



COMPARACION DE LAS TEORIAS DE ORBITALES MOLECULARES, DEL CAMPO CRISTALINO Y UNION VALENCIA

-TOM y TCC explican las propiedades magnéticas y espectroscópicas de los complejos octaédricos suponiendo la existencia de dos conjuntos de orbitales separados por una diferencia en energía $10Dq$.

-Consecuencia complejos de alto y bajo espín.

-Resultados cualitativos de TOM y TCC son muy semejantes aunque las suposiciones fundamentales son considerablemente diferentes; mezclado de orbitales vs perturbaciones electrostáticas.



-TCC proporciona las respuestas correctas. Se puede decir que es "demasiado buena para ser cierta", en contraste TOM "demasiado cierta para ser buena". Esta última no es simple.

-Ambas teorías describen a los complejos en términos de interacciones entre los orbitales del metal y los ligantes, entre mayor sea ésta, mayor será el valor de $10Dq$.

-Dado que los seis ligantes siempre donarán 12 electrones que ocuparán los orbitales a_{1g} , t_{1u} y e_g ; los electrones d ocuparán los orbitales t_{2g} y e_g^* , dependiendo del valor de $10Dq$.



-Según TOM la magnitud de $10Dq$ es el resultado de la fuerza del enlace metal ligante. Los ligantes fuertemente enlazantes, estabilizarán los orbitales de enlace que bajan en energía, mientras que los de no enlace suben. Conforme se alejan los ligantes hasta su eliminación los orbitales atómicos se acercan al baricentro (orbitales degenerados según TCC).

-La Teoría de Unión Valencia se concentra en la formación de orbitales híbridos d^2sp^3 a partir de los orbitales del metal. Los orbitales a_{1g} , t_{1u} y e_g se forman a partir de un orbital $4s$, tres orbitales $4p$ y dos orbitales $3d$.



ORBITALES π DE ENLACE Y TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.

-Se explicó la estabilidad de ciertos complejos mediante enlace π .

-Existen tres tipos de orbitales para enlace π :

-Orbital p perpendicular al eje del enlace σ

-Orbital d en un plano que incluye al átomo metálico

-Orbital π^* que se encuentra en un plano que incluye al átomo metálico.



-Sería factible que el átomo metálico usara los orbitales t_{1u} ($4p$) y t_{2g} ($3d$). Los primeros están dirigidos hacia los ligantes y se usan para formar enlaces σ , mientras que los últimos son orbitales de no enlace en un sistema solamente σ . Estos se pueden unir en forma π a orbitales de la simetría adecuada.

-Para formar orbitales t_{2g} de los ligantes pueden participar los orbitales p_x y p_y de cada ligante. Se forman también orbitales de simetría t_{1u} , t_{2u} y t_{1g} .

-El caso más sencillo de enlace π en complejos octaédricos, el complejo $[\text{CoF}_6]^{-3}$.

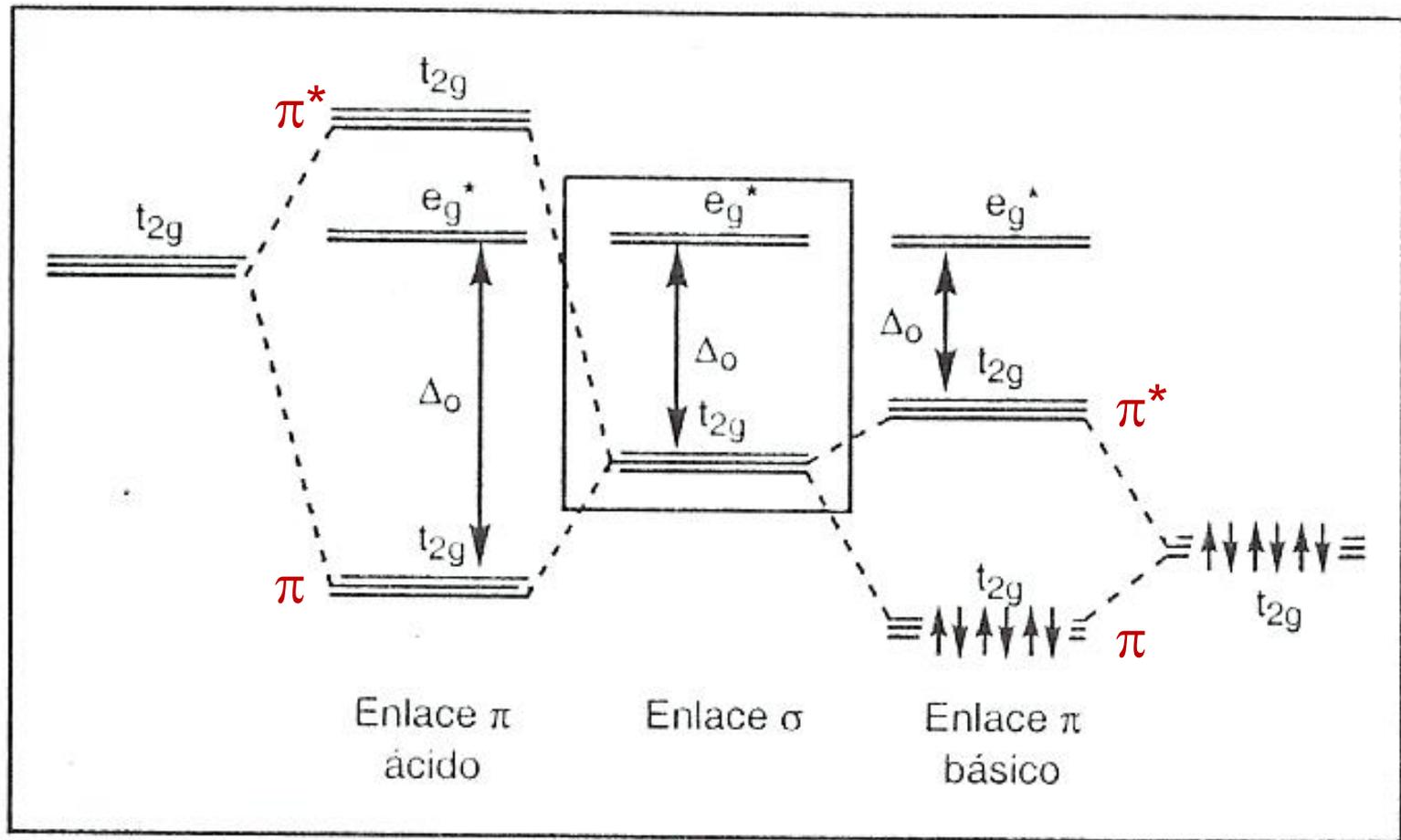


-Flúor más electronegativo que Co, los orbitales de los ligantes serán de menor energía que los del Co, consecuentemente el orbital π de enlace será más parecido a los del flúor.

-Los electrones del flúor se colocarán en los orbitales π y los de cobalto en los orbitales π^* , que son de mayor energía que si no existiese enlace .

-El nivel de los orbitales e_g^* no se afecta por la interacción π , el valor de $10Dq$ se reduce. Se piensa que a esto se debe la posición del fluoruro y los demás halogenuros en la serie espectroquímica.

Orbitales Moleculares π en complejos O_h





-Caso más importante de enlace π es con R_3P o R_2S . En estos casos hay enlace σ mediante orbitales híbridos sp^3 . El P y el S tienen orbitales d vacíos en los que pueden aceptar densidad electrónica del metal. Estos orbitales son de menor energía que los del metal. Este tipo de enlace π es idéntico a la retrodonación. EFECTO SINERGISTICO.

-Ligantes con átomos donadores como P o S nos dan una explicación simple relativa a por qué son ligantes de campo fuerte. Se debe a que tienen la capacidad de formar enlaces π y aumentan el valor de $10Dq$, en relación con un sistema en que sólo hay enlace σ .



-Posibilidad de enlace π del ligante a orbitales d vacíos del metal. Poco común, solamente en complejos donde el ion metálico tiene cargas formales muy altas, por ejemplo MnF_6^- , TaF_8^{3-} , sin embargo no existen evidencias de que sea importante. Por otra parte, los oxianiones como CrO_4^{2-} , MnO_4^- y FeO_4^{2-} probablemente contengan un enlace π apreciable.

MEDICION DE LOS EFECTOS DEL ENLACE π .

-Espectroscopía Infrarroja. Uno de los métodos experimentales más ampliamente usados, permite distinguir entre carbonilos puentes y terminales mediante la frecuencia de absorción del enlace C-O en el infrarrojo. La frecuencia (la constante de fuerza k) es una medida de la resistencia que opone el enlace al



desplazamiento de los átomos y por tanto de la fuerza del enlace.

-Los enlaces triples son más fuertes que los dobles en los espectros de infrarrojo sus bandas de absorción aparecen a una mayor frecuencia (energía).

-Este método se utiliza para estimar diferencias cualitativas en la fuerza del enlace.

Absorciones en Infrarrojo de algunos carbonilos metálicos.

Compuesto	Frecuencia (cm ⁻¹)	Configuración del metal
[Mn(CO) ₆] ⁺	2090	3d ⁵ 4s ²
[Cr(CO) ₆]	2000	3d ⁵ 4s ¹
[V(CO) ₆] ⁻	1860	3d ³ 4s ²
[Ni(CO) ₄]	2060	3d ⁸ 4s ²
[Co(CO) ₄] ⁻	1890	3d ⁷ 4s ²
[Fe(CO) ₄] ⁻²	1790	3d ⁶ 4s ²

PERIODO	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 CRIPCIÓN
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 RENIO	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 BOHVIIO	108 Hs HASSIO	109 Mt METELIO	110 Uun UNUNUNIO	111 Uuu UNUNUNIO	112 Uub UNUNBIO		114 Uuq UNUNQUADIO		116 Uuh UNUNHIDRO		118 Uuo UNUNOCTO

NÚMERO ATÓMICO — 26

Fe — SÍMBOLO

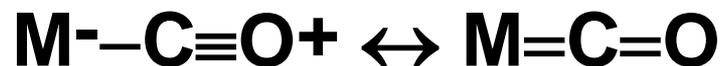
HIERRO — NOMBRE DEL ELEMENTO

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



-Disminución de la fuerza del enlace C–O. A mayor carácter positivo del metal mayor retrodonación. Este método se puede usar para estimar diferencias cualitativas en la fuerza del enlace.

-Note que es una medida directa del enlace C–O y no del enlace M–C.



Frecuencias de absorción en infrarrojo de carbonilos de molibdeno.

Compuesto	Frecuencia (cm ⁻¹)
(PCl ₃)Mo(CO) ₃	1989, 2041
(PhPCl ₂)Mo(CO) ₃	1943, 2016
(Ph ₂ PCl)Mo(CO) ₃	1855, 1977
(Ph ₃ P)Mo(CO) ₃	1835, 1949
Py ₃ Mo(CO) ₃	1746, 1888
dienMo(CO) ₃	1723, 1883

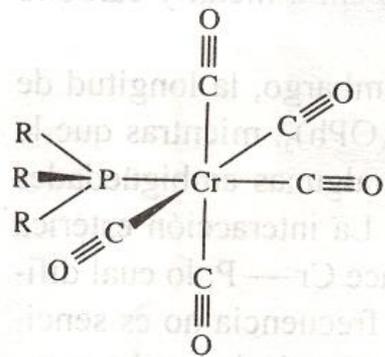


FIGURA 11.29 Estructura de los derivados de fosfina y fosfito del hexacarbonilcromo.

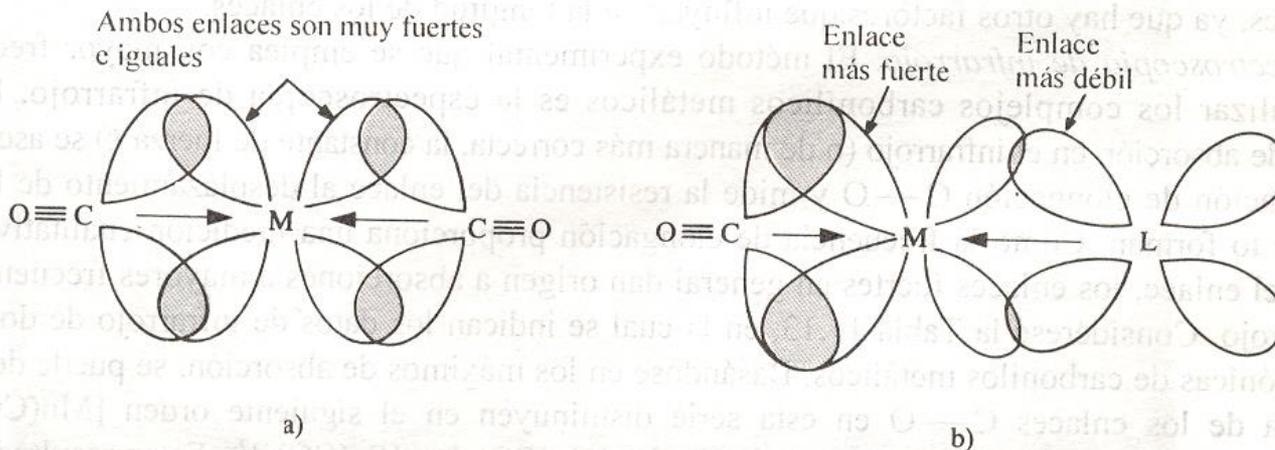


FIGURA 11.30 Competencia de los ligandos por el orbital d del enlace π de un átomo metálico central. La superposición relativa se simboliza mediante áreas sombreadas. a) Enlaces π iguales y fuertes que se deben a una buena superposición de tipo igual de los dos orbitales π^* del monóxido de carbono con el orbital d del metal. b) Superposición superior del orbital π^* del monóxido de carbono con el orbital d polarizado del metal en comparación con una menor superposición entre los orbitales d del ligando y d del metal. La polarización (mezcla de funciones de onda de energía superior) ocurre para maximizar la superposición total. Recuérdese que la integral de superposición incluye tanto propiedades espaciales como intensivas; la representación que se da es una simplificación gráfica.



SERIE ACEPTORA π .

**NO > CO > RNC > PF₃ > PCl₃ > PCl₂OR >
PCl₂R > PBr₂R > PCl(OR)₂ > PCIR₂ > P(OR)₃
> PR₃ ~ SR₂ > RCN > o-fenantrolina >
alquilaminas, ésteres y alcoholes**

-RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

-CRISTALOGRAFIA.