

Enlace π en complejos octaédricos

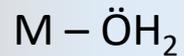
(explicación de la serie espectroquímica)

La serie espectroquímica

- **CAMPO DÉBIL:** $I^- < Br^- < S^{2-} < ^-SCN < Cl^- < F^- < OH^- < ox^{2-}$
 $< H_2O < ^-NCS < NH_3 < en < bipi < fen < ^-CN < PR_3 < CO$ **CAMPO FUERTE**

Ligantes que sólo forman enlace σ

- H_2O , NH_3 son donadores σ



- Los orbitales moleculares del H_2O o del NH_3 que contienen al par solitario, se combinan con algunos orbitales del metal.

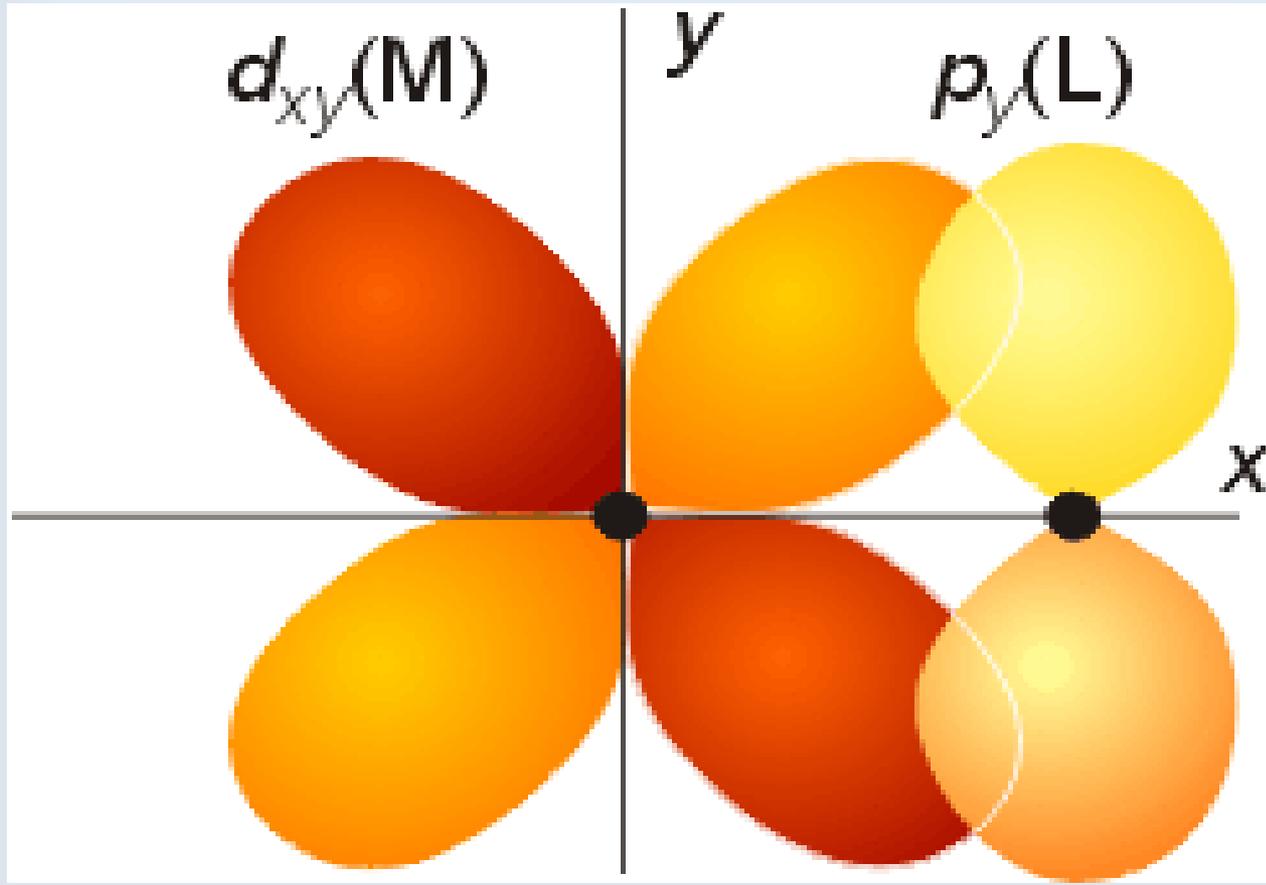
Pero

CASI TODOS LOS DEMÁS
LIGANTES FORMAN ADEMÁS,
ENLACE π

¿CÓMO?

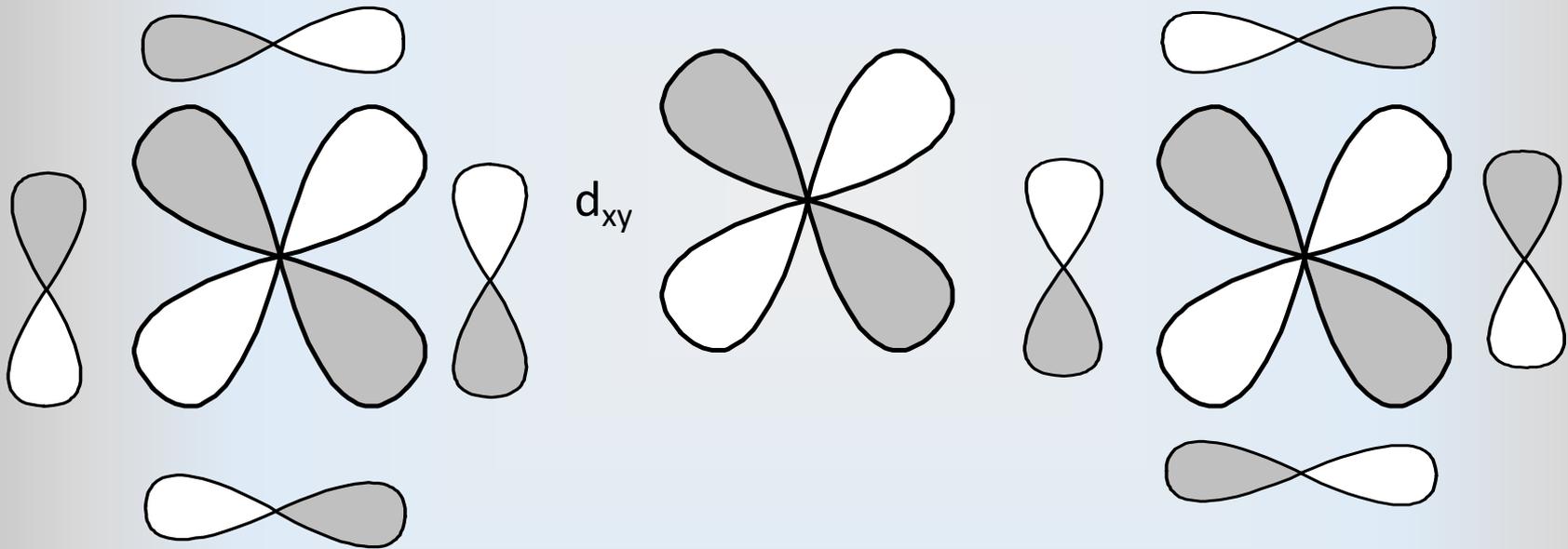
Hay algunos ligantes que además de ser donadores σ , son donadores π

- Por ejemplo, los halogenuros, tienen tres orbitales p llenos.
- Con uno de ellos funcionan como donador sigma y con los otros dos como donador pi.



Con esos orbitales p de los ligantes se pueden construir tres CLAS (o GOL) con simetría t_{2g} para combinarse cada una con uno de los orbitales d_{xy} , d_{xz} ó d_{yz} .

CLAS



Uno de tres OM $T_{2g}(\pi)$
de enlace

Uno de tres OM $T_{2g}(\pi)$
de antienlace

. . . . entre paréntesis . . .

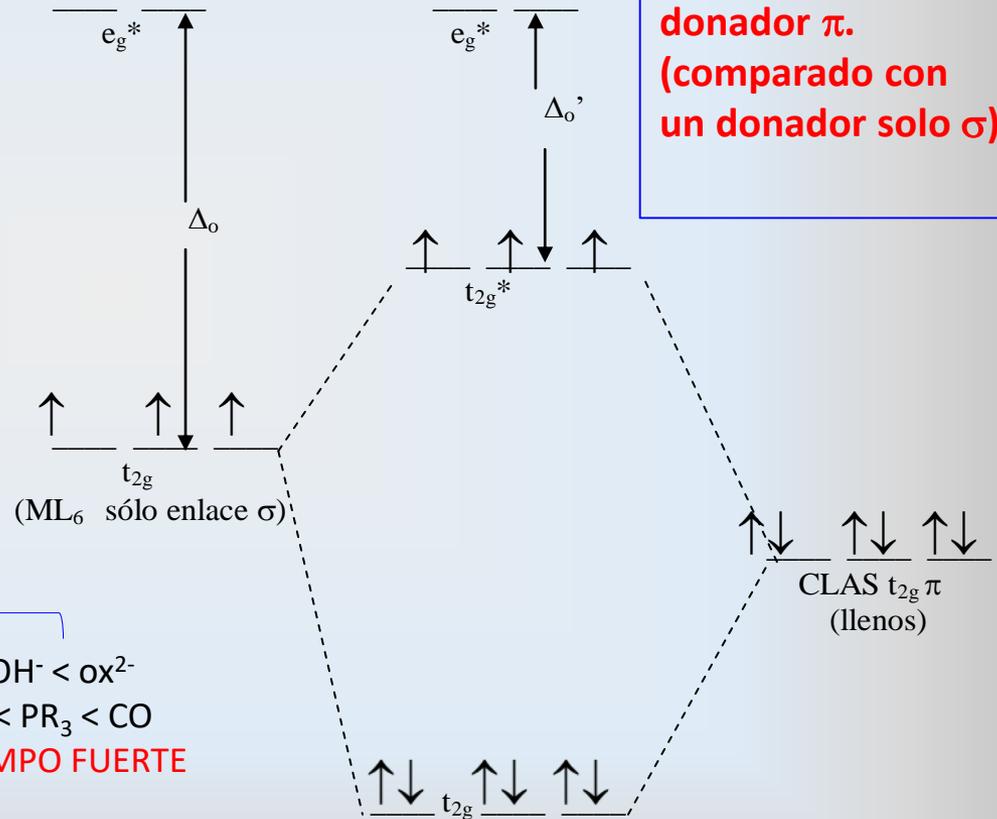
- Hay 18 orbitales p de los 6 halógenos
- 6 forman CLAS para formar enlace σ con el metal
- De los 12 que quedan, tres forman CLAS t_{2g} que se pueden combinar con los t_{2g} del metal.
- Los otros 9, se someten a un proceso matemático de adaptación por simetría y resulta que originan 3 CLAS – cada una triplemente degenerada- de simetría t_{1u} , t_{2u} , t_{1g}
- Estos 9 son OM de no enlace

ORBITALES MOLECULARES π EN MOLÉCULAS OCTAEDRICAS

Caso 1: ligante DONADOR π

En este caso, los orbitales π de los ligantes son de menor energía que los del metal, pues los halógenos son más electronegativos.

NÓTESE que el Δ_o es más pequeño si el ligante es donador π . (comparado con un donador solo σ)



Donadores π (γ σ)

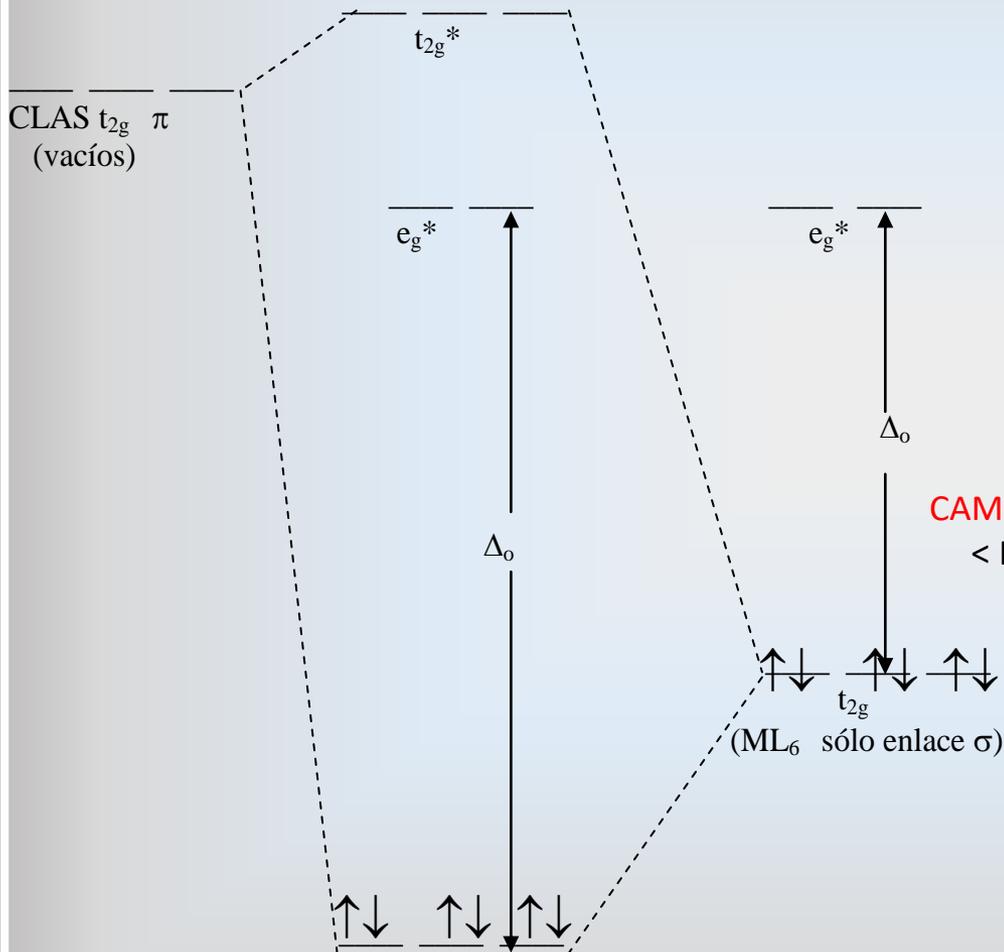
CAMPO DÉBIL: $I^- < Br^- < S^{2-} < ^-SCN < Cl^- < F^- < OH^- < ox^{2-}$
 $< H_2O < ^-NCS < NH_3 < en < bipy < fen < ^-CN < PR_3 < CO$

CAMPO FUERTE

Donadores sólo σ

ORBITALES MOLECULARES π EN MOLÉCULAS OCTAEDRICAS

Caso 2: LIGANTE ACEPTOR π



En este caso, los orbitales π de los ligantes son de mayor energía porque son OM de antienlace (como en el CO y CN-) u orbitales d vacíos (como en las fosfinas)

NÓTESE que el Δ_o es más grande si el ligante es un aceptor π

CAMPO DÉBIL: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < ox^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < en < bipi < fen < CN^- < PR_3 < CO$

CAMPO FUERTE

Donadores σ y aceptores π

CONCLUSIÓN:

- La posición de un ligante en la serie espectroquímica depende de qué tipo de donador o aceptor sea.
- Ligantes de campo débil: donadores σ , donadores π
- Ligantes de campo intermedio: donadores σ
- Ligantes de campo fuerte: donadores σ , aceptores π

