

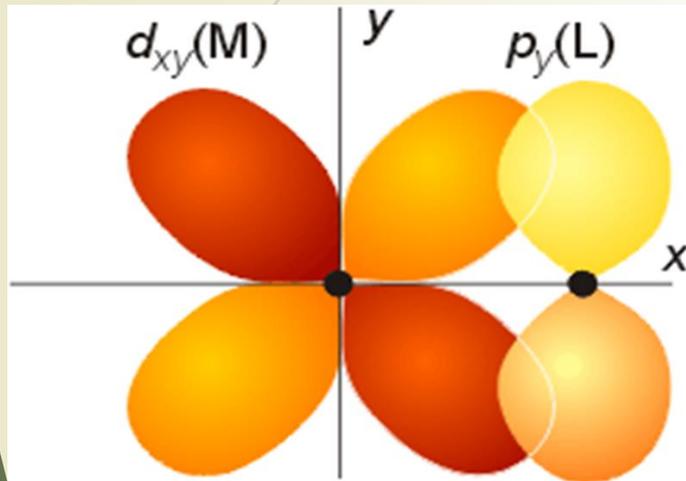


Lo que faltó

- ▶ Diagrama de OM completo
- ▶ CLAS de no enlace
- ▶ Explicación de las bandas de transferencia de carga
- ▶ Comprobación de la retrodonación en el espectro IR

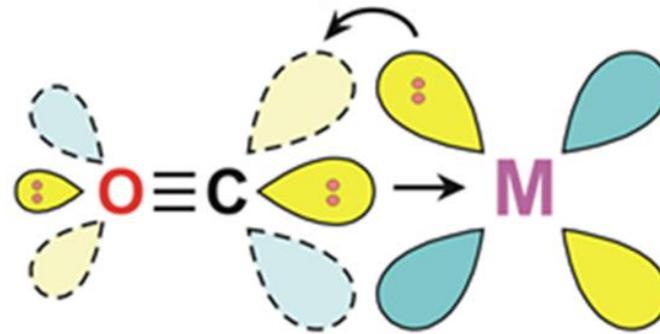
¿Qué tipo de ligantes pueden formar enlaces π con el metal?

Donadores π , como los halogenuros o el OH^-



Aceptores π , como el CO o las fosfinas

empty π^ -acceptor orbitals on carbonyl*



empty d orbitals on phosphine can act as π -acceptor orbitals

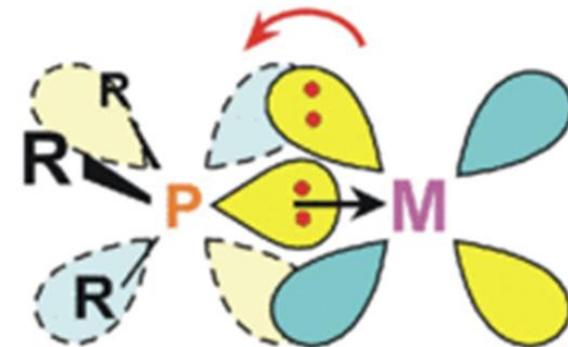
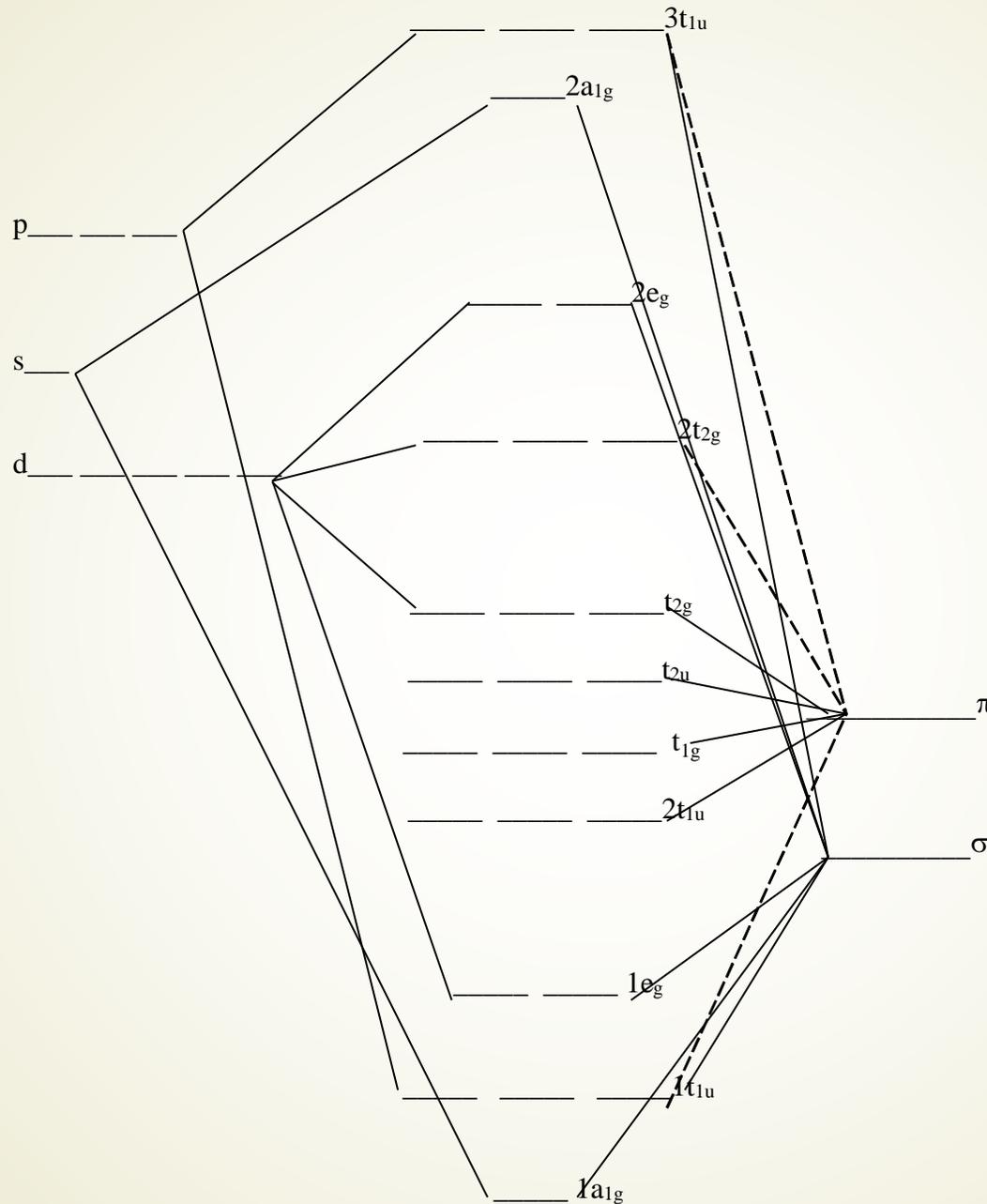


Diagrama COMPLETO de OM para un complejo $[MX_6]^{n-}$

9 orbitales atómicos del metal



12 orbitales atómicos $p(\pi)$ de los X^-

6 orbitales atómicos $p(\sigma)$ de los X^-

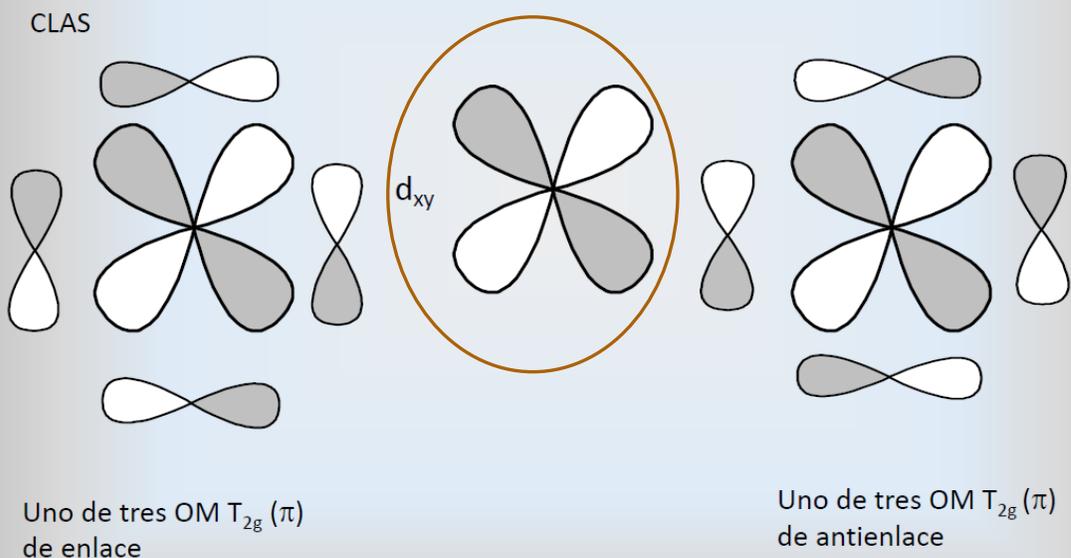
Sobre los 12 orbitales atómicos $p(\pi)$ de los X^-

- ▶ Forman 4 CLAS. Cada una de estas CLAS está formada por tres CLAS triplemente degeneradas y por métodos matemáticos se sabe que:
- ▶ - una de estas CLAS tiene simetría t_{2g}
- ▶ - una de estas CLAS tiene simetría t_{1u}
- ▶ - una de estas CLAS tiene simetría t_{1g}
- ▶ - una de estas CLAS tiene simetría t_{2u}

La primera de las cuatro CLAS π de los ligantes

- Las t_{2g} se construyen “a imagen y semejanza” de los orbitales t_{2g} del metal (ya ilustradas en la presentación anterior) (hay una en cada plano)

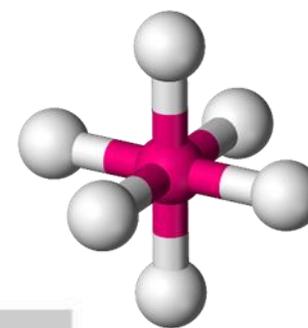
Con esos orbitales p de los ligantes se pueden construir tres CLAS (o GOL) con simetría t_{2g} para combinarse cada una con uno de los orbitales d_{xy} , d_{xz} ó d_{yz} .



Los otros tres conjuntos de CLAS son de NO ENLACE

- ▶ T_{1u} → Es la simetría de los orbitales p, (Ver tabla de caracteres) pero esos hacen mucho mejor traslape por la vía σ
- ▶ T_{1g} → Es la simetría de las “rotaciones, Rx, Ry Rz” (Ver tabla de caracteres)
- ▶ T_{2u} → La tabla no muestra ninguna función que tenga esa simetría

O_h character table



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(x^2-y^2), z^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

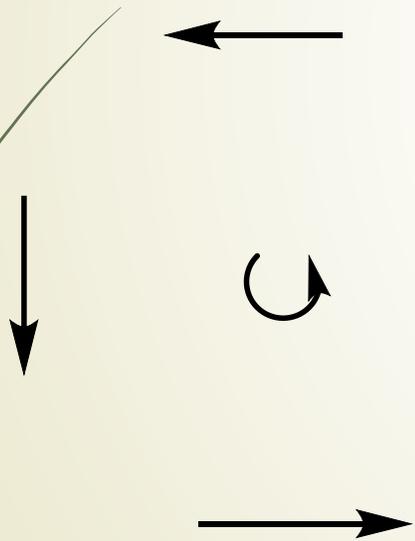
En la última columna se muestran las funciones (orbitales) que tienen cada simetría dentro de este grupo (revisar el ejemplo del agua, C_{2v})

$x^2 + y^2 + z^2$ es la ecuación de una esfera; se refiere al orbital s

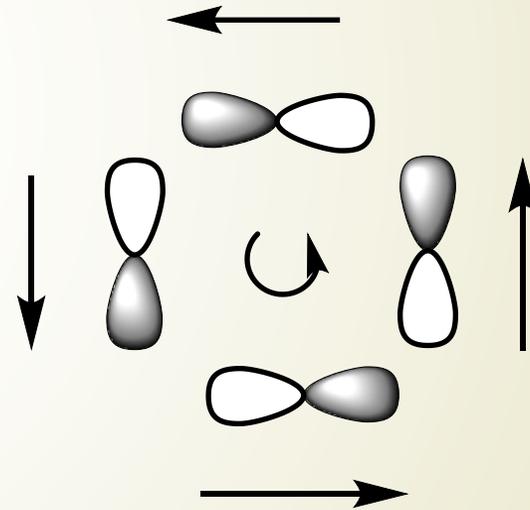
IGNORAR R_x, R_y, R_z

Ejemplo de CLAS T_{1g} , con simetría semejante a la de una rotación R_x (R_y o R_z)

- Representación vectorial de una rotación



- Esta es una de las CLAS T_{1g}



- Los orbitales p tienen *la misma simetría* que un vector (flecha)



El diagrama completo de OM y las bandas de transferencia de carga en los compuestos de coordinación

Introducción

- ▶ En los espectros electrónicos (también conocidos como UV-vis) de los compuestos de coordinación, suelen aparecer dos tipos de bandas.
- ▶ - alguna(s) bandas poco intensas, asociadas con transiciones “d-d”
- ▶ - alguna(s) bandas intensas, de mayor energía (es decir, generalmente en la zona de UV o la parte del visible cercano al UV), asociadas a “transferencias de carga”

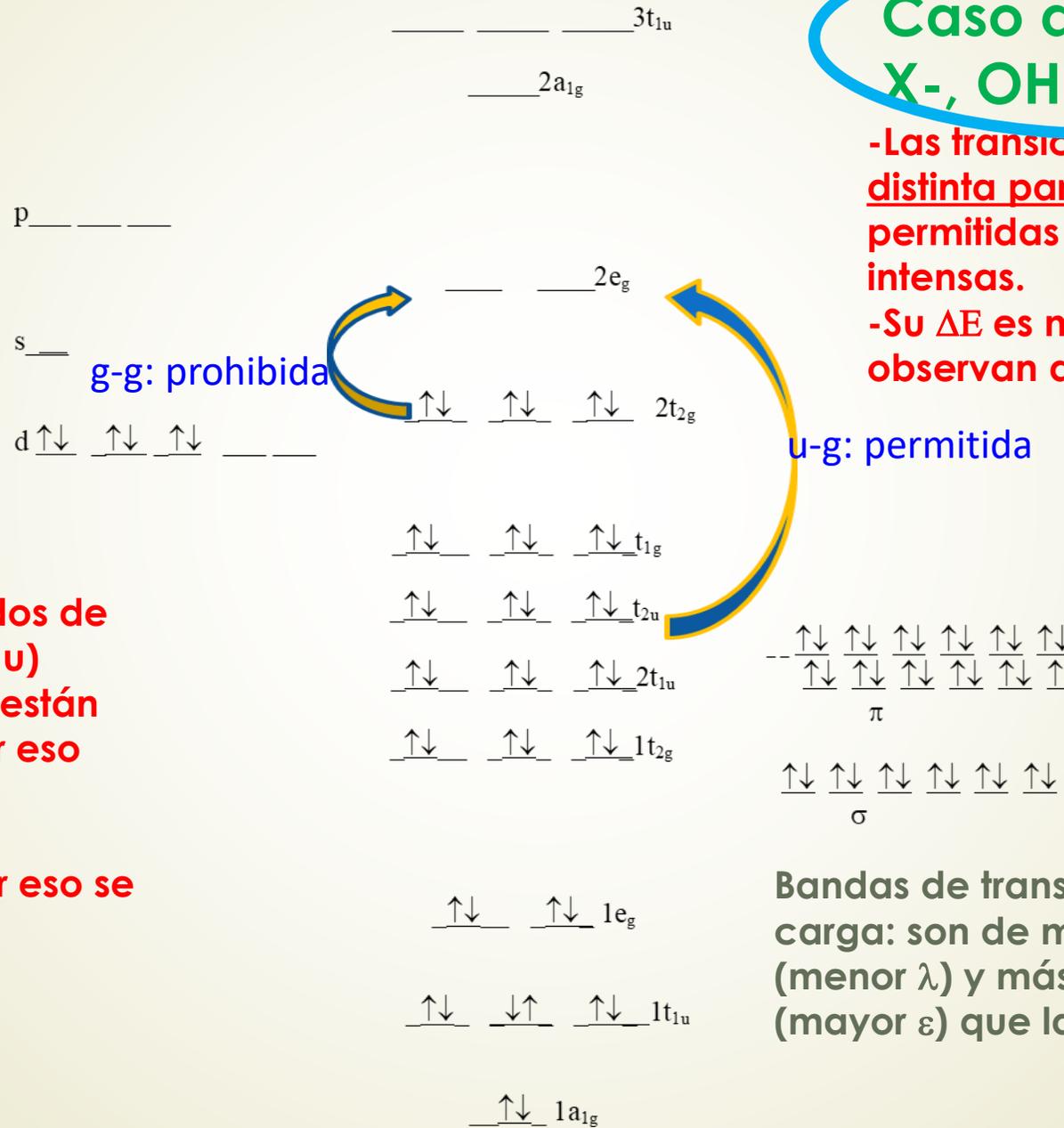


¿Por qué las bandas de transferencia de carga son . . .

- ▶ . . . más intensas . . . ?
 - ▶ . . . de mayor energía . . . ?
- 

Bandas intensas en el espectro electrónico:

12



Caso donadores π , X-, OH-

-Las transiciones entre estados de distinta paridad (u-g ó g-u) están permitidas por simetría, por eso son intensas.

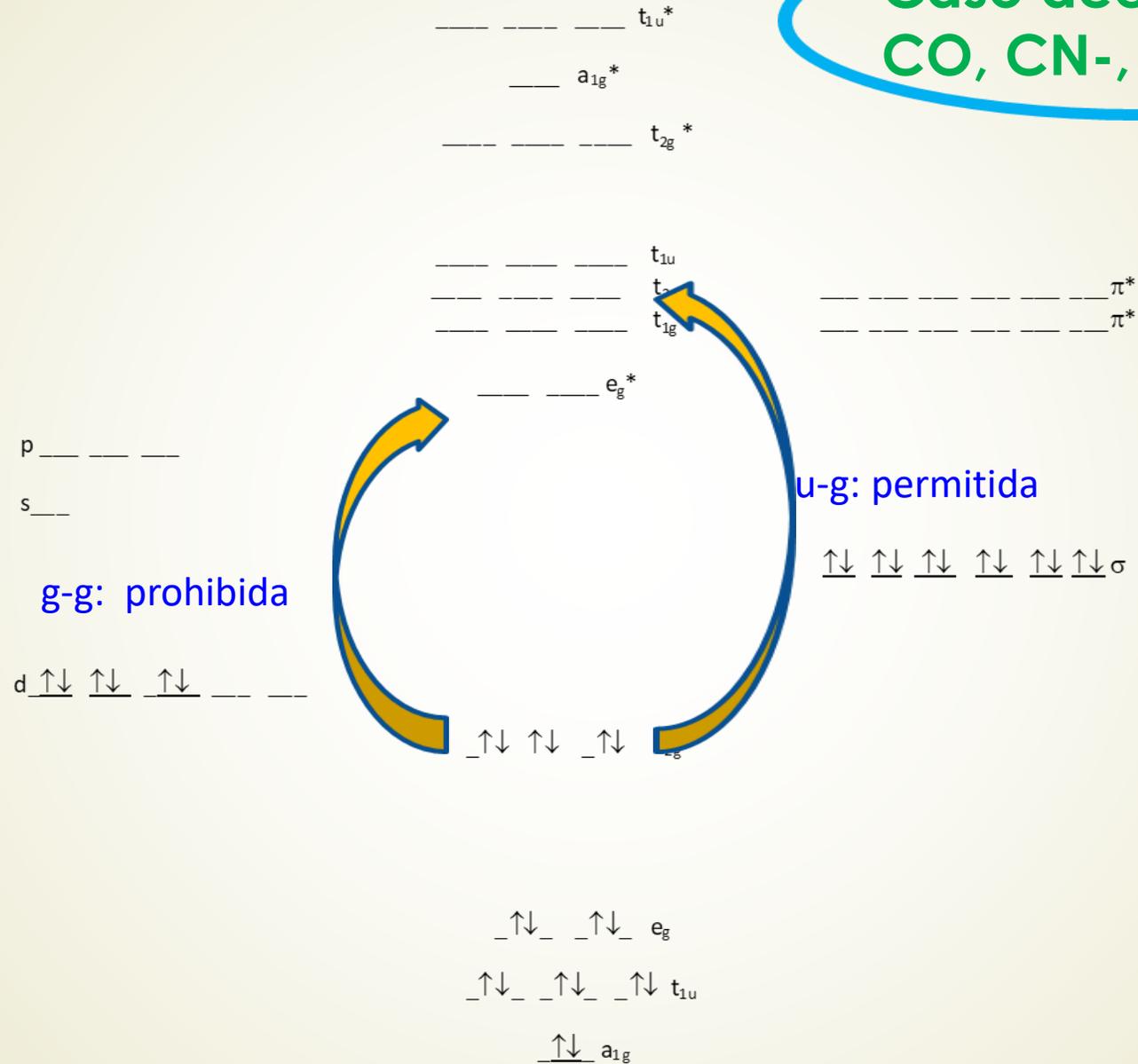
-Su ΔE es mayor que las d-d, por eso se observan a mayor energía

- Las transiciones entre estados de la misma paridad (g-g ó u-u) como las transiciones d-d, están prohibidas por simetría, por eso son poco intensas

- Su ΔE es menor que las de transferencia de carga, por eso se observan a menor energía

Bandas de transferencia de carga: son de más energía (menor λ) y más intensas (mayor ϵ) que las bandas d-d

Caso aceptores π , CO, CN⁻, PR₃,





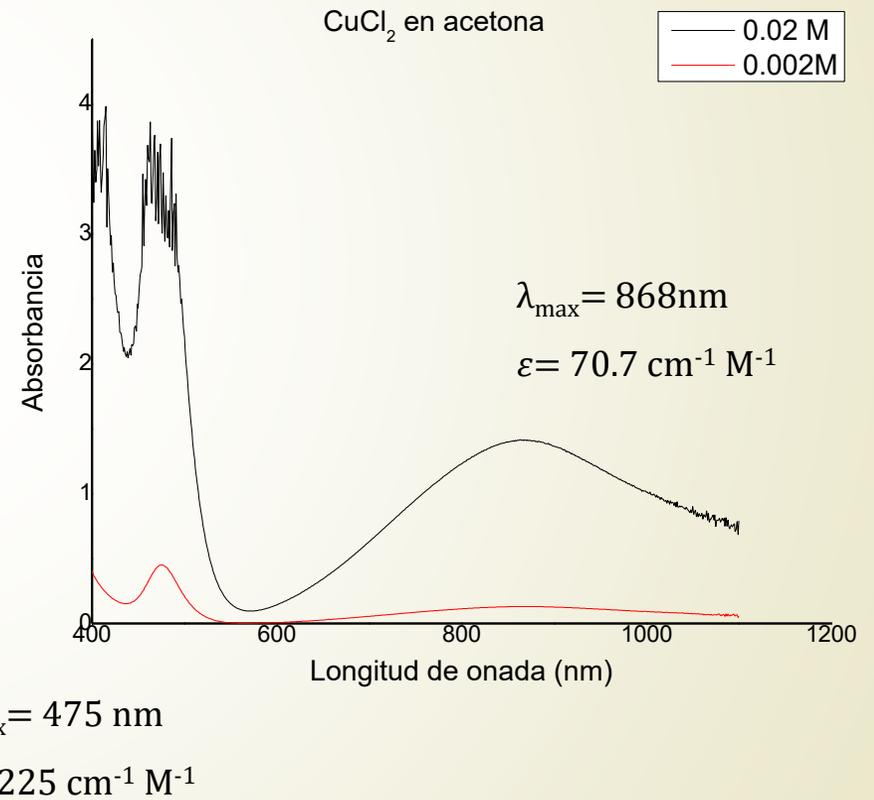
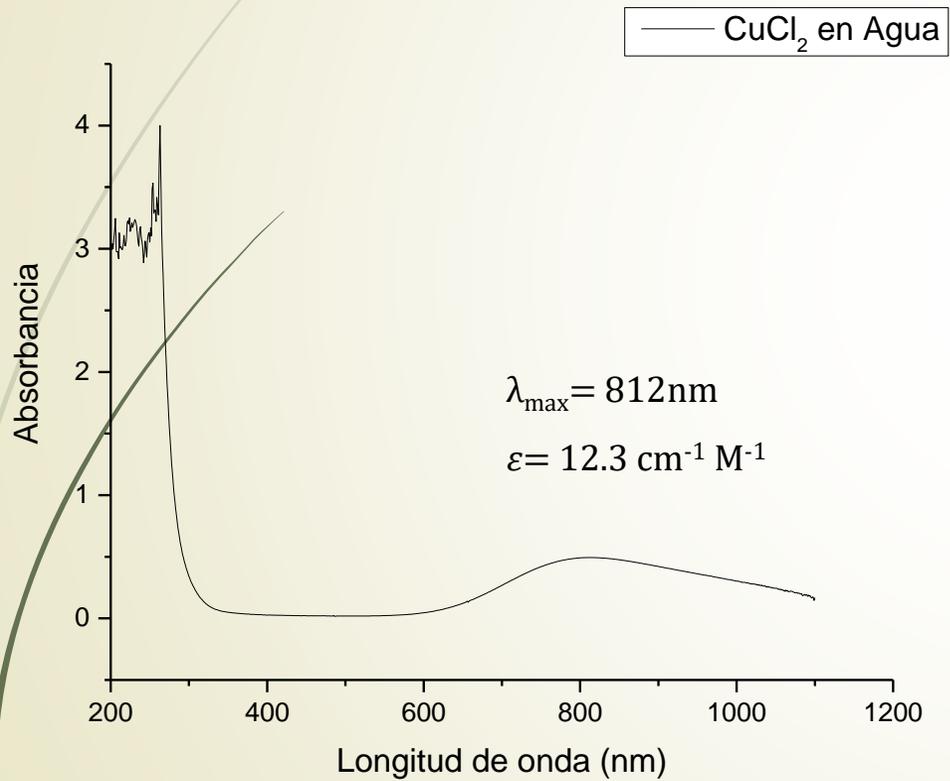
¿Por qué a estas transiciones se les llama de “transferencia de carga?”

Ejemplo de laboratorio

- ▶ Solución 1: CuCl_2 en agua. Observaciones:
 - ▶ Color azul; conduce la corriente eléctrica
 - ▶ Solución 2: CuCl_2 en acetona. Observaciones:
 - ▶ Color verde; no conduce la corriente eléctrica.
- ▶ ¿Explicación de las diferencias de conductividad?

Espectros Uv-vis.

¿ Lugar del Cl⁻ y el H₂O en la serie espectroquímica ?



¿Por qué los diferentes colores (azul, verde)?



Otra evidencia el enlace π , (también llamado retrodonación, si el ligante es un aceptor π)

Cambios en el enlace del $\text{C}\equiv\text{O}$ libre y el $\text{C}\equiv\text{O}$ coordinado

Datos experimentales: Espectro de IR

$\text{C}\equiv\text{O}$ libre: $\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ $\nu = 2100 \text{ cm}^{-1}$

¿por qué disminuye la ν ?

¿... Disminuye la fuerza del enlace ... ?

¿Por qué?

