

DISTORSIONES TETRAGONALES DE LA GEOMETRÍA OCTAÉDRICA

Si en un complejo octaédrico dos ligantes *trans* (por ejemplo, en el eje z) se acercan o alejan del ion metálico se dice que el complejo resultante está distorsionado tetragonalmente.

En ciertas situaciones la presencia del efecto Jahn Teller favorece dicha distorsión.

El Teorema de Jahn Teller afirma que para una molécula no lineal en un estado electrónicamente degenerado, debe presentarse una distorsión para bajar la simetría, remover la degeneración y disminuir la energía.

Considérese una molécula octaédrica en que se alejan los ligantes que se encuentran en el eje z. Como consecuencia interaccionan menos con los orbitales que tienen una componente sobre el eje z, esto es

los orbitales dz^2 , dxz y dyz , por lo que estos orbitales se estabilizan.

Como un resultado de la regla del "centro de gravedad", los orbitales que no tengan un componente en z como dx^2-y^2 y dxy suben en energía la cantidad correspondiente.

Se puede decir que el desdoblamiento de los orbitales eg (1) será un poco mayor que el de los orbitales t_2g (2) y que ambos serán relativamente pequeños con respecto a $10Dq$.

El teorema de Jahn Teller no predice el tipo de distorsión que se llevará a cabo, excepto que el centro de simetría permanecerá.

Los ligantes en el eje z se pueden acercar, en este caso el desdoblamiento es similar al del caso anterior, sólo que el orden de los niveles e_g y t_{2g} se invierte.

Con objeto de hacer más claro este teorema, note por ejemplo que la configuración electrónica d^1 , susceptible a distorsión de Jahn Teller, no es esféricamente simétrica y consideremos por ejemplo que el electrón se encuentra en el orbital d_{z^2} .

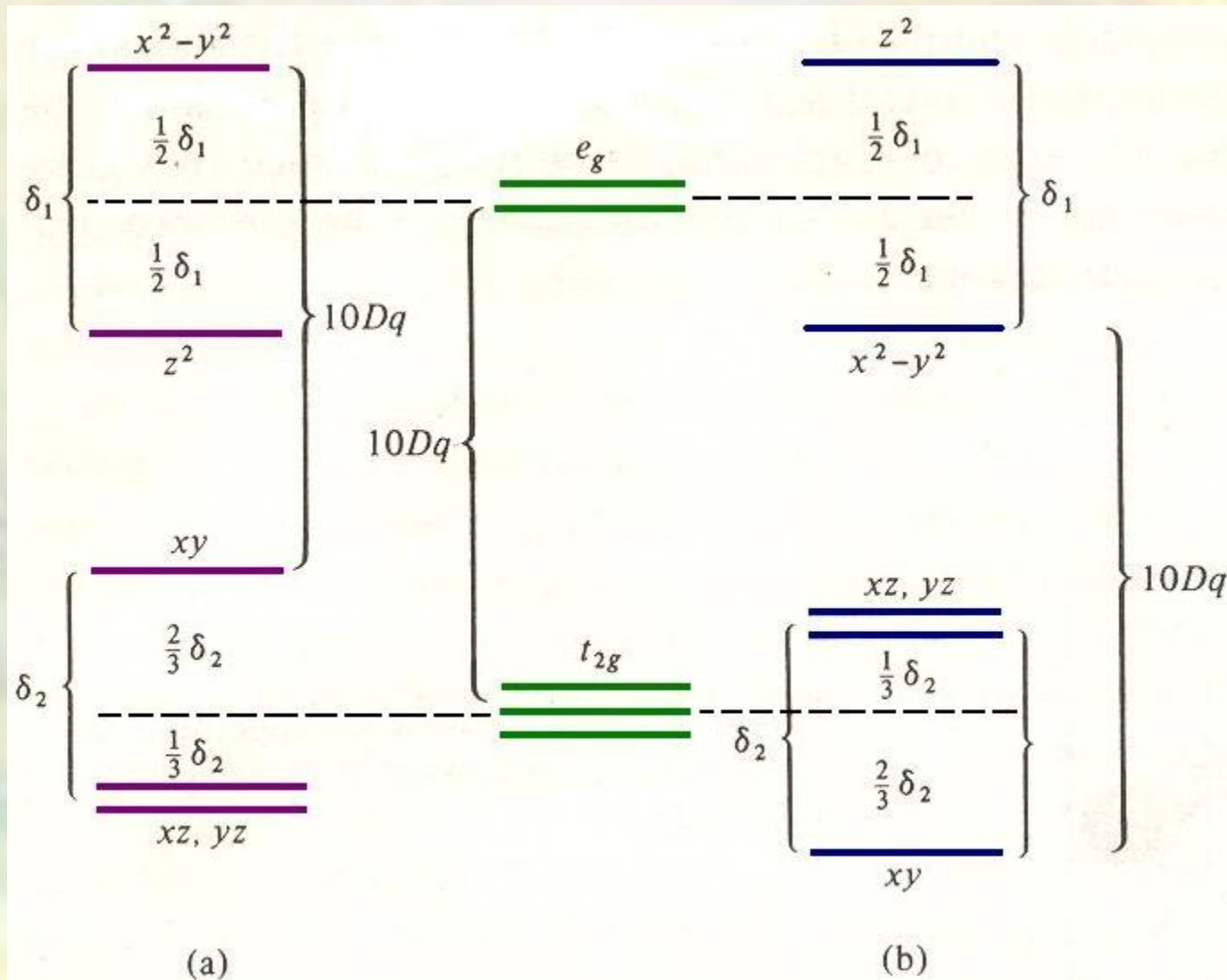
En el momento que se aproximan los ligantes en una geometría casi octaédrica, los ligantes que se acercan a lo largo del eje z serán repelidos por el electrón, en otras palabras la electronegatividad con que el ion metálico central los atrae será menor.

Esta anisotropía en la electronegatividad tendrá como resultado que haya enlaces más fuertes con los ligantes que se encuentran en los ejes x e y y consecuentemente la distancia de enlace será más corta que con los ligantes en z.

Por otra parte si el electrón se encuentra en el orbital $d_{x^2-y^2}$, observaremos un acortamiento de las longitudes de enlace en el eje z.

Considérese al ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, un ion d^1 , su configuración en un campo octaédrico es t_2g^1 .

El teorema de Jahn Teller impide que esté ocupado por un solo electrón sin que se presente distorsión, pero en el $\text{Cr}(\text{III})$, d^3 , no hay degeneración.

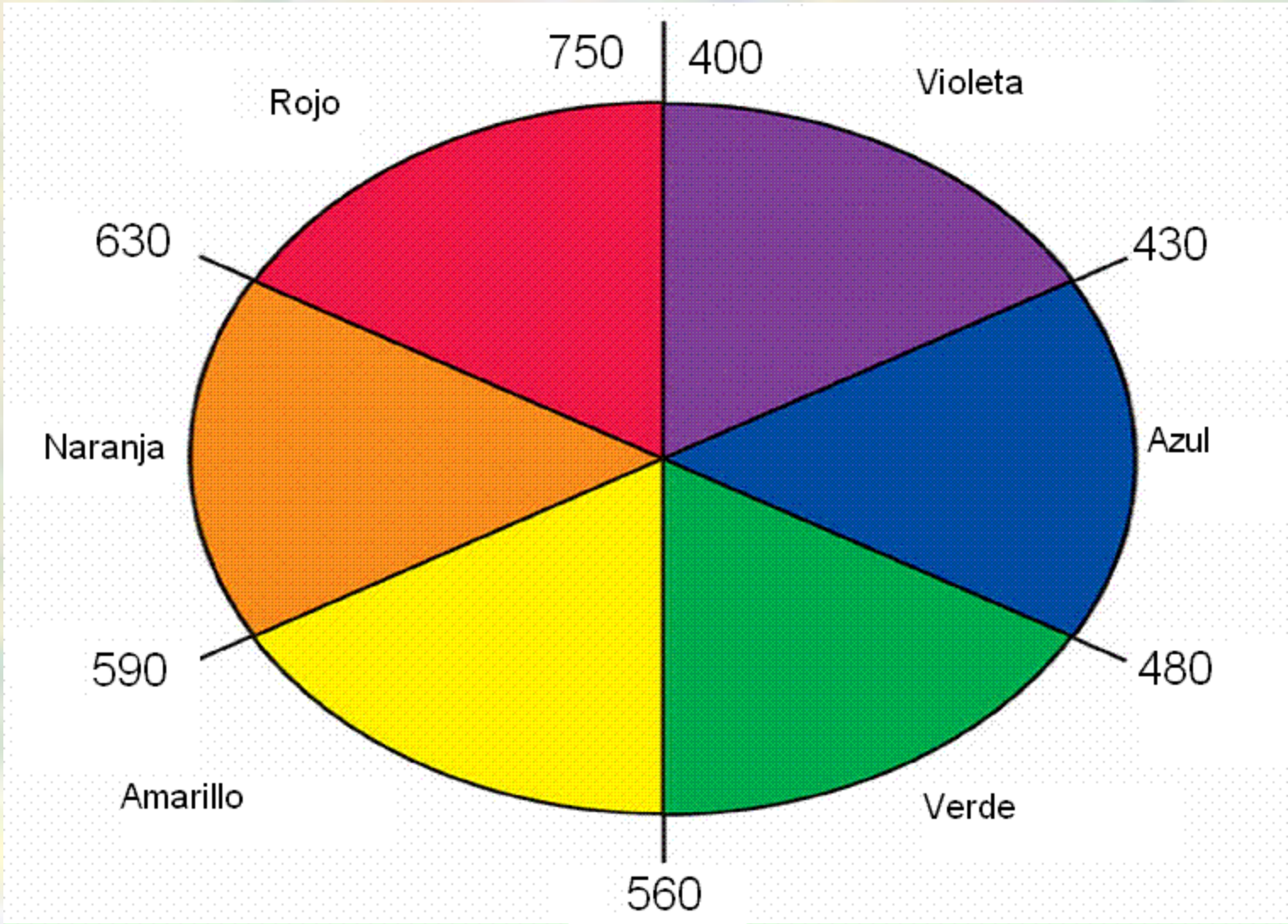


Distorsiones de la geometría octaédrica, a) elongación, b) compresión en el eje z.

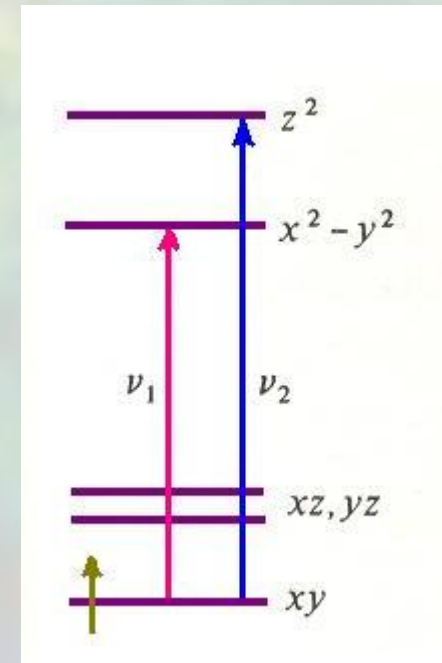
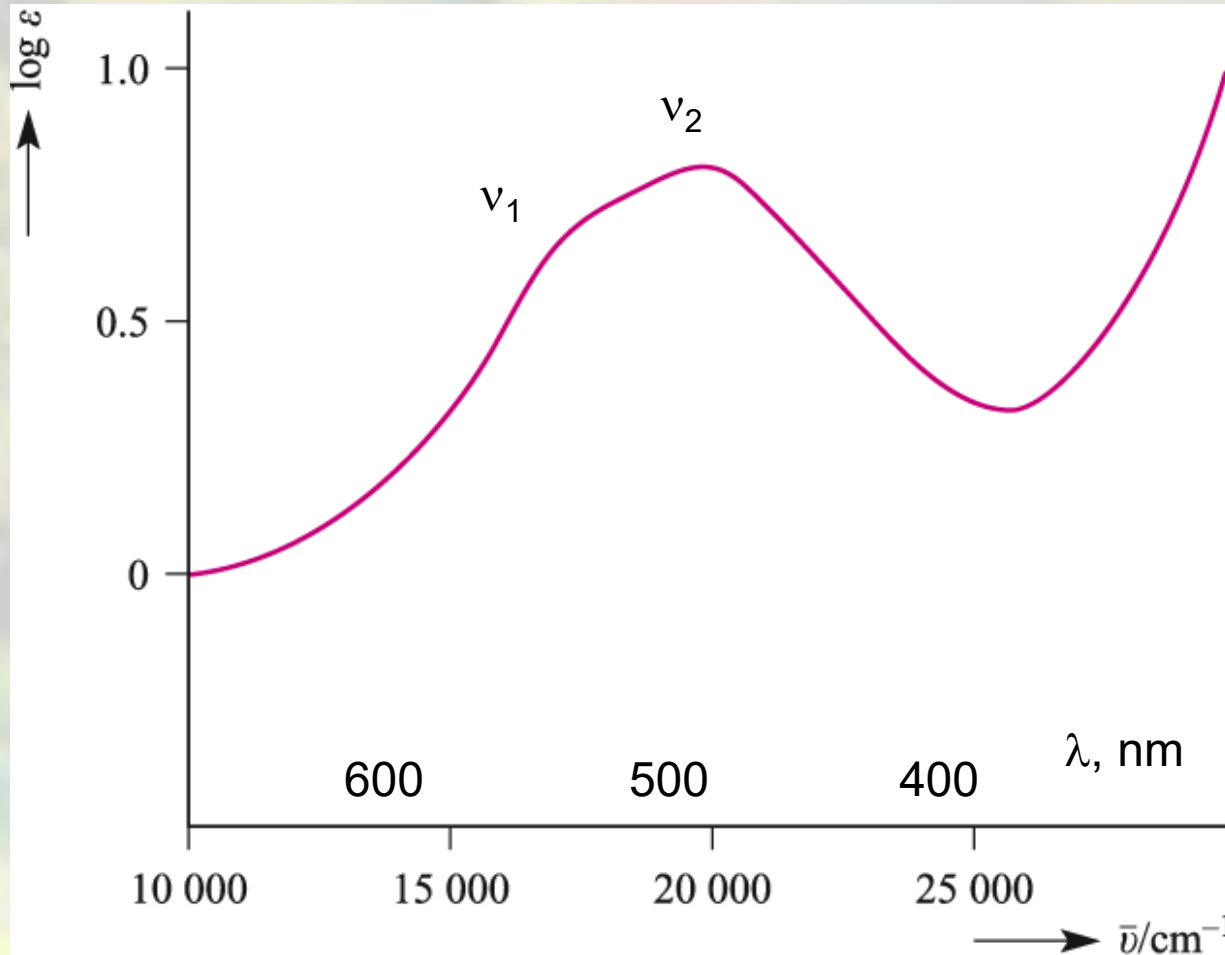
El ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es un octaedro distorsionado que presenta una compresión en el eje z y la EECC será $2/3 \delta_2$ mayor que la que tendría un octaedro regular.

El espectro de absorción muestra las consecuencias de este desdoblamiento; en lugar de ser una gaussiana simple, muestra un "hombro" como resultado de la superposición de dos puntos máximos.

Círculo cromático



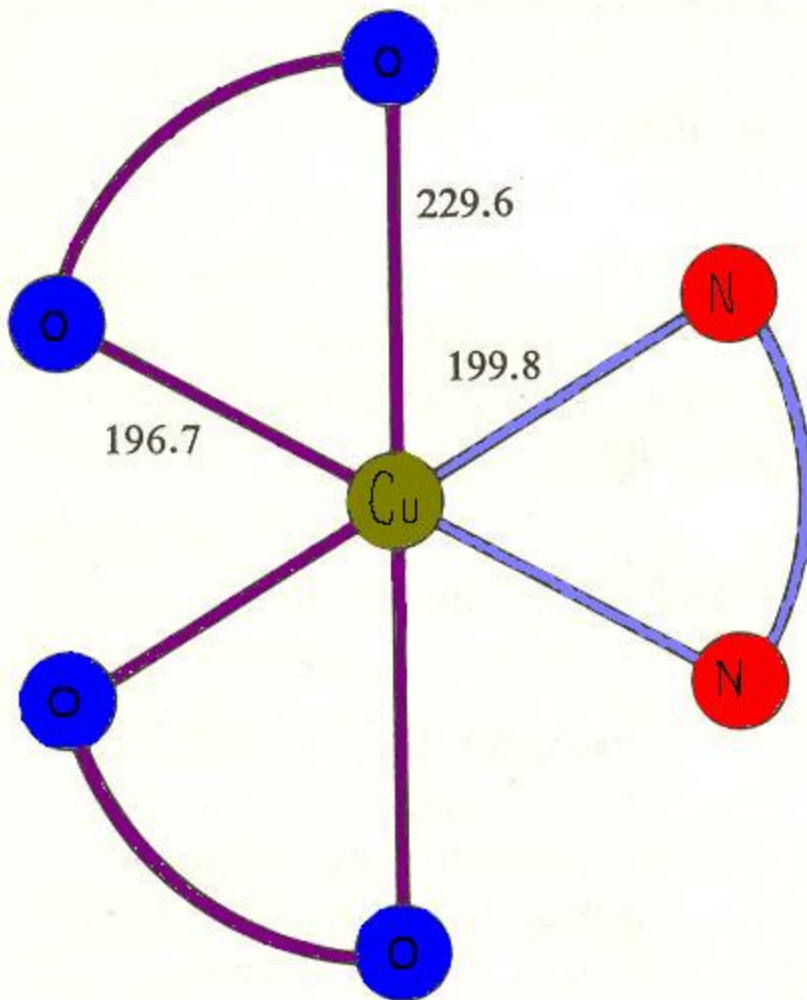
Espectro de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y diagrama de las transiciones



La mejor prueba de la validez de los efectos de Jahn Teller en los compuestos de los metales de transición proviene de los estudios estructurales de los sólidos de Cu(II).

El Efecto Jahn Teller se presenta en compuestos con las siguientes configuraciones:

- d^4 , d^9 de campo débil**
- d^7 y d^9 de campo fuerte**
- d^1 , d^2 ; d^6 y d^7 de espín alto**
- d^4 , d^5 de bajo espín**



Estructura de
[Cu(bipi)(hfacac)₂]

hfacac =
hexafluoroacetilacetona



bipi = 1,10-bipiridina

Distorsión espontánea →

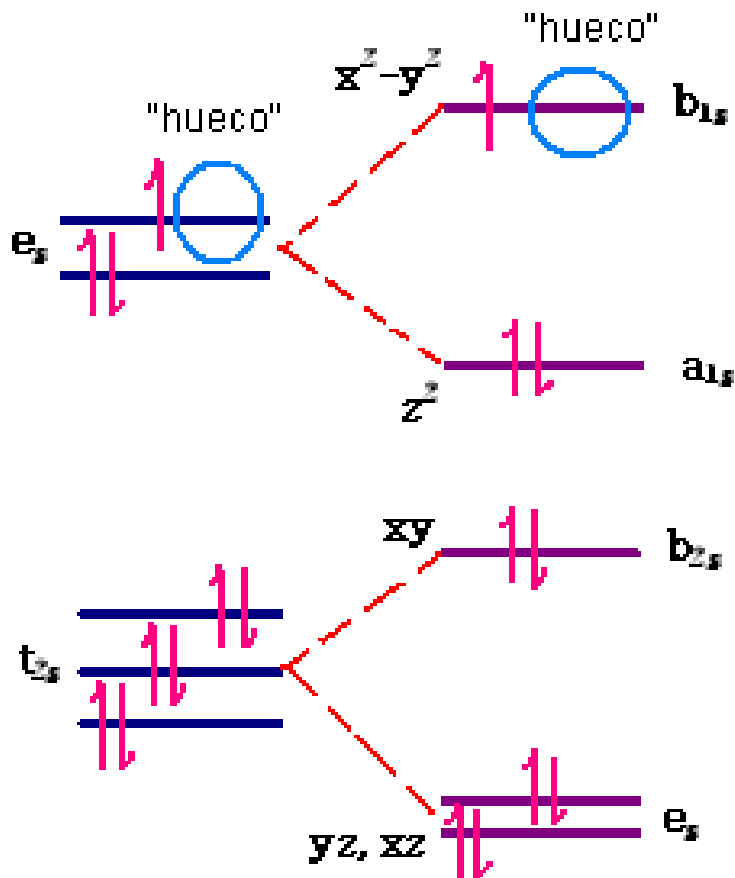


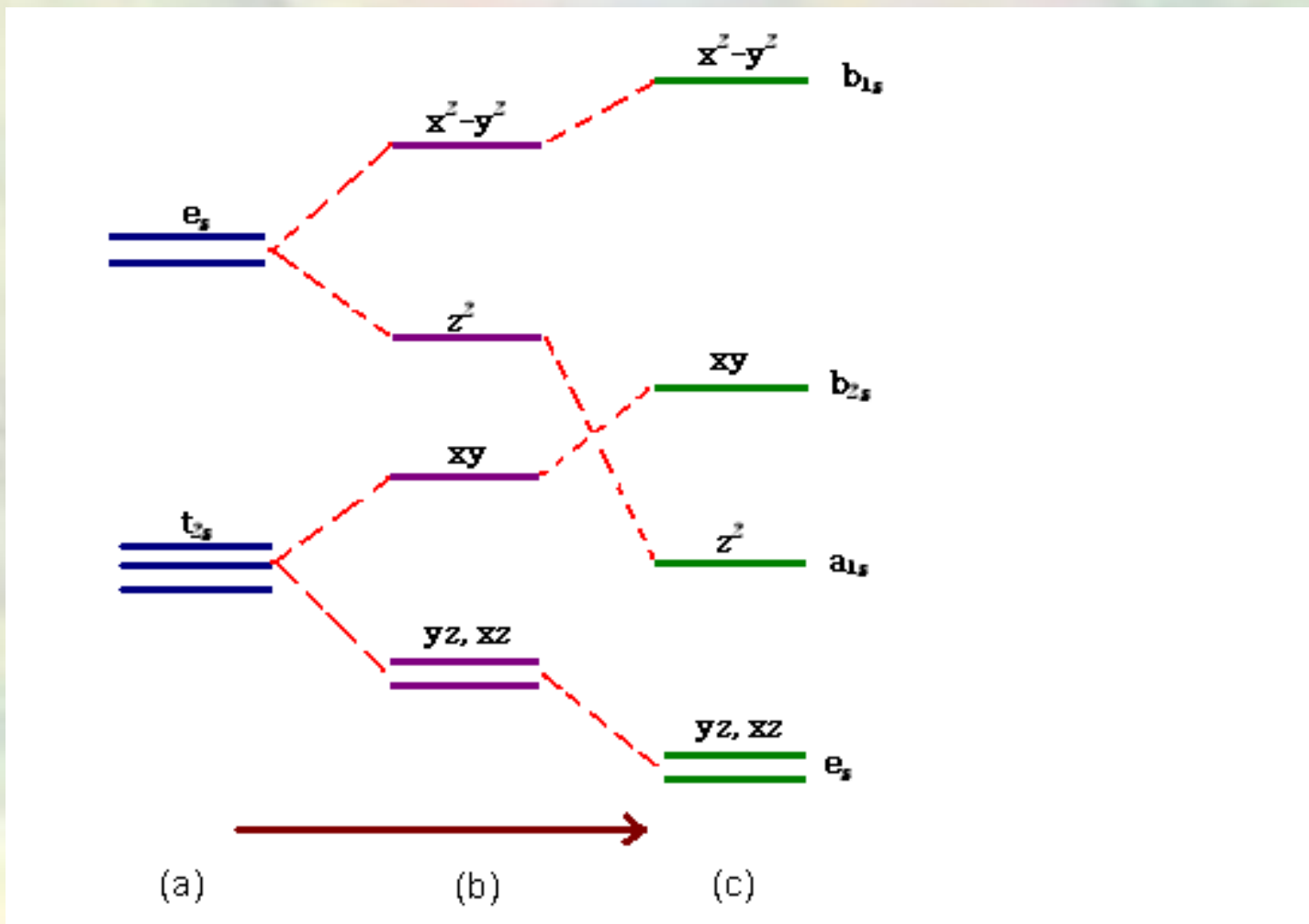
Diagrama de niveles de energía d^9 en un campo octaédrico y en uno tetragonal, mostrando que el hueco tiende a flotar

COORDINACION CUADRADA

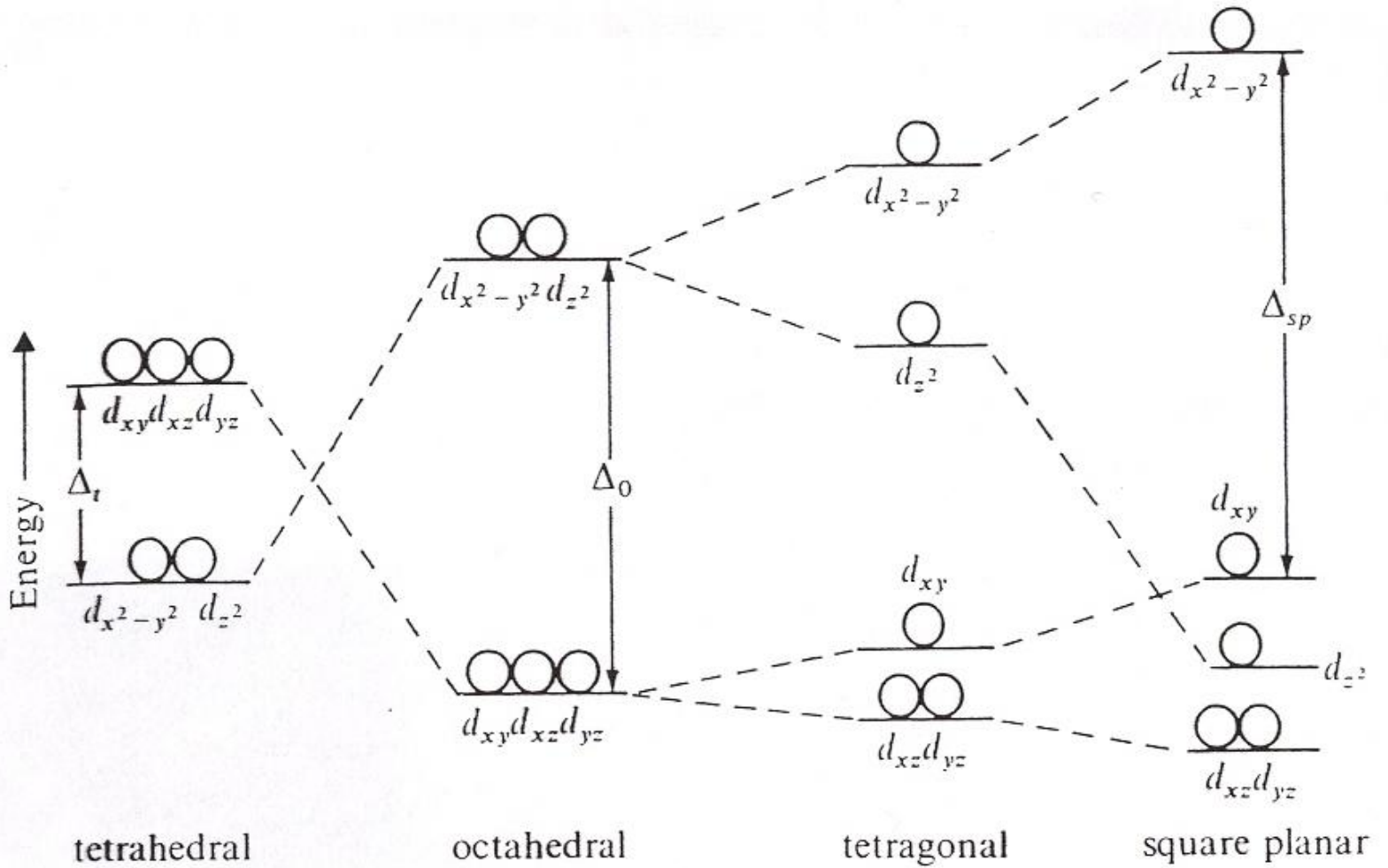
Si la distorsión tetragonal, en el caso de que los ligantes en el eje z se alejan, se lleva al extremo se obtiene un complejo "cuadrado" (plano cuadrado).

Por esta razón la geometría cuadrada se considera como el caso extremo de la distorsión tetragonal.

O_h Distorsión tetragonal D_{4h}



Remoción de ligantes

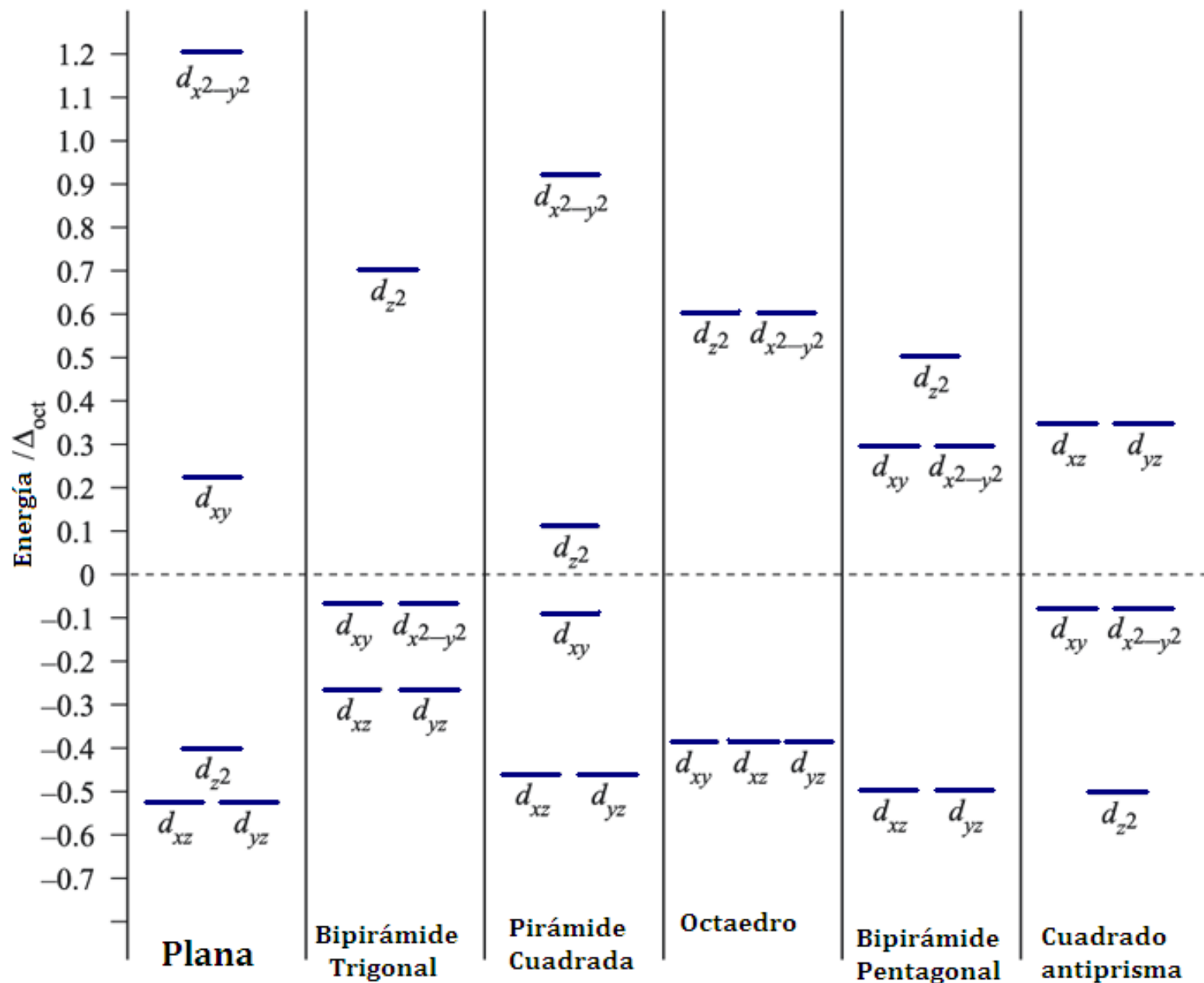


Los iones metálicos que presentan una configuración d^8 y los ligantes que se encuentran en la parte alta de la serie espectroquímica permiten la formación de complejos cuadrados.

- **Explica las propiedades de los metales de acuñar:**

1. Cu(II) es la especie más estable

2. Au(I) y Au(III) son las especies más estables, en Au(II) el último electrón quedaría acomodado en el orbital dx^2-y^2 , de alta energía, lo que lo hace inestable y dismuta para formar Au(I) y Au(III).



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

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPLEJOS.

Uno de los campos más valiosos de aplicación de la magnetoquímica es la investigación en complejos de metales de transición.

Las mediciones magnéticas pueden proporcionar información sobre la estructura electrónica y el estado de oxidación y en algunos casos de la simetría del átomo o ion metálico central.

Un campo magnético induce un momento magnético en las moléculas y se discutirán dos tipos de comportamiento:

- (1) Diamagnetismo. Se encuentra presente en todas las moléculas y se debe a la inducción de un campo magnético externo en la nube electrónica.**
- (2) Paramagnetismo. Solamente lo presentan las moléculas que tienen electrones desapareados y proviene de los momentos de espín y orbital de los electrones desapareados.**

El campo magnético externo tiende a alinear el momento intrínseco en la dirección del campo.

El momento magnético I producido por el campo externo por unidad de volumen se conoce como intensidad de la magnetización y es proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado H :

$$**$I = \kappa H$**$$

donde κ es la susceptibilidad volumétrica.

χ es la susceptibilidad por gramo, que también se conoce como susceptibilidad específica y está dada por:

$$\chi = \kappa/\rho ,$$

donde ρ es la densidad de la sustancia y χ_M es la susceptibilidad molar:

$$\chi_M = \chi M$$

El aumento en la fuerza del campo a través de la muestra se llama susceptibilidad magnética, χ , una cantidad adimensional. A mayor susceptibilidad mayor interacción entre el magneto del laboratorio y el molecular.

La susceptibilidad depende de la concentración.

La susceptibilidad κ se define como susceptibilidad volumétrica. Una susceptibilidad por gramo se define dividiendo la susceptibilidad volumétrica entre la densidad de la muestra.

La susceptibilidad molar se define multiplicando χ por el peso molecular:

$$\chi_M = \chi(\text{MW}/\rho),$$

Donde MW tiene unidades de kg mol^{-1} y ρ tiene unidades de kg m^{-3} , χ_M es una propiedad macroscópica de la muestra en bulto.

FACTORES QUE AFECTAN EL PARAMAGNETISMO

- Momento solamente del espín
- Contribución orbital

Para los iones y complejos de la primera serie de transición, hay contribución muy pequeña del momento orbital (excepto para cobalto) y este último se determina a partir del momento del espín de los orbitales desapareados:

$$\mu_{\text{eff}} = [4S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2}$$

donde n es el número de electrones desapareados.

Si se conoce el momento magnético se puede calcular el número de electrones desapareados, lo que dará información del estado de oxidación del átomo o ion metálico central, de la configuración electrónica y de la naturaleza del ligante entre el metal y los ligantes.

Para los iones de la segunda y tercera series de transición los valores medidos pueden ser menores que el valor dado por la contribución del espín únicamente.

Esto se debe a que los vectores del momento de espín y momento angular se alinean en posiciones diferentes en un campo magnético fuerte.

Valores de momento magnético efectivo (μ_{ef}) para varios iones metálicos

ion metálico	no. de electrones <i>d</i> desapareados	μ_{eff} (MB)
V(IV)	1	1.73
V(III)	2	2.83
Cr(III)	3	3.88
Cr(II)	4	4.90
Fe(III)	5	5.92

Las fórmulas más comúnmente usada para calcular los momentos magnéticos de los complejos metálicos de la primera serie de transición se presentan a continuación:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{4S(S+1)}$$

$$\mu_{\text{S+L}} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$$

La primera fórmula se conoce como la de sólo espin, la segunda considera las posibles contribuciones del momento angular.

S es el número cuántico de espin = 1/2 para cada electrón desapareado, L es el momento angular orbital.

Ion	Config	μ_{so} / B.M.	μ_{obs} / B.M.
Ti(III)	$d^1 (t_{2g}^1)$	$\sqrt{3} = 1.73$	1.6-1.7
V(III)	$d^2 (t_{2g}^2)$	$\sqrt{8} = 2.83$	2.7-2.9
Cr(III)	$d^3 (t_{2g}^3)$	$\sqrt{15} = 3.88$	3.7-3.9
Cr(II)	d^4 alto spin ($t_{2g}^3 e_g^1$)	$\sqrt{24} = 4.90$	4.7-4.9
Cr(II)	d^4 bajo spin (t_{2g}^4)	$\sqrt{8} = 2.83$	3.2-3.3
Mn(II)/ Fe(III)	d^5 alto spin ($t_{2g}^3 e_g^2$)	$\sqrt{35} = 5.92$	5.6-6.1
Mn(II)/ Fe(III)	d^5 bajo spin ($t_{2g}^4 e_g^2$)	$\sqrt{3} = 1.73$	1.8-2.1
Fe(II)	d^6 alto spin ($t_{2g}^4 e_g^2$)	$\sqrt{24} = 4.90$	5.1-5.7
Co(III)	d^6 bajo spin (t_{2g}^6)	0	0
Co(II)	d^7 alto spin ($t_{2g}^5 e_g^2$)	$\sqrt{15} = 3.88$	4.3-5.2
Co(II)	d^7 bajo spin ($t_{2g}^6 e_g^1$)	$\sqrt{3} = 1.73$	1.8
Ni(II)	$d^8 (t_{2g}^6 e_g^2)$	$\sqrt{8} = 2.83$	2.9-3.3
Cu(II)	$d^9 (t_{2g}^6 e_g^3)$	$\sqrt{3} = 1.73$	1.7-2.2

Ion	Config	$\mu_{\text{so}} / \text{B.M.}$	$\mu_{\text{obs}} / \text{B.M.}$
Cr(V)	$d^1 (e^1)$	$\sqrt{3} = 1.73$	1.7-1.8
Cr(IV) / Mn(II)	$d^2 (e^2)$	$\sqrt{8} = 2.83$	2.6 - 2.8
Fe(V)	$d^3 (e^2 t_2^1)$	$\sqrt{15} = 3.88$	3.6-3.7
-	$d^4 (e^2 t_2^2)$	$\sqrt{24} = 4.90$	-
Mn(II)	$d^5 (e^2 t_2^3)$	$\sqrt{35} = 5.92$	5.9-6.2
Fe(II)	$d^6 (e^3 t_2^3)$	$\sqrt{24} = 4.90$	5.3-5.5
Co(II)	$d^7 (e^4 t_2^3)$	$\sqrt{15} = 3.88$	4.2-4.8
Ni(II)	$d^8 (e^4 t_2^4)$	$\sqrt{8} = 2.83$	3.7-4.0
Cu(II)	$d^9 (e^4 t_2^5)$	$\sqrt{3} = 1.73$	-

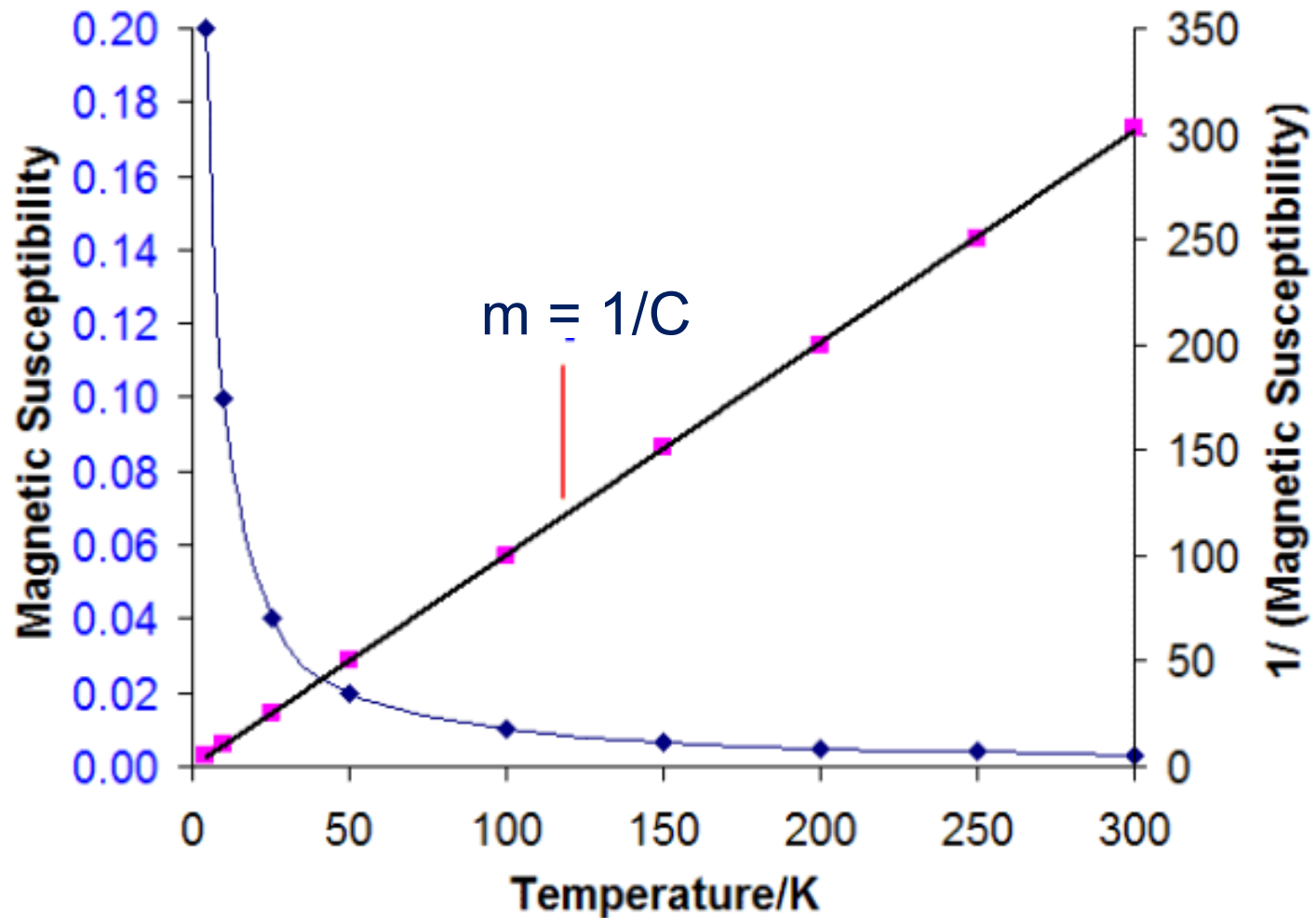
Los materiales paramagnéticos obedecen la ley de Curie:

$$\chi = C/T$$

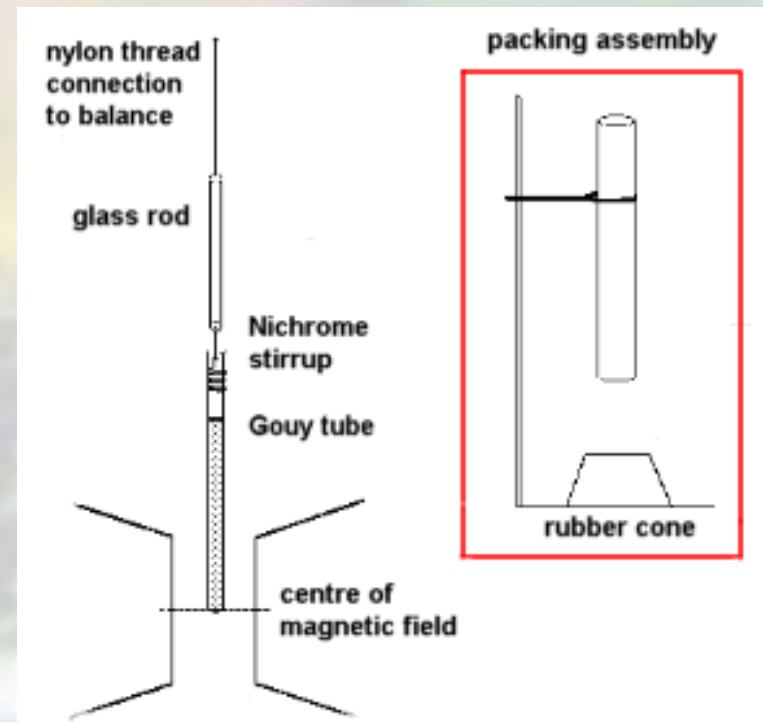
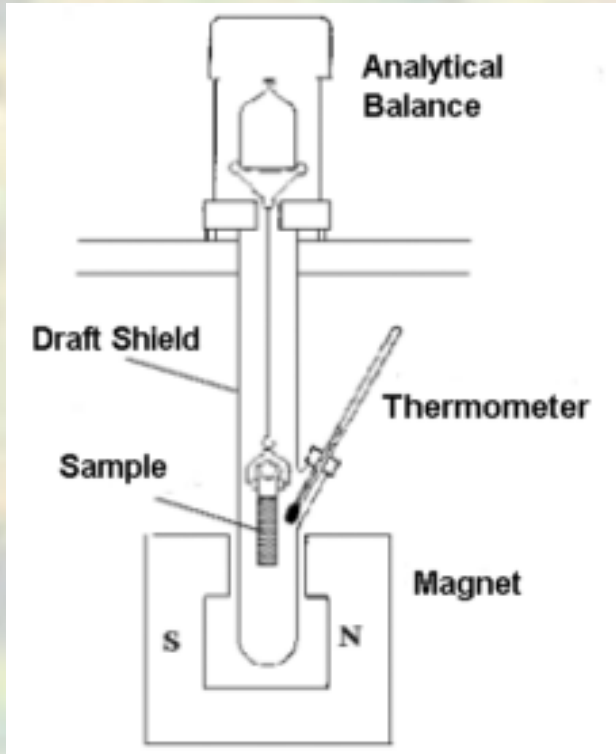
donde C es la constante de Curie.

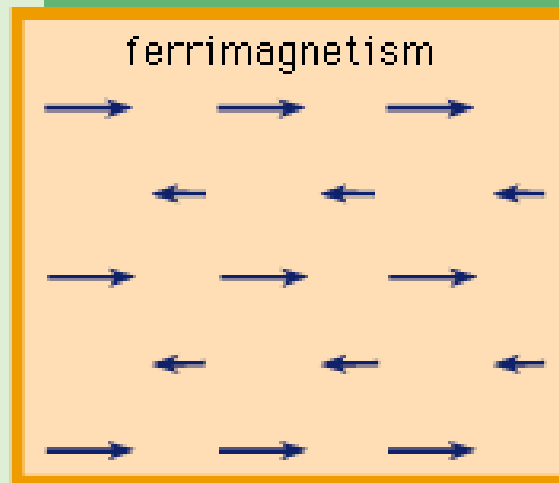
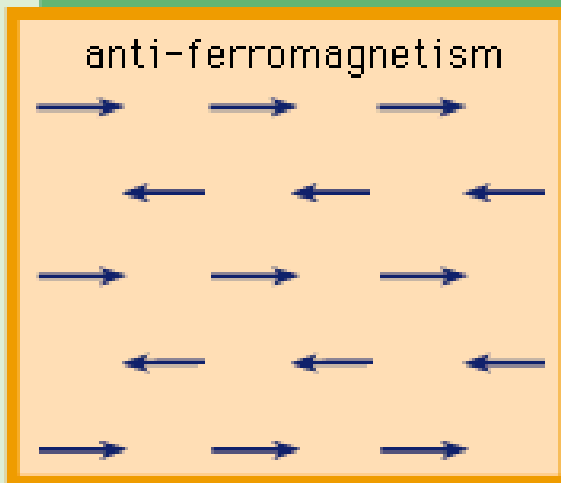
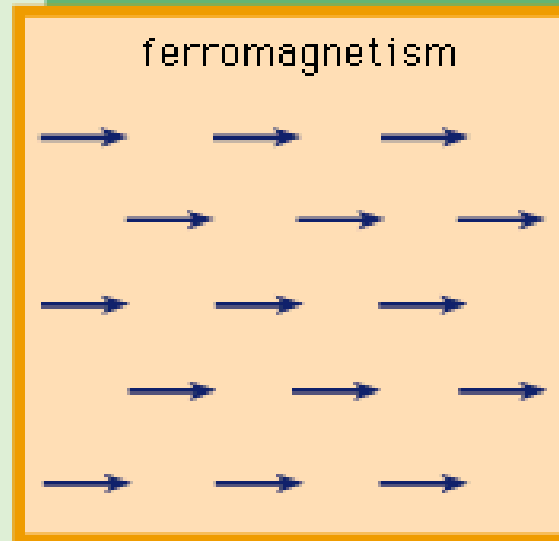
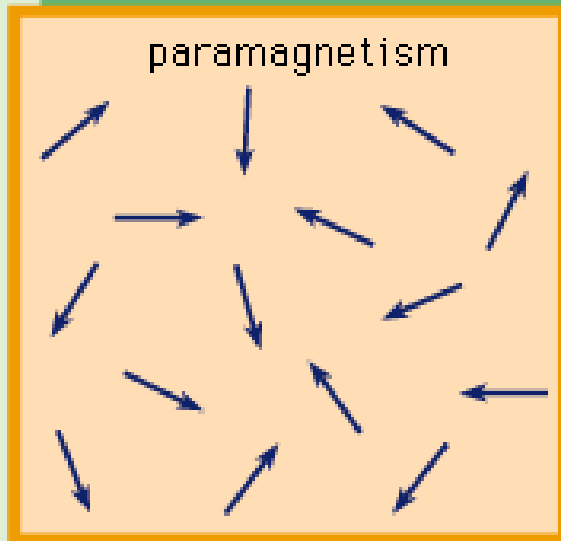
Una gráfica de $1/\chi$ en función de T debería ser una línea recta cuya pendiente corresponde a $1/C$ y pasa a través del origen (0 K).

Curie Law Plots



Método de Gouy



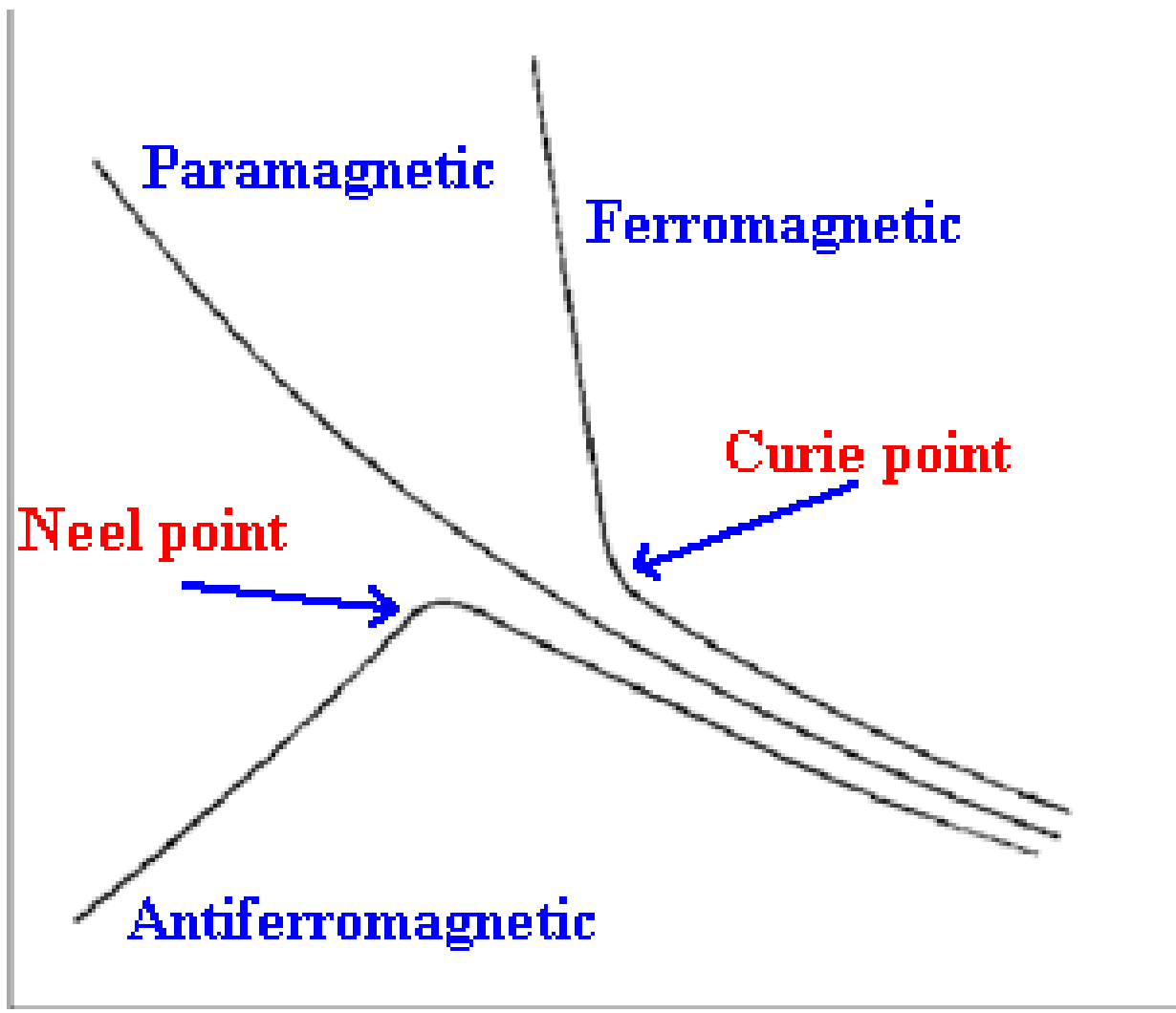


Arreglo de los dipolos atómicos de diferentes tipos de materiales magnéticos.

Propiedades magnéticas de los materiales

Clase	Depende de T	Ejemplo	χ
Diamagnético	No	Agua	9.0×10^{-6}
Paramagnético	Si	Aluminio	2.2×10^{-5}
Ferromagnético	Si	Hierro	3000
Antiferromagnético	Si	Terbio	9.51×10^{-2}
Ferrimagnético	Si	$\text{MnZn}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_2$	2500

χ



Paramagnetic

Ferromagnetic

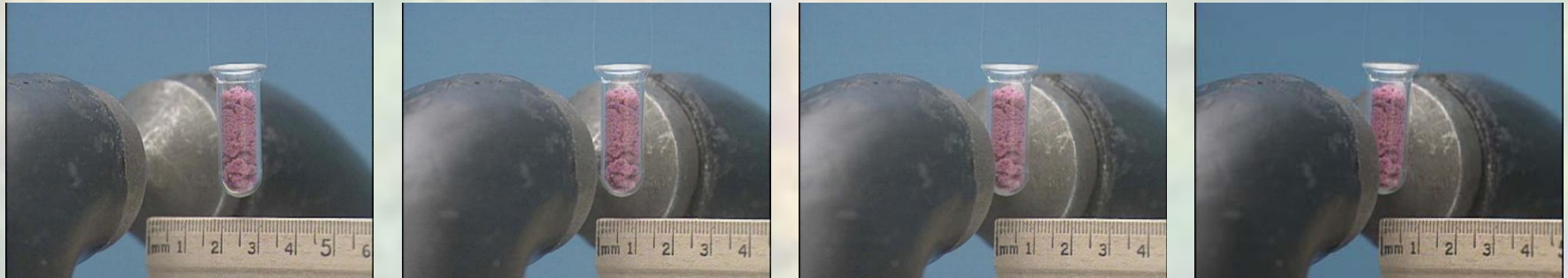
Curie point

Neel point

Antiferromagnetic

Temperature, K

Aumento de la fuerza del campo



Cloruro de cobalto(II) hexahidratado

DIAMAGNETIC

APPLIED FIELD



PARAMAGNETIC



El momento magnético efectivo, μ_{ef} , se puede obtener a partir de la susceptibilidad magnética molar medida; χ_M , y se expresa en Magnetones de Bohr (MB) donde $1\text{MB} = eh/4\pi m_e = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$. La ecuación siguiente proporciona la relación entre μ_{ef} and χ_M ; utilizando las constantes en unidades del SI, χ_M está en $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. En los laboratorios, se usan continuamente unidades Gaussianas en la magnetoquímica, lleva al uso de la última ecuación.

$$\chi_g \cdot \mathbf{M} = \chi_M \text{ (en cm}^3\text{/mol)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k\chi_{\text{m}}T}{L\mu_0\mu_{\text{B}}^2}} \quad (21.17)$$

where $k =$ Boltzmann constant; $L =$ Avogadro number; $\mu_0 =$ vacuum permeability; $T =$ temperature in kelvin.

$$\mu_{\text{eff}} = 0.7977\sqrt{\chi_{\text{m}}T} \quad (21.18)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi_{\text{m}}T} \quad (\text{for use with Gaussian units}) \quad (21.19)$$

Problema

La susceptibilidad magnética de una muestra de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ resultó ser de $6.0162 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Indique qué geometría tiene el complejo.

Los factores de corrección diamagnética son:

	$\times 10^{-6}$
Ni(II)	-12.8
P	-26.3
C	-6.24
H	-2.93
Cl	-20.1

$$\chi_M^C = \chi_M + |\chi_M^D|$$

PM Complejo = 654.17 g/mol

	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$
Ni(II)	-12.8 x 1	-12.8
2P	-26.3 x 2	-52.6
36 C	-6.24 x 36	-224.64
30 H	-2.95 x 30	-88.5
2 Cl	-20.1 x 2	-40.2
Total		-418.74

$$\chi_M^C = 4.24756 \times 10^{-4}$$

$$\mu_{ef} = 2.84 (4.24756 \times 10^{-4} \times 298 \text{ K})^{1/2}$$

$$\mu_{ef} = 1.01 \text{ MB}$$

Susceptibilidad de un kilogramo-mol de los elementos. Las líneas punteadas conectan a los metales alcalinos (paramagnéticos) y a los gases raros de la atmósfera (diamagnéticos).

