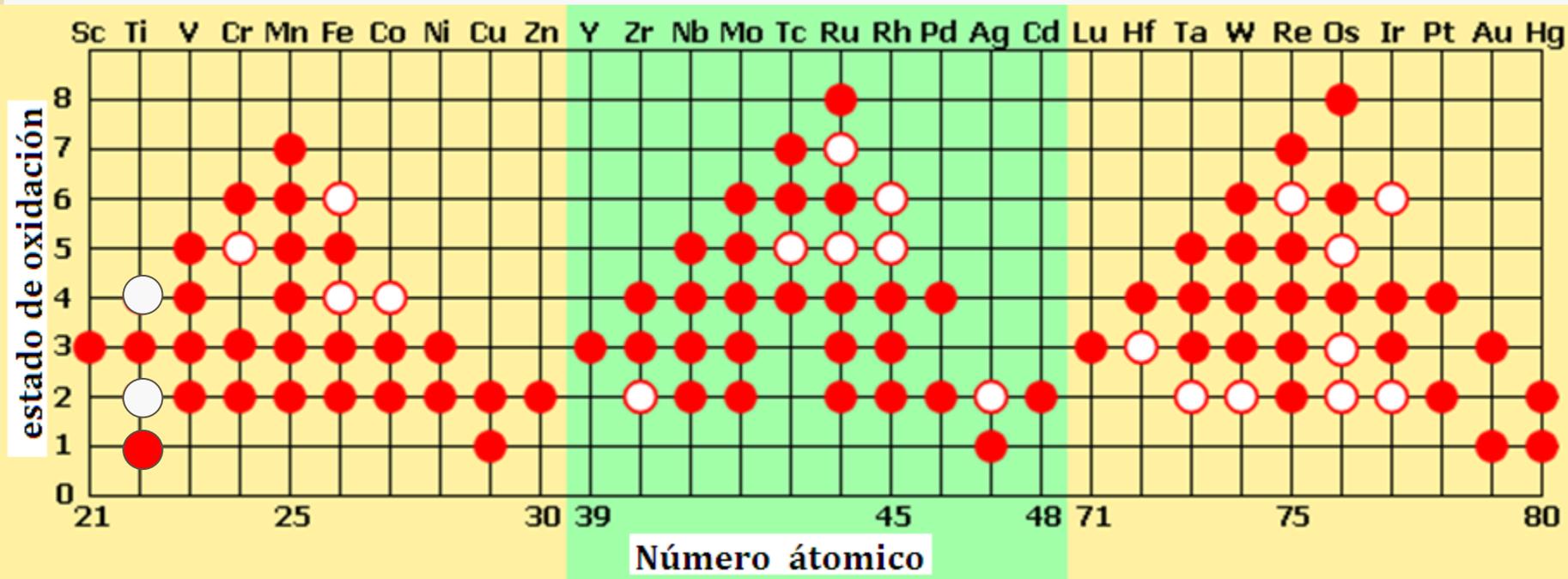
a) En los tres periodos se observa un aumento general debido al aumento de carga nuclear efectiva en un periodo.

b) Para los iones M^{2+} se observa una discontinuidad en d^6 . Los elementos de transición que se encuentran en la parte izquierda de la tabla tienen menores potenciales de ionización por lo que su estado de oxidación corresponderá al número del grupo, los del lado derecho formarán iones $2+$. La segunda energía de ionización es tan pequeña que la química de iones M^{2+} es más común.



Potencial de ionización (eV) de los elementos de transición en función del número atómico

Estados de oxidación de los elementos de transición en función del número atómico



El círculo rojo indica los estados de oxidación más estables, el círculo hueco muestra aquéllos que son poco estables

NÚMERO ATÓMICO EFECTIVO.

Los gases nobles son muy poco reactivos. Los compuestos que mediante la compartición de pares de electrones adquieren configuración de gas noble tienden a ser muy estables.

El Prof. Sidgwick (Oxford) postuló que el metal central debería estar rodeado por un número suficiente de ligantes de forma que el número total de electrones alrededor de él fuera el mismo que el del gas noble siguiente. El número de electrones que rodea al metal central se conoce como número atómico efectivo (NAE).

Ejemplo:



Co número atómico efectivo 27 (27 electrones)

Co(III) 27-3 = 24 electrones

6(NH₃) 2 x 6 = 12 electrones

NAE de Co(III) en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ = 24+12 = 36 electrones

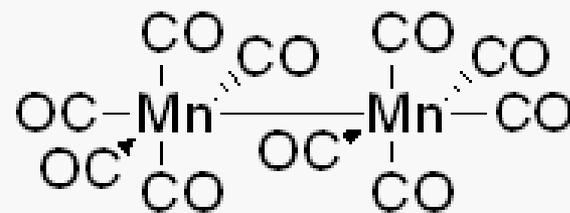
En forma semejante, los valores de NAE para otros complejos metálicos igualan los números atómicos de los gases nobles.

Existen sin embargo, muchas excepciones a esta regla, por ejemplo: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ y $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ con NAE's de 50 y 38.

Los carbonilos metálicos y sus derivados generalmente cumplen esta regla. Es posible predecir con precisión números de coordinación de los carbonilos simples y también si existen como monómeros. Por ejemplo, el Número atómico efectivo (NAE) para los complejos tetracarbonilníquel(0), pentacarbonilhierro(0) es 36.

Ejemplo, el carbonilo de manganeso tiene la fórmula:
 $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$

Electrones de cada Mn	= 25
Electrones de 5(CO)	= 10
Electrones del enlace Mn-Mn	= <u>01</u>
	36





TEORIA DE ENLACE VALENCIA

La teoría de enlace valencia fue desarrollada por Linus Pauling, (California Institute of Technology), quien recibió dos Premios Nobel.

Explica en forma razonable:

- Estructura de los complejos**
- Propiedades magnéticas**



Es útil mostrar las representaciones de unión valencia de los complejos $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

En primer lugar, se debe saber a partir de datos experimentales que el hexafluorocobaltato(III) tiene cuatro electrones desapareados, mientras que el otro compuesto es diamagnético.

Cada ligante, base de Lewis, aporta dos electrones para formar un enlace covalente coordinado.



Las combinaciones adecuadas de los orbitales atómicos del metal se mezclan para dar un nuevo conjunto de orbitales llamados:
orbitales híbridos.

En los sistemas hexacoordinados los orbitales híbridos incluyen a los orbitales:



Los seis orbitales resultantes sp^3d^2 o d^2sp^3 se dirigen hacia los vértices de un octaedro.

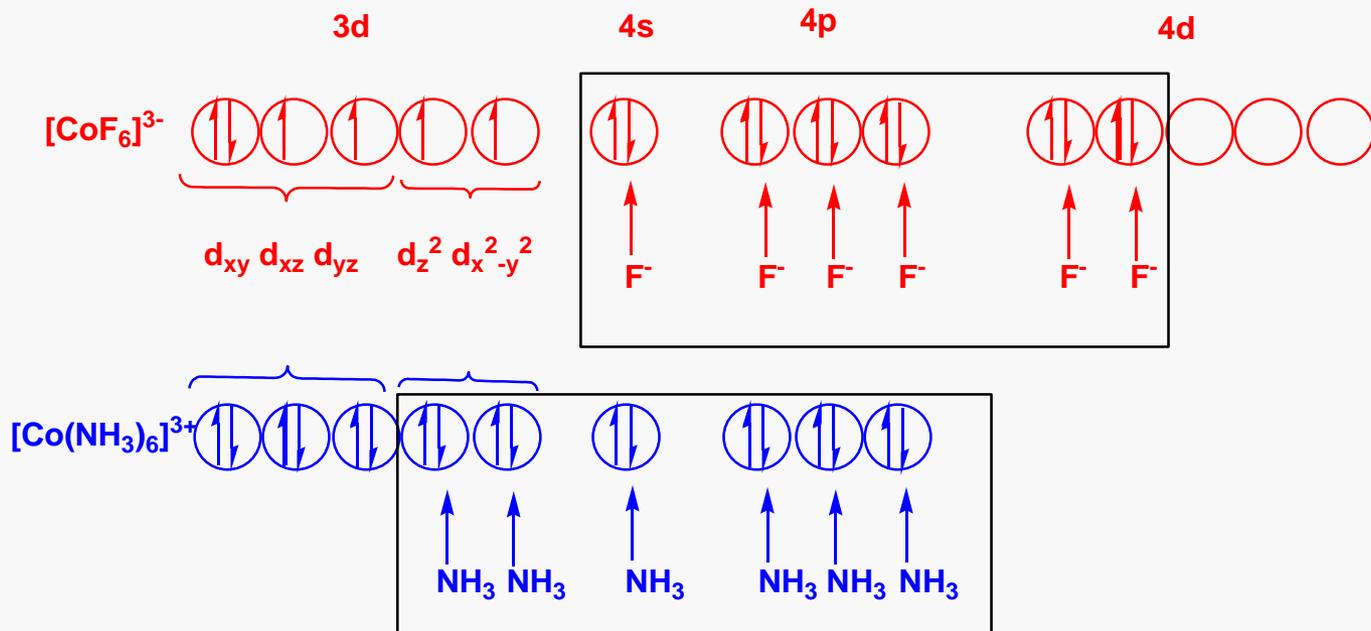


Los iones de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) tienen configuraciones d^8 .

Los complejos de paladio y platino(II) son generalmente:

- tetracoordinados, cuadrados,**
- diamagnéticos**

y este acomodo generalmente se encuentra en los complejos de Ni(II) también.



Hibridación sp^3d^2 y d^2sp^3 , respectivamente.



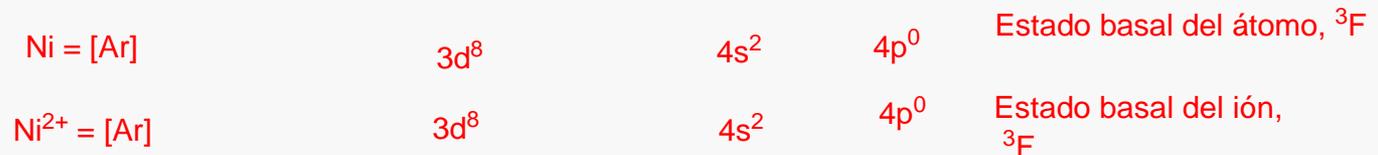
En algunos casos que se encuentran complejos de Ni(II) tetracoordinados paramagnéticos, los ocho electrones deben ocupar los cinco orbitales d , por lo que Pauling sugirió que estos complejos tuvieran orbitales híbridos sp^3 .

De acuerdo a esto sería posible predecir la geometría de los complejos si se conoce la susceptibilidad magnética:

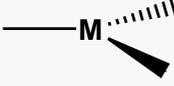
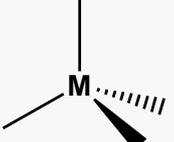
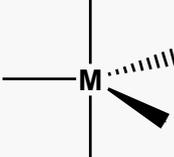
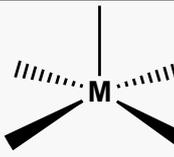
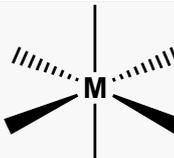
- **diamagnético: cuadrado,**
- **paramagnético: tetraédrico.**



Electrones donados por 4Cl⁻



Electrones donados por 4Cl⁻

	lineal $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	sp	180°
	Trigonal HgI_3^-	sp^2	120°
	Cuadrado plano $[\text{PdCl}_4]^-$	dsp^2	90°
	Tetraédrico $\text{Ni}(\text{CO})_4$	sp^3	109.5°
	Bipirámide trigonal $\text{Fe}(\text{CO})_5$	dsp^3	$90^\circ, 120^\circ$
	Pirámide cuadrada $[\text{Co}(\text{CNPh})_4]^{2+}$	dsp^3	$>90^\circ, <90^\circ$
	Octaédrica $\text{Mo}(\text{CO})_6$	$d^2 sp^3$	90°

Orbitales atómicos presentes en los orbitales híbridos

Hibridación	Orbitales atómicos
sp, sp^2, sp^3	$s+p^n$ (arbitrario)
dsp^2	$dx^2-y^2+s+p_x+p_y$
dsp^3 (TBP)	$dz^2+s+p_x+p_y+p_z$
dsp^3 (SP)	$dx^2-y^2+s+p_x+p_y+p_z$
d^2sp^3	$dx^2-y^2+dz^2+p_x+p_y+p_z$

Coordination number	Arrangement of donor atoms	Orbitals hybridized	Hybrid orbital description	Example
2	Linear	s, p_z	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Trigonal planar	s, p_x, p_y	sp^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Tetrahedral	s, p_x, p_y, p_z	sp^3	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
4	Square planar	$s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$	$sp^2 d$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	Trigonal bipyramidal	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	$sp^3 d$	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	Square-based pyramidal	$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$	$sp^3 d$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	Octahedral	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$sp^3 d^2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
6	Trigonal prismatic	$s, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ or $s, p_x, p_y, p_z, d_{xz}, d_{yz}$	sd^5 or $sp^3 d^2$	$[\text{ZrMe}_6]^{2-}$
7	Pentagonal bipyramidal	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$sp^3 d^3$	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$
7	Monocapped trigonal prismatic	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{z^2}$	$sp^3 d^3$	$[\text{NbF}_7]^{2-}$
8	Cubic	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, f_{xyz}$	$sp^3 d^3 f$	$[\text{PaF}_8]^{3-}$
8	Dodecahedral	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$sp^3 d^4$	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
8	Square antiprismatic	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$	$sp^3 d^4$	$[\text{TaF}_8]^{3-}$
9	Tricapped trigonal prismatic	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$sp^3 d^5$	$[\text{ReH}_9]^{2-}$



PRINCIPIO DE ELECTRONEUTRALIDAD

Un compuesto es más estable cuando el metal está unido a ligantes electronegativos de tal forma que el metal alcanza esencialmente una condición de neutralidad.

Los ligantes muy electronegativos como el fluoruro estabilizan **altos estados de oxidación** del ion central.



En los compuestos de carbonilo, nitrosilo, el metal se encuentra en un bajo estado de oxidación.

Los enlaces sigma, formados por la donación de electrones del ligante al átomo metálico aumentan en gran medida la densidad electrónica en éste.

Pauling sugirió que se diera un mecanismo para deslocalizar la densidad electrónica se podía dar por un mecanismo de retrodonación.

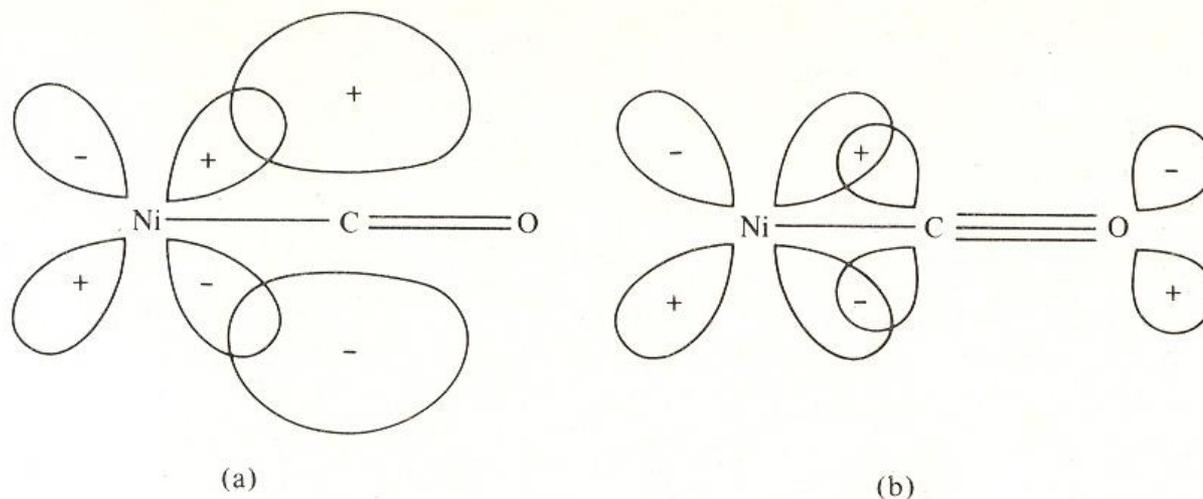
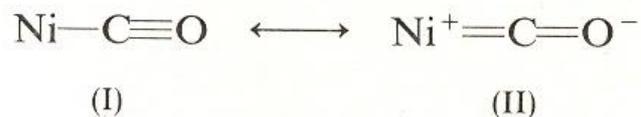


Fig. 9.1 Effect of metal \rightarrow ligand π bonding on increasing the bond order of the Ni—C bond and decreasing the bond order of the C—O bond. (a) VB viewpoint: π bond between d orbital on Ni atom and p orbital on C atom. (b) MO viewpoint: π bond between d orbital on Ni atom and antibonding orbital (π^*) on the carbonyl group.

double bond resonance:





TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

- Orbitales d , combinación lineal de seis funciones matemáticas
- Modelo muy sencillo desarrollado por físicos (Bethe y Van Vleck).
- Interacciones electrostáticas

Ion aislado:

- Los orbitales son degenerados

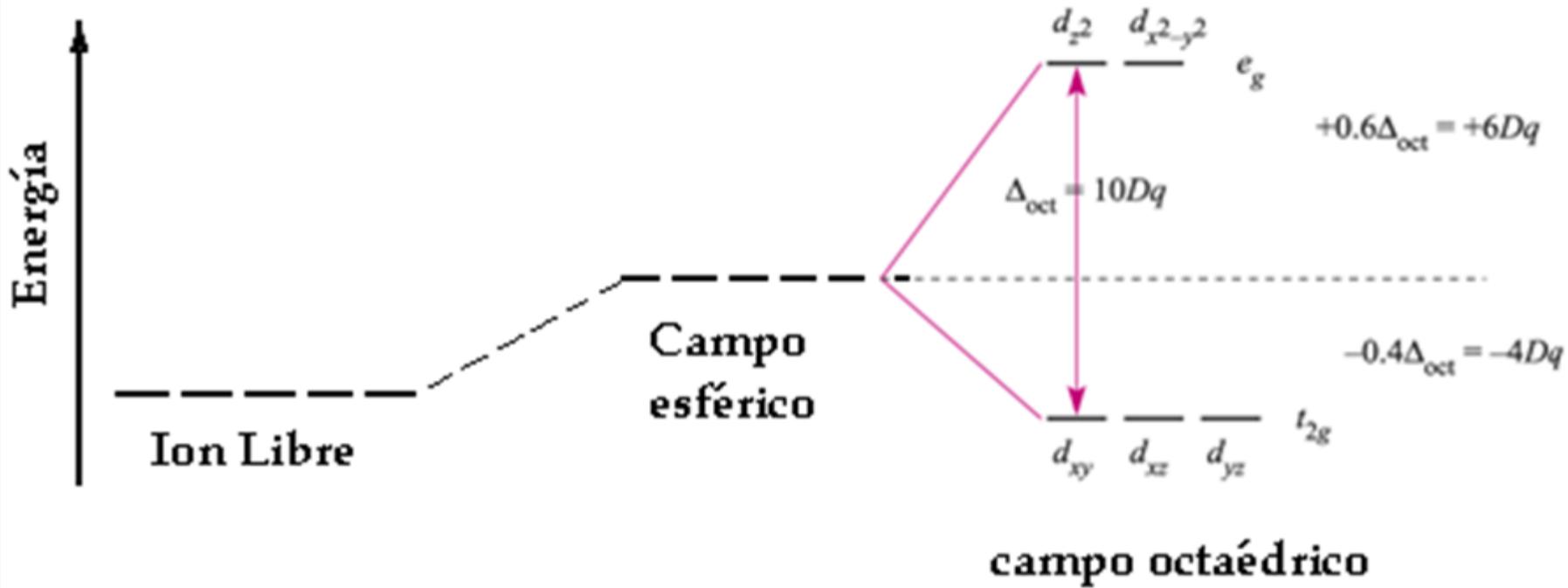


Campo esféricamente simétrico de cargas negativas:

- Alrededor del ion central los orbitales aumentan de energía pero son degenerados.

Simetría octaédrica:

- Suben en energía los orbitales t_{2g} y bajan los e_g
- Se mantiene un baricentro

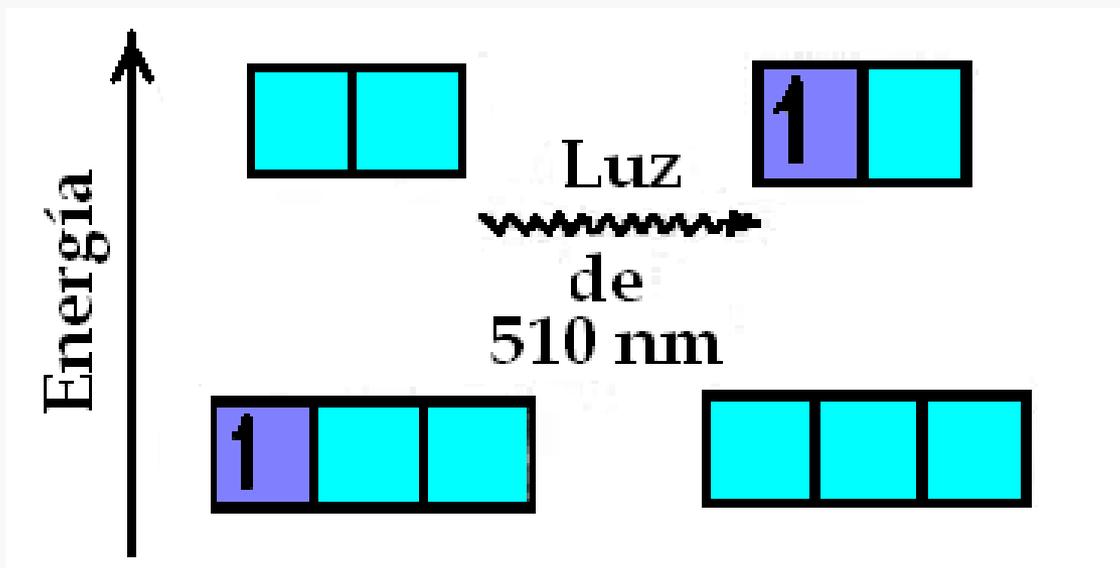


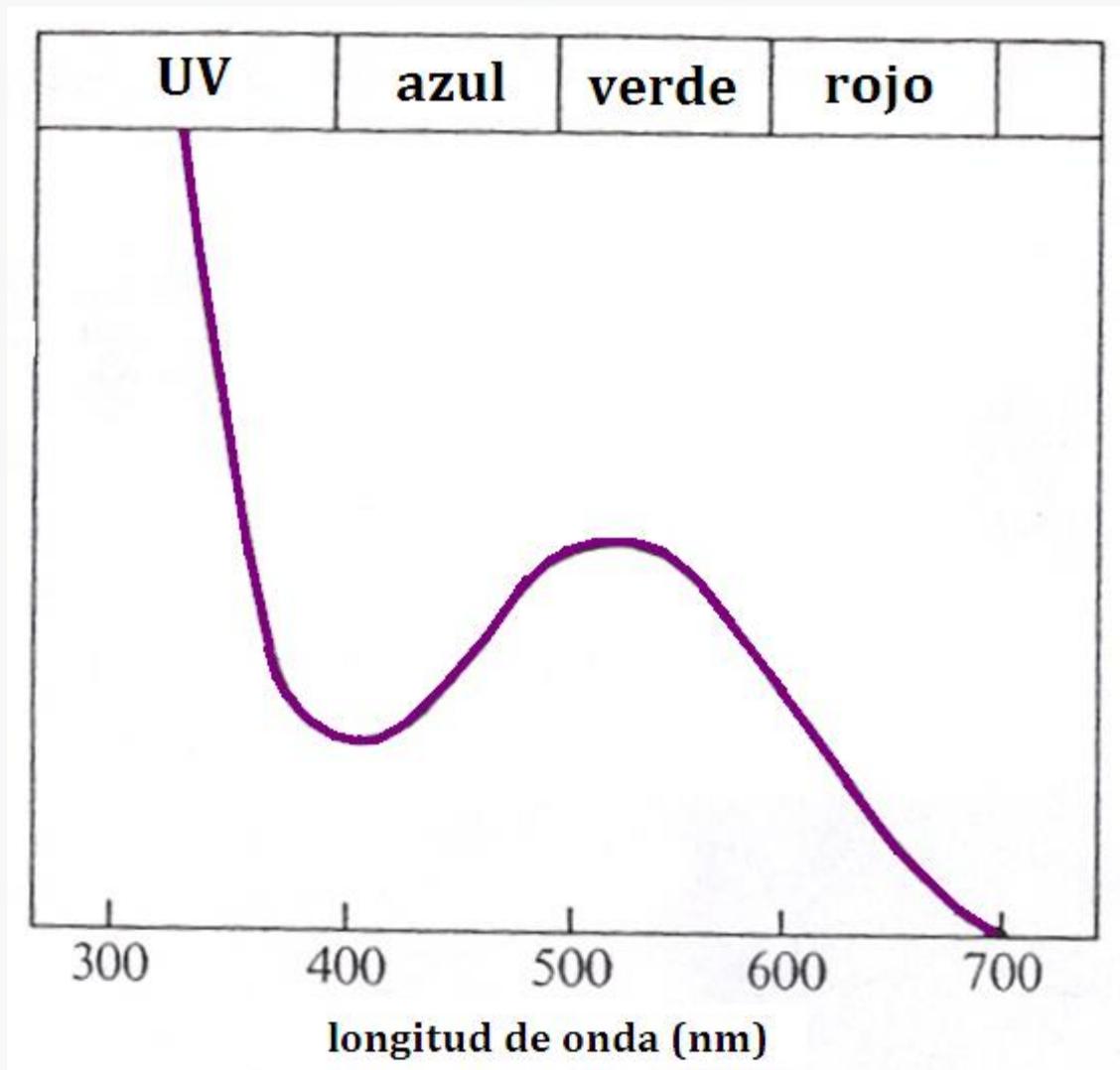
MEDICIÓN DE 10 Dq

Como ejemplo se ilustra el espectro del ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

La absorción de luz se debe a la transición

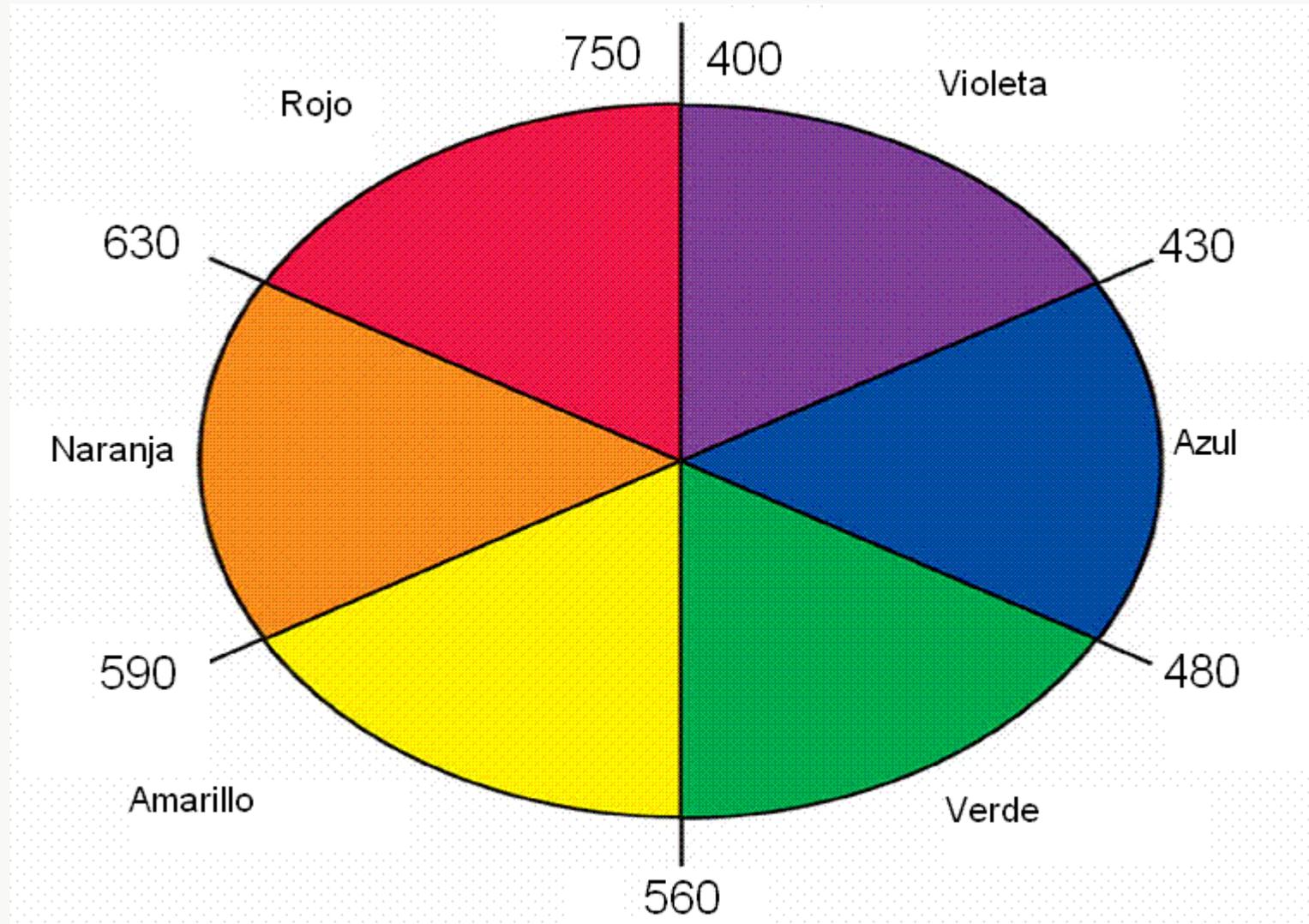
$t_{2g}^1 e_g^0$ a $t_{2g}^0 e_g^1$ cuyo máximo se presenta en $20,300 \text{ cm}^{-1}$
 $20300 \times 1 \text{ kJ mol}^{-1}/83.6 \text{ cm}^{-1} = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$





Espectro del ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Círculo cromático





ENERGÍA DE ESTABILIZACIÓN DEL CAMPO CRISTALINO (Campo débil).

La diferencia entre los orbitales t_{2g} y e_g se define como $10Dq$, la energía de los orbitales t_{2g} con respecto al baricentro de los orbitales d sin perturbar es $-4Dq$.

En el caso d^1 que se discutió la energía de estabilización del campo cristalino (ESCC) es $-4Dq$.

El acomodo de los electrones sigue la regla de Hund, es decir, permanecen desapareados y entran en diferentes orbitales degenerados.

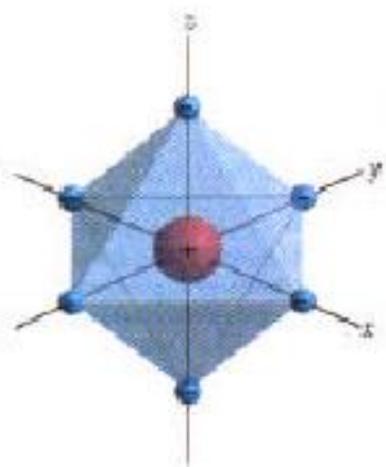


Cuando se llega a la configuración d^4 , hay dos posibilidades que el electrón entre en t_{2g} o en e_g :

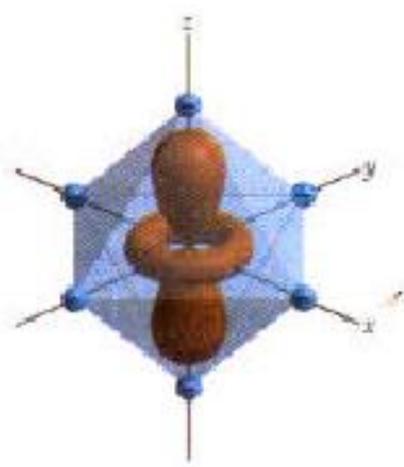
-Si entra en e_g , el desdoblamiento en energía es menor que la energía de apareamiento: CAMPO DÉBIL O ALTO ESPIN.

-Si entra en t_{2g} , el desdoblamiento del campo es mayor que la energía de apareamiento: CAMPO FUERTE O BAJO ESPIN.

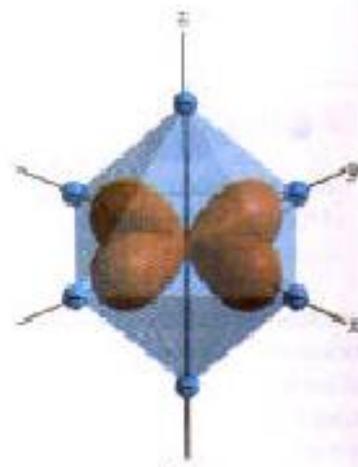
$$\text{EECC} = (3 \times -4Dq) + (1 \times +6Dq) = -6Dq$$



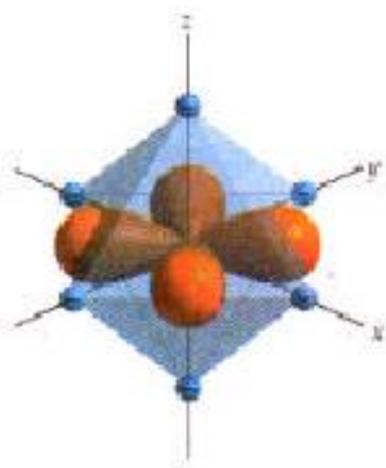
(a)



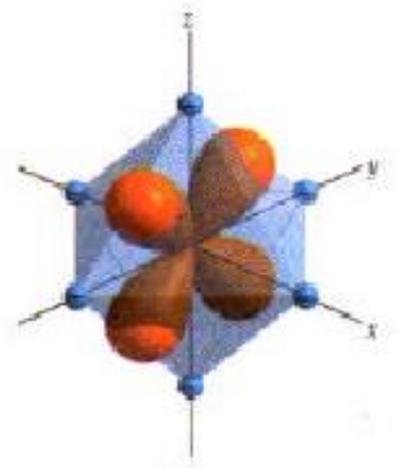
(b)



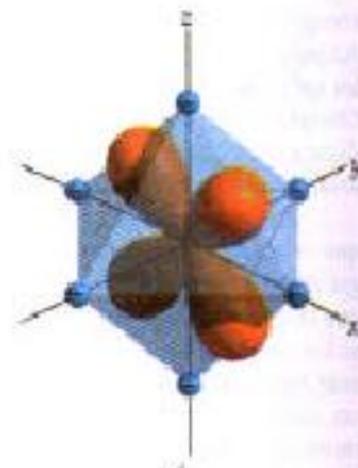
(c)



(d)



(e)



(f)

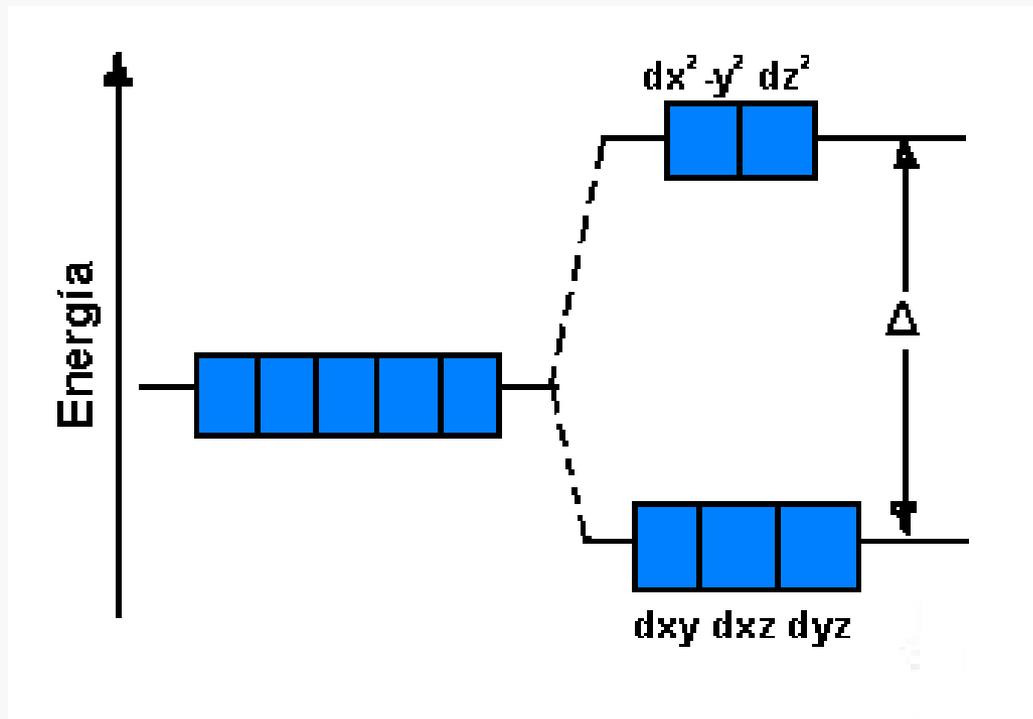


Diagrama de desdoblamiento de campo cristalino para un compuesto octaédrico

Efectos de campo cristalino para campos fuertes y débiles en complejos octaédricos.

Campo débil

No. e ⁻	d	Configuración	Electrones desapareados	EECC
1		t_{2g}^1	1	-4Dq
2		t_{2g}^2	2	-8Dq
3		t_{2g}^3	3	-12Dq
4		$t_{2g}^3 e_g^1$	4	-6Dq
5		$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0Dq
6		$t_{2g}^4 e_g^2$	4	-4Dq + P
7		$t_{2g}^5 e_g^2$	3	-8Dq + 2P
8		$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12Dq + 3P
9		$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6Dq + 4P
10		$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0

CAMPO FUERTE

No. e ⁻	d	Configuración	Electrones desapareados	EECC
1		t_{2g}^1	1	$-4Dq$
2		t_{2g}^2	2	$-8Dq$
3		t_{2g}^3	3	$-12Dq$
4		t_{2g}^4	2	$-16Dq + P$
5		t_{2g}^5	1	$-20Dq + 2P$
6		t_{2g}^6	0	$-24Dq + 3P$
7		$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18Dq + 3P$
8		$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$
9		$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$
10		$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0 + 5P$

CAMPO FUERTE.

d^4 :

$$\text{EECC} = (4 \times -4Dq) + (1 \times +P) = -16Dq+P$$

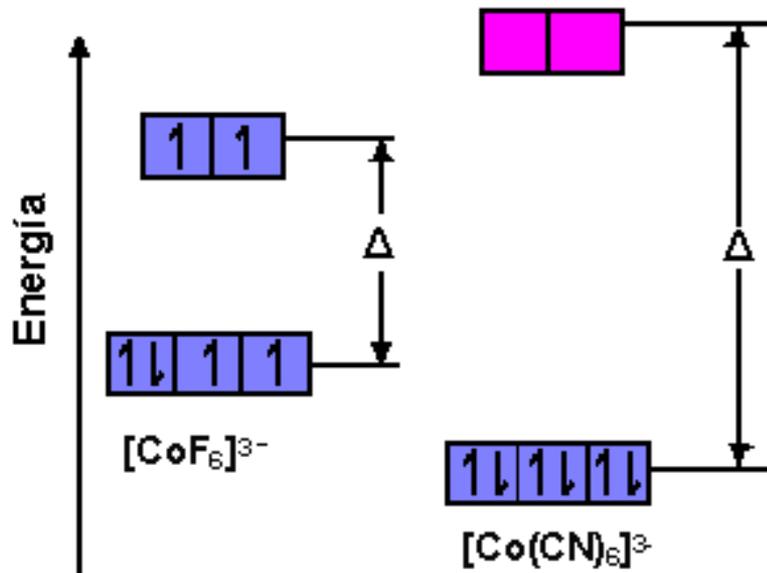
d^5 :

$$\text{EECC} = (5 \times -4Dq) + (2 \times +P) = -20Dq+2P$$

d^6 :

$$\text{EECC} = (6 \times -4Dq) + (2 \times +P) = -24Dq+2P$$

Si resulta confuso el cálculo de energías de apareamiento es dado que el número no es el resultado de los pares de electrones, sino que es el cambio en apareamiento con respecto al campo débil.



El complejo $[\text{CoF}_6]^{3-}$ se describe como un complejo de espín alto; es decir, los electrones están dispuestos de manera que puedan permanecer no apareados hasta donde sea posible. Por otra parte, el ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ se describe como un complejo de espín bajo. Estas dos disposiciones electrónicas distintas se pueden distinguir fácilmente si se miden las propiedades magnéticas del complejo, como ya se ha descrito. El espectro de absorción también muestra rasgos característicos que indican la disposición de los electrones.



SIMETRÍA TETRAÉDRICA

Imagine ocho ligantes que se aproximan al átomo metálico central alineados en las esquinas de un cubo.

-Los ligantes no se aproximan directamente a ninguno de los orbitales d .

-Están más cercanos a los orbitales t_{2g} (dirigidos hacia los vértices del cubo).

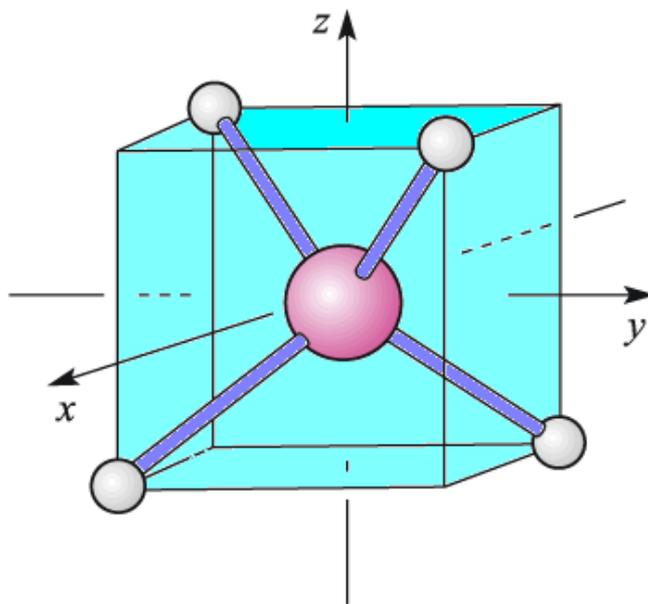
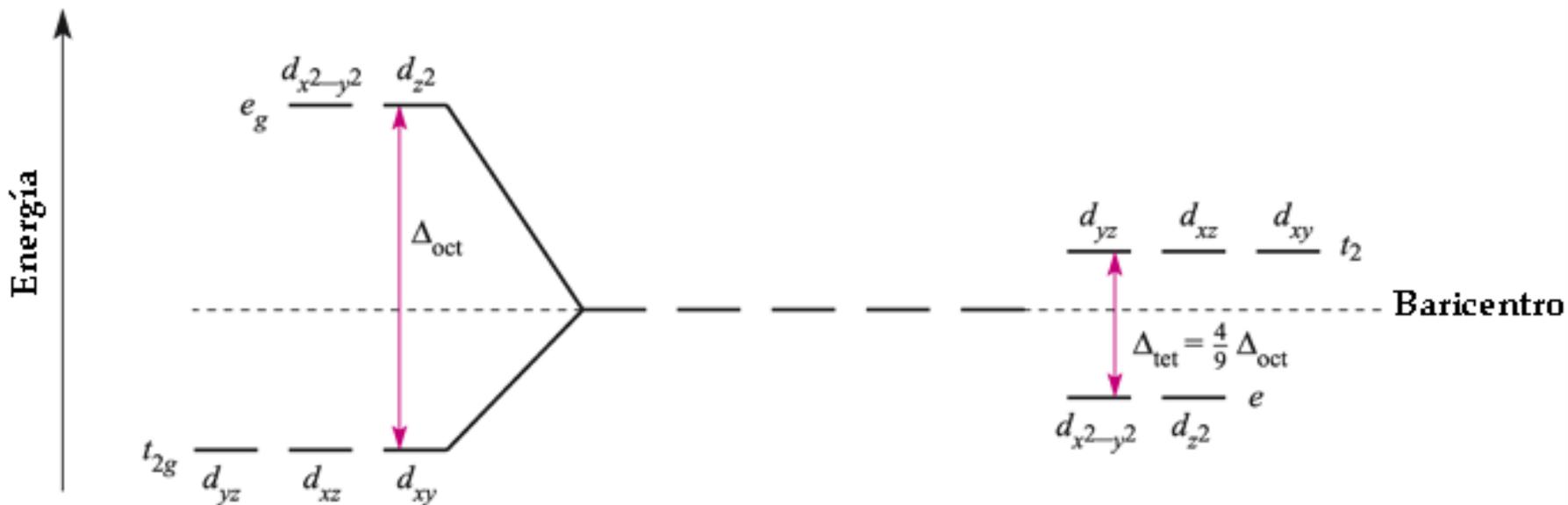
-Por tanto los orbitales t_{2g} se elevan en energía ($4Dq$) y los e_g bajan en energía ($6Dq$).

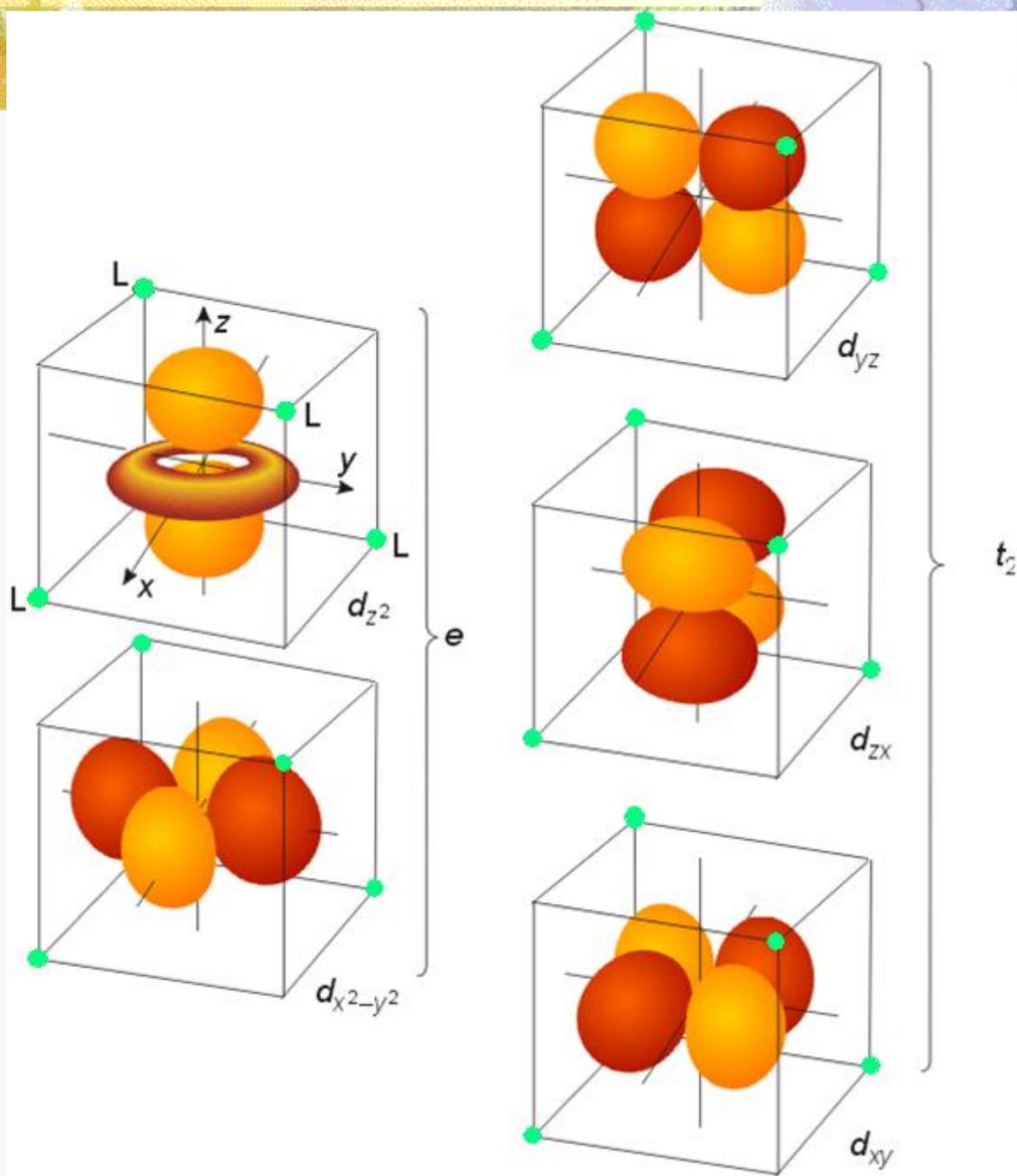


El esquema de energía para la simetría cúbica es exactamente el inverso que para la simetría octaédrica.

-Si se eliminan cuatro de los ocho ligantes en esquinas alternadas del cubo, los ligantes restantes forman un tetraedro. El diagrama de energía para una simetría tetraédrica es semejante al de la simetría cúbica (el desdoblamiento es de la mitad).

-En complejos tetraédricos solamente se considera el caso de campo débil, lo que simplifica el cálculo de energías de estabilización.



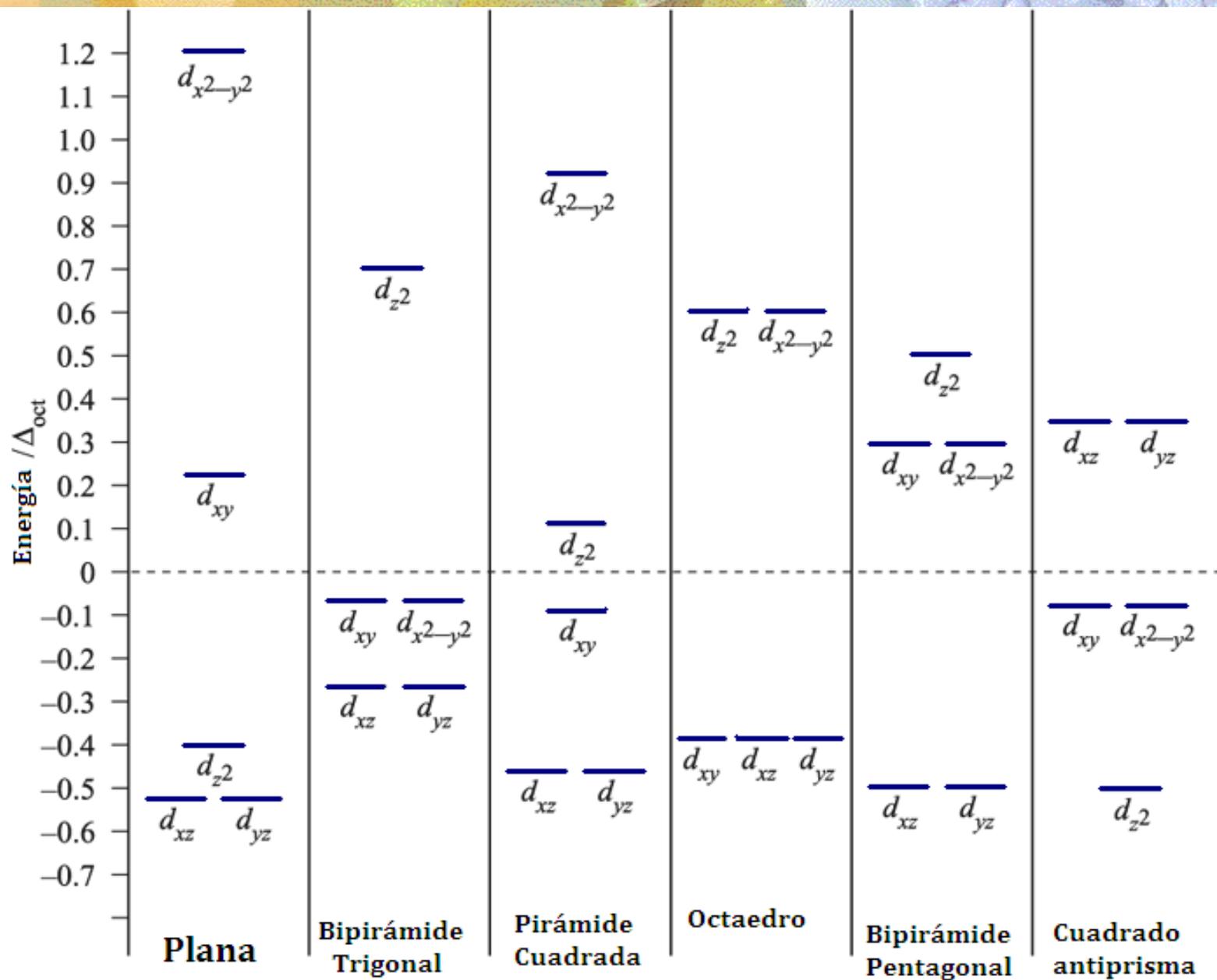


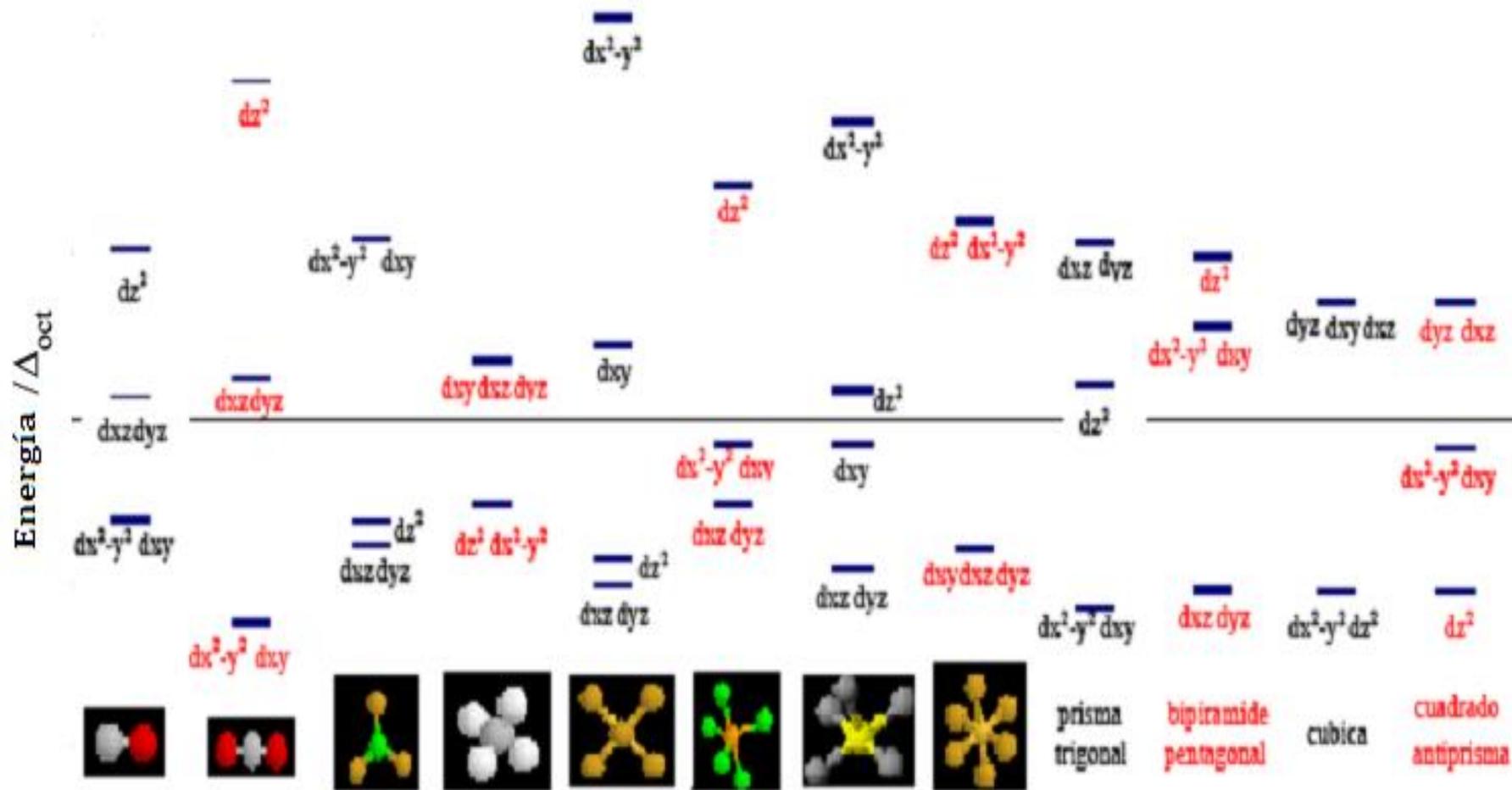
Efectos de campo cristalino para campo débil en complejos tetraédricos

No.	e ⁻	d	Configuración	Electrones desapareados	EECC
1			e^1	1	$-6Dq$
2			e^2	2	$-12Dq$
3			$e^2t_2^1$	3	$-8Dq$
4			$e^2t_2^2$	4	$-4Dq$
5			$e^2t_2^3$	5	$0Dq$
6			$e^3t_2^3$	4	$-6Dq + P$
7			$e^4t_2^3$	3	$-12Dq + 2P$
8			$e^4t_2^4$	2	$-8Dq + 3P$
9			$e^4t_2^5$	1	$-4Dq + 4P$
10			$e^4t_2^6$	0	$0 + 5P$

Ruptura de la degeneración de los orbitales “d” en diversos entornos del metal central

IC*	Estructura	$d_{x^2-y^2}$	d_{x^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2	Lineal	-0,314	0,514	-0,314	0,057	0,057
3	Triangular	-0,628	1,028	-0,628	0,114	0,114
4	Tetraédrica	-0,267	-0,267	0,178	0,178	0,178
4	Plano cuadrada	1,228	-0,428	0,228	-0,514	-0,514
5	Bipirámide Trigonal	-0,082	0,707	-0,082	-0,272	-0,272
5	Pirámide Cuadrada	0,914	0,086	-0,086	-0,457	-0,457
6	Octaedro	0,600	0,600	-0,400	-0,400	-0,400
7	Bipirámide Pentagonal	0,282	0,493	0,282	-0,528	-0,528





ENERGÍAS DE APAREAMIENTO

La diferencia en energía entre la configuración de bajo espín y de alto espín la "energía de apareamiento" está compuesta por dos términos:

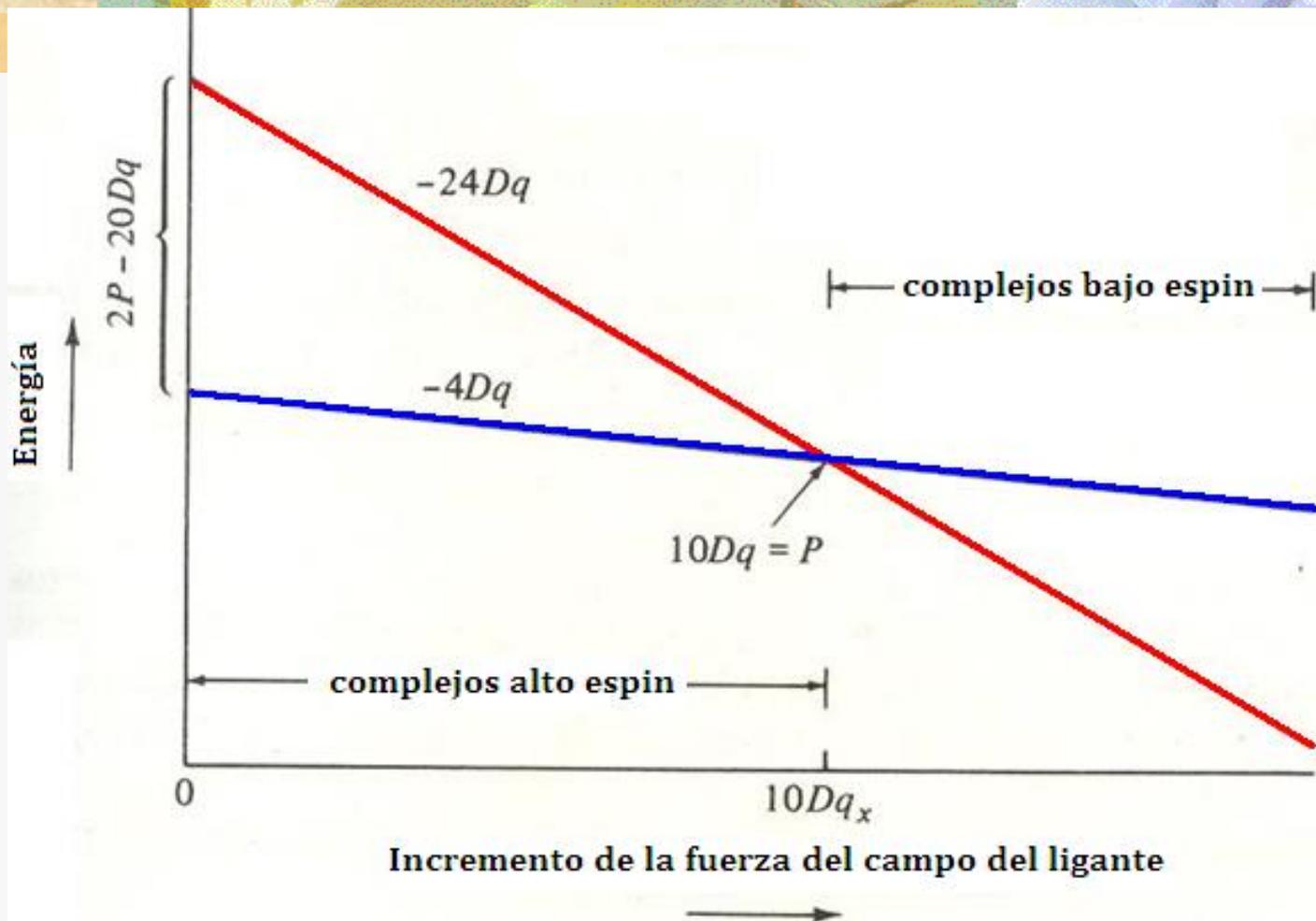
- La repulsión inherente que se presenta cuando se fuerza a dos electrones a ocupar el mismo orbital
- La pérdida de energía de intercambio que se presenta cuando dos electrones con espines paralelos se fuerzan a que tengan espines antiparalelos. La energía de intercambio es proporcional al número de pares de electrones del mismo espín que pueden acomodarse a partir de n electrones paralelos

$$E_{ex} = K n(n-1) / 2$$



Las transiciones de alto espín a bajo espín se pueden ver gráficamente como se muestra en la siguiente figura. El aumento de la fuerza del campo tiene como resultado un incremento en la estabilización de todas las configuraciones d^1 a d^9 excepto d^5 .

La pendiente de las líneas de energía está determinada por la *EECC* que es siempre mayor para el caso de campo fuerte que para el campo débil. En algún valor de la fuerza del campo ($10Dq_x$) las energías de los dos estados son iguales. Para campos más débiles, a la izquierda del punto de cruce, el estado de alto espín se favorece, mientras que a la derecha es más estable el de bajo espín.



Relación de la Energía de apareamiento de los complejos d^6 con la energía de estabilización de campo cristalino. Los Complejos en la cercanía del $10Dq$ puede existir en un equilibrio térmico de especies de alto y bajo espin.

Energía de apareamiento para algunos iones 3d

kJmol ⁻¹				
	Ion	P _{coul}	P _{ex}	P _T
d⁴	Cr²⁺	71.2	173.1	244.3
	Mn³⁺	87.9	213.7	301.6
d⁵	Cr⁺	67.3	144.3	211.6
	Mn²⁺	91.0	194.0	285.0
	Fe³⁺	120.2	237.1	357.4
d⁶	Mn⁺	73.5	100.6	174.2
	Fe²⁺	89.2	139.8	229.1
	Co³⁺	113.0	169.6	282.6
d⁷	Fe⁺	87.9	123.6	211.5
		100.0	150.0	250.0

P_{coul} (Energía Coulómbica) , P_{ex} (energía de intercambio), P_T (Energía total).



FACTORES QUE AFECTAN LA MAGNITUD DE $10Dq$

i) ESTADO DE OXIDACIÓN DEL ION METÁLICO

ii) NÚMERO Y GEOMETRÍA DE LOS LIGANTES

iii) NATURALEZA DE LOS LIGANTES

iv) NATURALEZA DEL ION METÁLICO

-ESTADO DE OXIDACIÓN DEL ION METÁLICO. Esto es de esperarse en términos del modelo electrostático de campo cristalino, cuando aumenta la carga del ion atrae más fuertemente a los ligantes, por lo que tendrán un mayor efecto para perturbar los orbitales d del metal.

Ejemplo, para la configuración d^4

		10Dq	10Dq
		(Oh)	(Td)
cm⁻¹			
ion	Cr²⁺	1400	620
	Mn³⁺	2100	930

-NÚMERO Y GEOMETRÍA DE LOS LIGANTES

El desdoblamiento en un campo octaédrico es un poco más que el doble que en un campo tetraédrico para el mismo ion metálico y los mismos ligantes . Hay dos factores: cuatro ligantes en lugar de seis lo que tendría como consecuencia una disminución de 33% del campo,



por otra parte en el caso tetraédrico los ligantes están dirigidos menos eficientemente que en el octaédrico. Como resultado se tiene que:

$$10DqTd = 4/9[10DqOh]$$

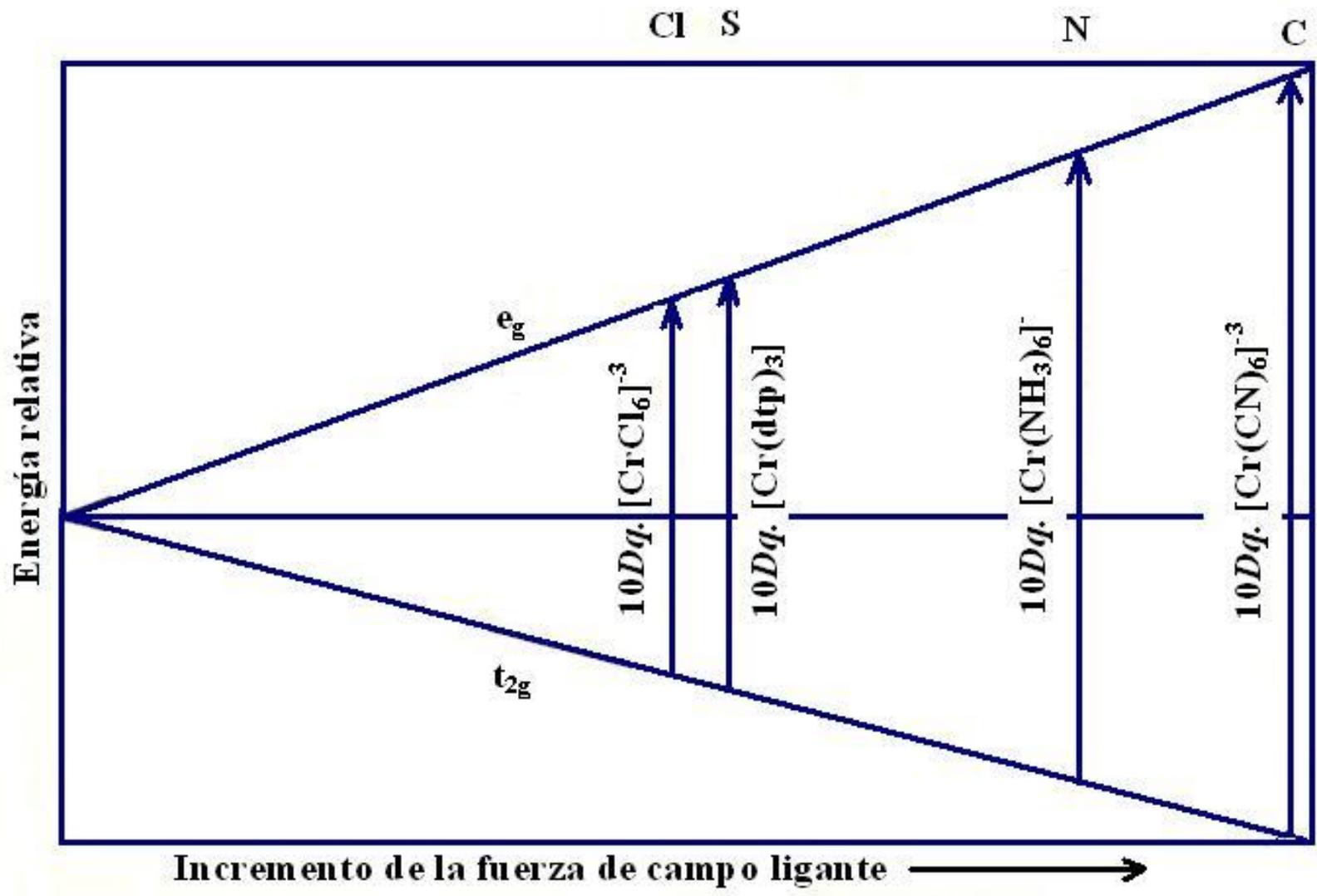
-NATURALEZA DE LOS LIGANTES

Distintos ligantes pueden causar diferentes grados de desdoblamiento. Para ejemplificar esto se muestran los espectros de absorción de especies CrL_6 . Hay dos máximos de absorción ya que existen dos transiciones posibles $t_{2g}^3e_g^0$ $t_{2g}^2e_g^1$ que difieren en el grado de repulsión electrón-electrón en el estado excitado.



Note que hay una progresión sucesiva en la frecuencia de absorción de los máximos conforme cambia el átomo unido al metal en los ligantes de la forma $\text{Cl} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{C}$, lo que corresponde a un aumento progresivo en el valor de $10Dq$.

En general es posible enlistar a los ligantes en orden de la fuerza del campo en la serie espectroquímica.

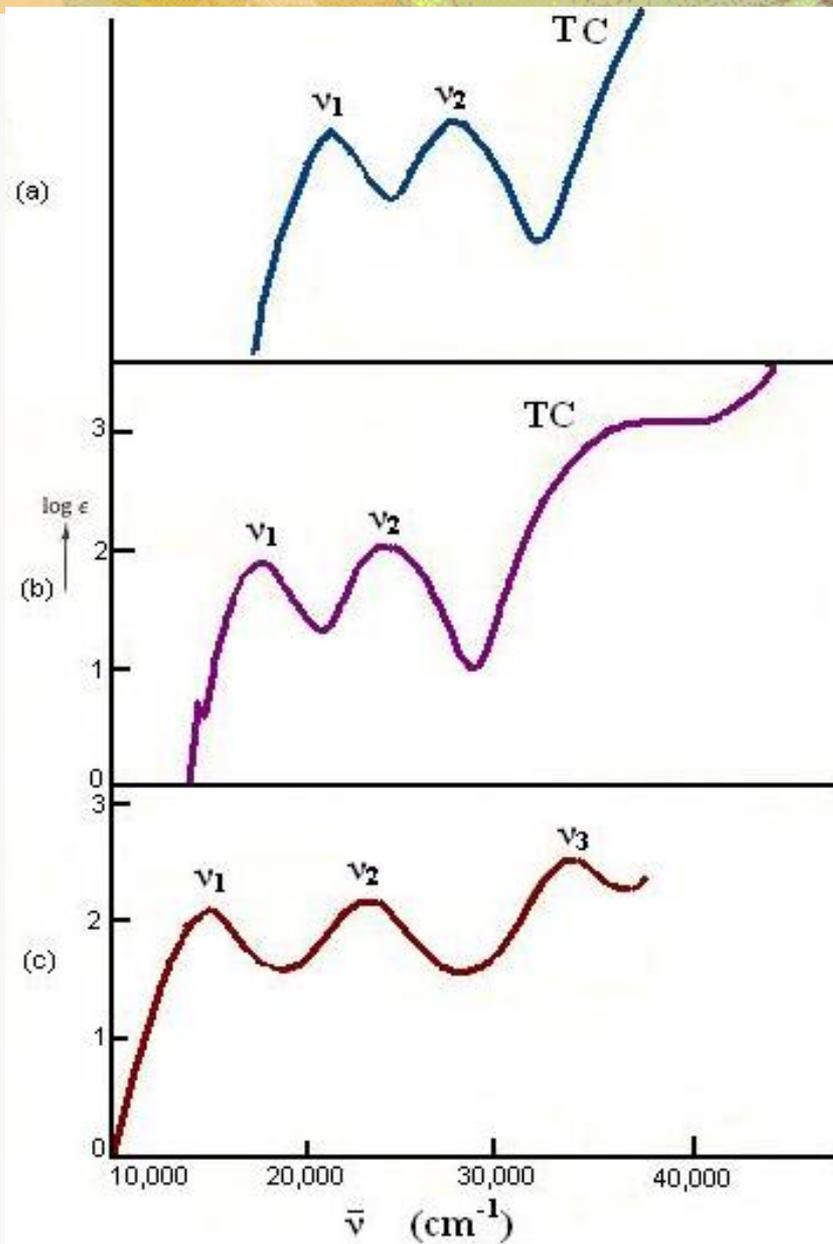




A pesar de que no es posible formar una serie espectroquímica completa de todos los ligantes con un ion metálico, es posible construir una a partir de secuencias que se traslapan:

I<Br<S⁻²<SCN<Cl<NO₃⁻<F<OH<ox⁻²<H₂O<NCS<CH₃CN<NH₃<en<bipi<NO₂⁻<fosfina<CN<CO

La serie espectroquímica permite explicar y predecir las diferencias en espectros en gran medida, sin embargo presenta serias dificultades para explicar los espectros en función de la teoría de campo cristalino únicamente.



$$E = h\nu$$

$$\lambda\nu = c$$

NATURALEZA DEL ION METÁLICO

El cuarto factor que determina la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino es el tipo de ion metálico presente. Dentro de una serie de transición las diferencias no son grandes, pero hay cambios notables en una familia al cambiar de $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$. Ejemplos:

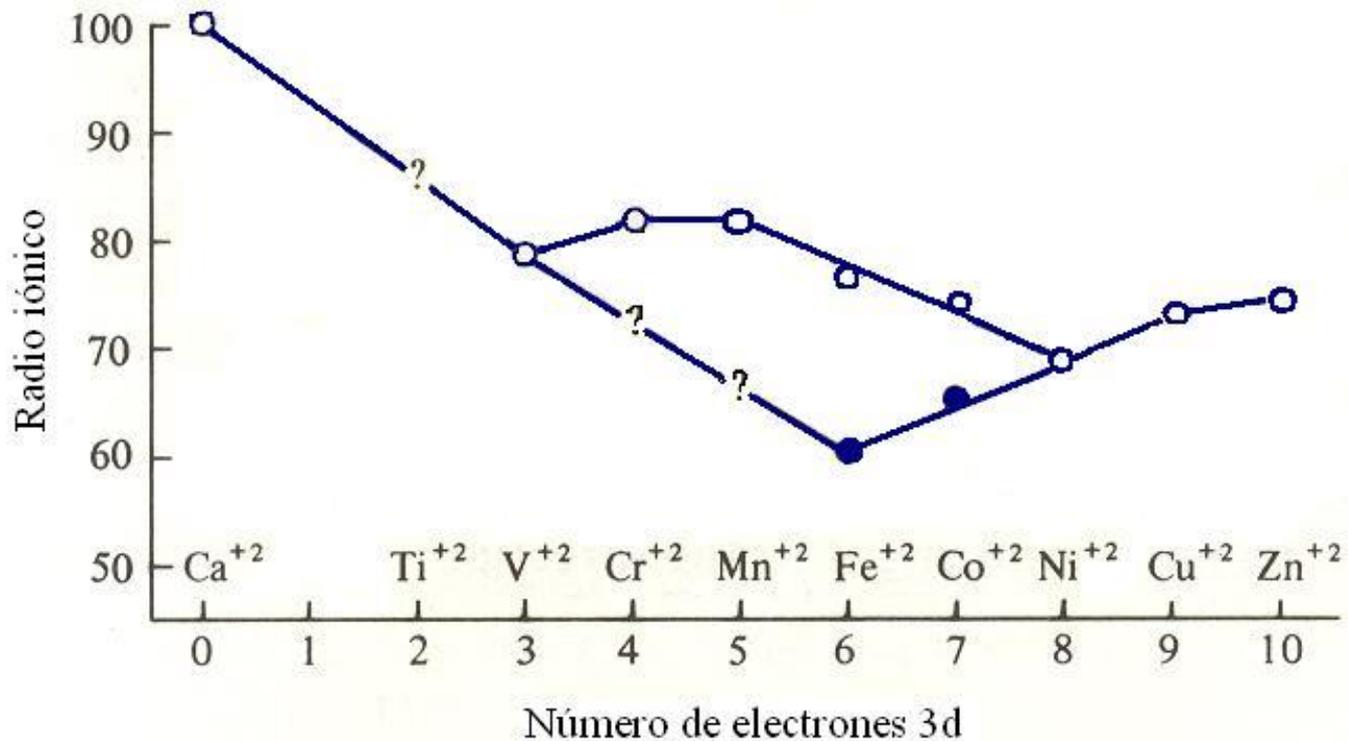
	10 Dq	kJmol⁻¹	10 Dq
[CrCl₆]⁻³	158	[MoCl₆]⁻³	230
[Co(H₂O)₆]⁺³	218	[Rh(H₂O)₆]⁺³	323



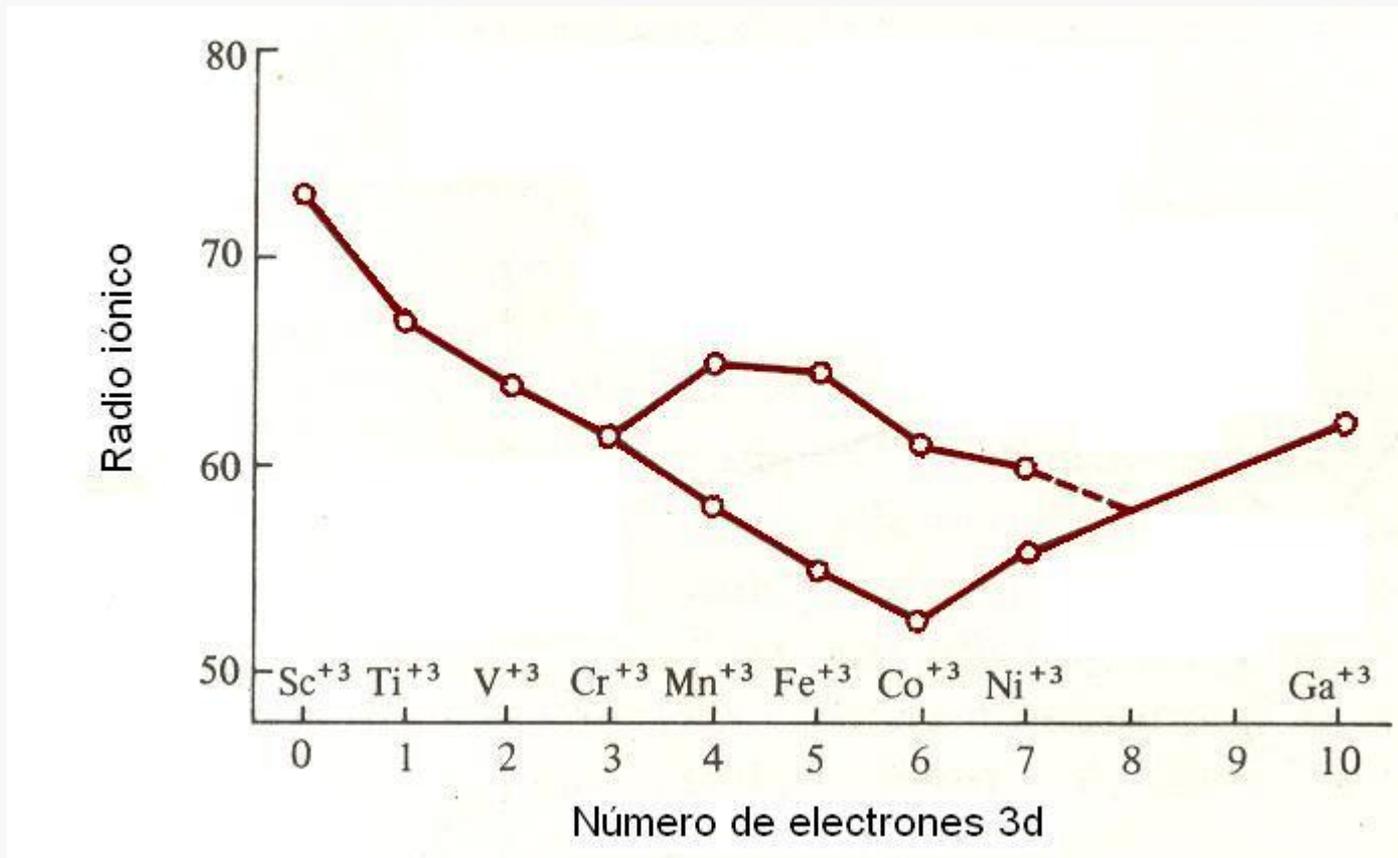
El resultado más importante es que los complejos de los metales de la segunda y tercera series de transición son casi exclusivamente de bajo espín en comparación con el gran número de complejos de bajo y alto espín para los elementos de la primera serie.

EVIDENCIA DE LA ESTABILIZACIÓN DEL CAMPO CRISTALINO.

- La habilidad de explicar las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los complejos es una fuerte evidencia del desdoblamiento de los orbitales d .**
- Correlación de la magnitud de $10Dq$, la energía de apareamiento y el estado de espín del complejo.**
- Radios iónicos de los metales divalentes y trivalentes $3d$. En ambos casos hay una disminución paulatina del**



Radio de los iones divalentes de Ca^{2+} a Zn^{2+} en función del número de electrones d . Los círculos sólidos corresponden a la configuración de bajo espín, los círculos abiertos a la de alto espín.



Radio de los iones trivalentes de Sc^{3+} a Ga^{3+} en función del número de electrones d . Los círculos de la línea de abajo corresponden a la configuración de bajo espín.

radio para el caso de campo fuerte hasta que se llega a la configuración t_{2g}^6 , después de este punto el siguiente electrón entra en e_g y se observa un aumento en el radio.

-Estabilidad de ciertos estados de oxidación. Por ejemplo el Co(III) acuoso es inestable hacia la reducción mediante el agua a Co(II) .

