




# **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 $\pi$ DE ENLACE Y TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.


-Se explicó la estabilidad de ciertos complejos mediante enlace  $\pi$ .

-Existen tres tipos de orbitales para enlace  $\pi$  :

-Orbital  $p$  perpendicular al eje del enlace  $\sigma$

-Orbital  $d$  en un plano que incluye al átomo metálico

-Orbital  $\pi^*$  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  $\sigma$ , mientras que los últimos son orbitales de no enlace en un sistema solamente  $\sigma$ . Estos se pueden unir en forma  $\pi$  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  $\pi$  en complejos octaédricos, el complejo  $[\text{CoF}_6]^{-3}$ .**



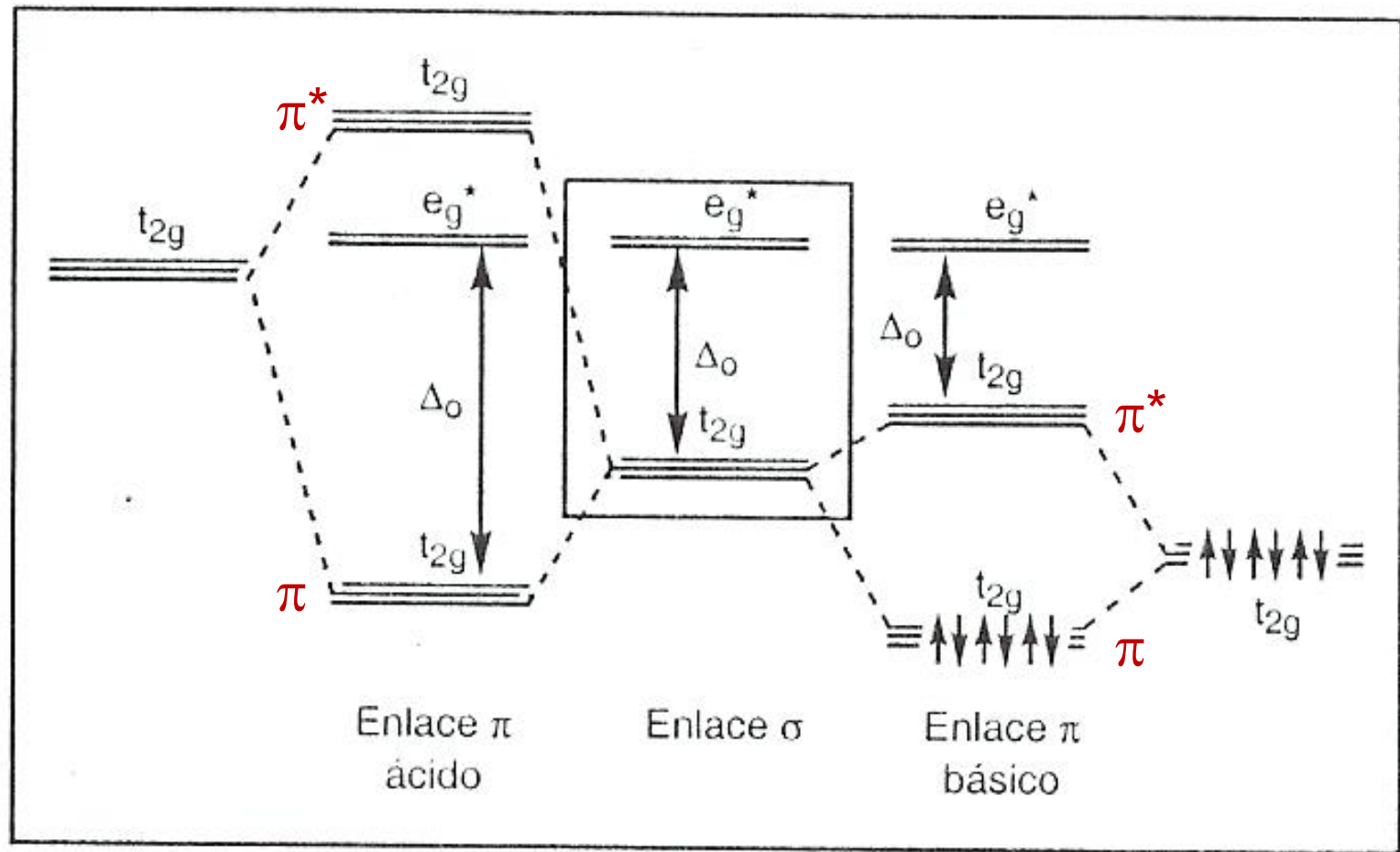



**-Flúor más electronegativo que Co, los orbitales de los ligantes serán de menor energía que los del Co, consecuentemente el orbital  $\pi$  de enlace será más parecido a los del flúor.**

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

**-El nivel de los orbitales  $e_g^*$  no se afecta por la interacción  $\pi$ , 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 $\pi$ en complejos $O_h$






**-Caso más importante de enlace  $\pi$  es con  $R_3P$  o  $R_2S$ . En estos casos hay enlace  $\sigma$  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  $\pi$  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  $\pi$  y aumentan el valor de  $10Dq$ , en relación con un sistema en que sólo hay enlace  $\sigma$ .**





**-Posibilidad de enlace  $\pi$  del ligante a orbitales  $d$  vacíos del metal. Poco común, solamente en complejos donde el ion metálico tiene cargas formales muy altas, por ejemplo  $\text{MnF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_8^{3-}$ , sin embargo no existen evidencias de que sea importante. Por otra parte, los oxianiones como  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  y  $\text{FeO}_4^{2-}$  probablemente contengan un enlace  $\pi$  apreciable.**

## **MEDICION DE LOS EFECTOS DEL ENLACE $\pi$ .**

**-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 <sup>-1</sup> )	Configuración del metal
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	2090	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
[Cr(CO) <sub>6</sub> ]	2000	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
[V(CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	1860	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	2060	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1890	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
[Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>	1790	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>




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

NÚMERO ATÓMICO — 26

**Fe** — SÍMBOLO

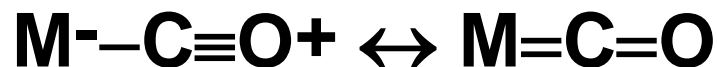
HIERRO — NOMBRE DEL ELEMENTO

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

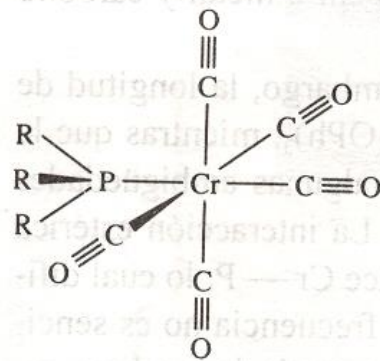
**-Note que es una medida directa del enlace C–O y no del enlace M–C.**



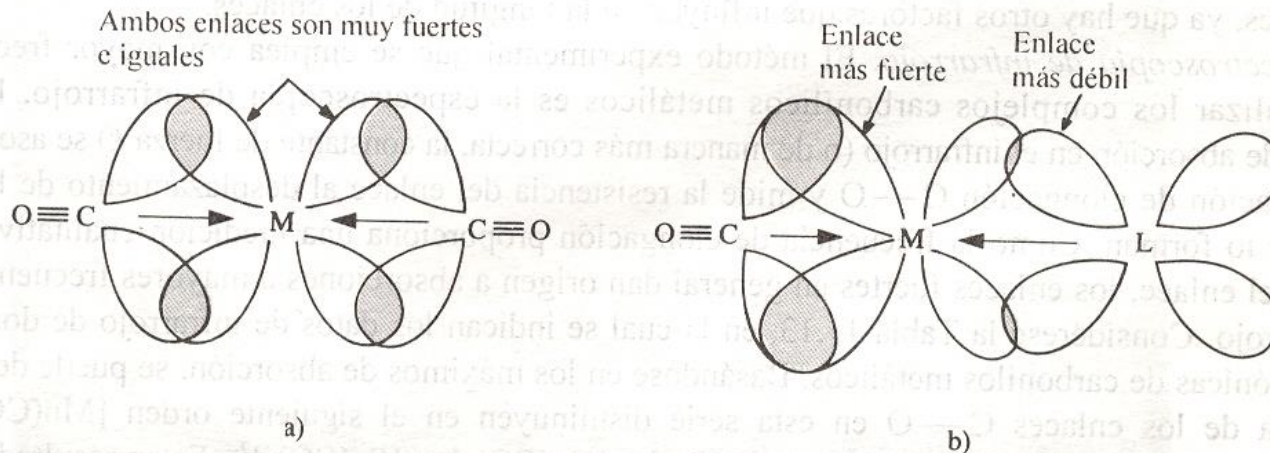


# Frecuencias de absorción en infrarrojo de carbonilos de molibdeno.

Compuesto	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
(PCl <sub>3</sub> )Mo(CO) <sub>3</sub>	1989, 2041
(PhPCl <sub>2</sub> )Mo(CO) <sub>3</sub>	1943, 2016
(Ph <sub>2</sub> PCl)Mo(CO) <sub>3</sub>	1855, 1977
(Ph <sub>3</sub> P)Mo(CO) <sub>3</sub>	1835, 1949
Py <sub>3</sub> Mo(CO) <sub>3</sub>	1746, 1888
dienMo(CO) <sub>3</sub>	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  $\pi$  de un átomo metálico central. La superposición relativa se simboliza mediante áreas sombreadas. a) Enlaces  $\pi$  iguales y fuertes que se deben a una buena superposición de tipo igual de los dos orbitales  $\pi^*$  del monóxido de carbono con el orbital  $d$  del metal. b) Superposición superior del orbital  $\pi^*$  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 $\pi$ .**

**NO > CO > RNC > PF<sub>3</sub> > PCl<sub>3</sub> > PCl<sub>2</sub>OR > PCl<sub>2</sub>R > PBr<sub>2</sub>R > PCl(OR)<sub>2</sub> > PCIR<sub>2</sub> > P(OR)<sub>3</sub> > PR<sub>3</sub> ~ SR<sub>2</sub> > RCN > o-fenantrolina > alquilaminas, ésteres y alcoholes**

**-RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR**

**-CRISTALOGRAFIA.**