

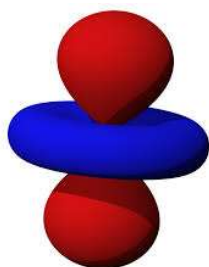
Simetría y orbitales moleculares (tercera caída.....y final!)

Par poder construir el diagrama de orbitales moleculares para el octaedro, primero debemos analizar la tabla de caracteres para poder asignar las representaciones irreducibles a las que pertenecen los orbitales de valencia del ion central. En todo metal de transición tendremos orbitales ns, nd y (n-1)d. La tabla de caracteres de octaedro es:

Table 2: Character table for O_h point group

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	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	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
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	(xz, yz, xy)
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 tabla, en las últimas dos columna de la derecha muestra las asignaciones de las funciones lineales (a las que pertenecen los orbitales p) como las cuadráticas (a las que pertenecen los orbitales "d") Como lo hemos mencionado con anterioridad, los orbitales "s" al ser esféricos son totalmente simétricos y siempre se asocian a la representación A_1 En este caso hay dos opciones A_{1g} y A_{1u} en la tabla de caracteres notarás que la A_{1u} cambia de signo ante algunas de las operaciones del grupo, cosa que nunca le sucede a una esfera, por lo que la asignación para este orbital debe ser A_{1g} . En el caso de los orbitales p podemos observar que estos tres orbitales están agrupados en la misma representación: T_{1u} . La principal diferencia entre una representación "g" y una "u", es el cambio de signo de las funciones cuando se aplica la operación de inversión, las representaciones "u" cambian de signo y las "g" no lo hacen.

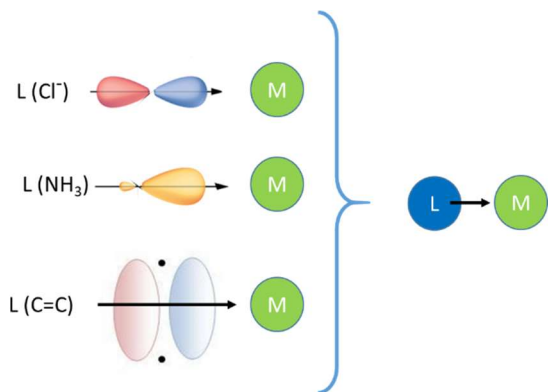


En relación a los orbitales "d", no es ninguna sorpresa encontrar que las funciones xy, xz, yz aparecen juntas en la representación T_{2g} , mientras que las funciones x^2-y^2 y la z^2 están agrupadas en la representación E_g . Quizá consideres que lo que aparece en la tabla no es la función z^2 sino otra diferente $z^2-x^2-y^2$. Sin embargo si observas la función z^2 , la "dona" que aparece en el plano xy siempre es negativa independientemente del valor de x o y , (y por supuesto sobre z la función siempre es positiva) o sea que en realidad lo que llamamos orbital z^2 , tendríamos que llamarlo orbital $z^2-x^2-y^2$ pues esta función representa mejor la topología del orbital.

Esa fue la parte fácil. La que es un poco más complicado es ahora saber como involucrar a los orbitales de los ligantes en estas marometas de simetría.

Hay dos opciones: La que puede elaborarse con un riguroso formalismo matemático, en el cual como lo habíamos comentado anteriormente, debemos construir matrices de transformación y después de algunos malabares matemáticos podemos saber **exactamente** cuales representaciones irreducibles podemos construir con los orbitales de los ligantes considerados.

La segunda opción es mucho menos formal y más intuitiva, y requiere un poco de imaginación tridimensional: en este método intentaremos “copiar” la simetría de los orbitales del átomo central utilizando los orbitales de los ligantes. Obviamente esto, espero, quedará más claro empleando algunas ilustraciones. Con este método se construyen los llamados “orbitales adaptados por simetría”

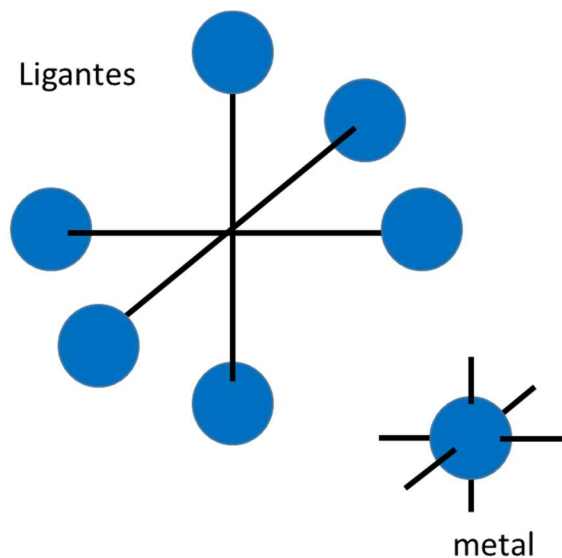


Primeramente necesitamos representar gráficamente a los orbitales de los ligantes. Los ligantes pueden donar su par electrónico empleando muy diversos orbitales: p puros (como en el caso de los halógenos o grupos OH⁻), orbitales híbridos sp (como en el CO) sp² (como en el caso de las aminas aromáticas) o sp³ (aminas alifáticas o fosfinas, agua, y muchos otros). Sin embargo (por simplicidad pictórica) todos estos orbitales pueden simplificarse como una simple esfera.

Si el metal está rodeado de seis ligantes, donde el par electrónico donador está alojado en una función de onda particular, (por ejemplo el ligante L₁ participa con ψ_1 , el L₂ participa con ψ_2 etcétera, podemos entonces construir una nueva función:

$$\Psi = (1/6)^{1/2} \psi_1 + (1/6)^{1/2} \psi_2 + (1/6)^{1/2} \psi_3 + (1/6)^{1/2} \psi_4 + (1/6)^{1/2} \psi_5 + (1/6)^{1/2} \psi_6$$

Por cierto no te preocupes por las matemáticas, lo importante es ¿Cómo se vería tridimensionalmente esta función? Sería algo así:

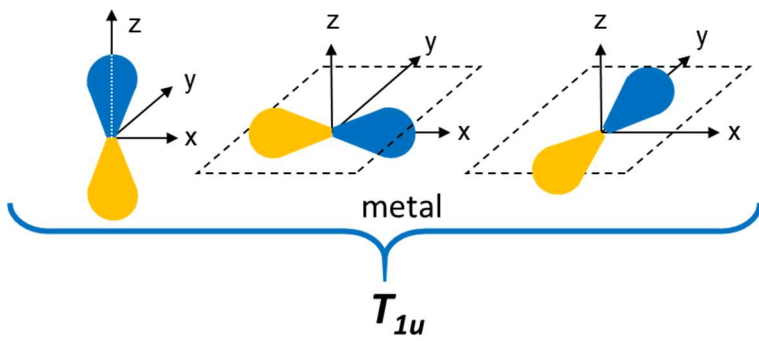


Lo más importante es que esta nueva función Ψ está formada con la contribución de los seis orbitales de los ligantes tomados **todos a la vez**. Por cierto que los coeficientes $(1/6)^{1/2}$ tienen que ver con la propiedad que tiene que cumplir Ψ tal que $\int \Psi^2 d\tau = 1$

Ahora lo importante: selecciona cualquier operación del grupo puntual O_h y aplícasela a nuestra función Ψ . ¿Qué obtendrías?

Exactamente la misma función, esto significa que nuestra función es invariante ante cualquier operación del grupo puntual y por lo tanto tiene una simetría A_{1g} , podemos entonces llamarle a esta función Ψ_{a1g} . Esta función de onda tiene la misma simetría que el orbital “s” del centro

metálico. Ahora considera los orbitales p del metal que tienen una simetría T_{1u} :



Podemos intentar copiar esta simetría empleando los orbitales de los ligantes. Pero si ya los usamos ¿no? En realidad solo hemos usado 1/6 de cada uno de ellos... ahora cada uno de los orbitales de los ligantes (ψ_1, ψ_2 , etc.) estará repartido por todos lados! Considera ahora las siguientes combinaciones:

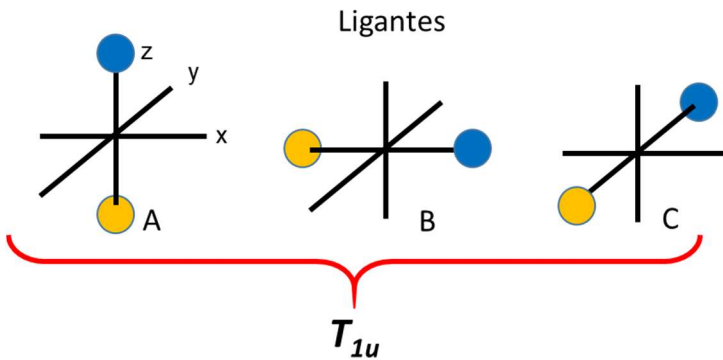
Nota los signos de las funciones:

$$\Psi_A = (1/2)^{1/2} \psi_5 - (1/2)^{1/2} \psi_6$$

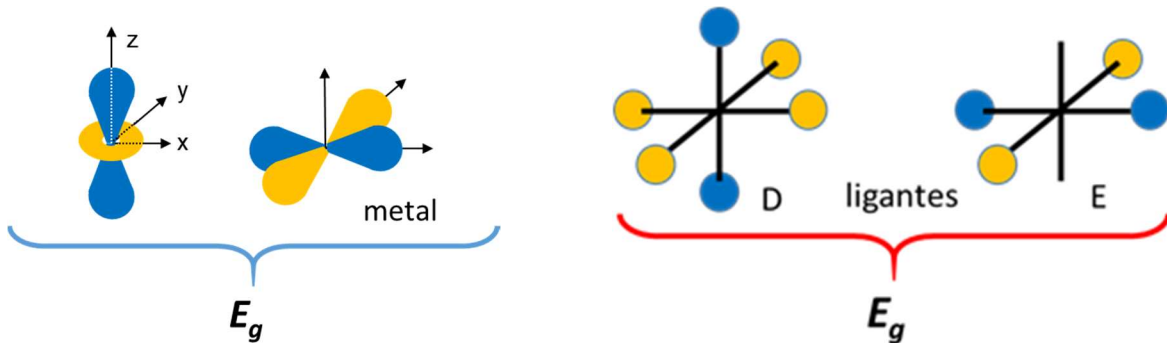
$$\Psi_B = (1/2)^{1/2} \psi_1 - (1/2)^{1/2} \psi_2$$

$$\Psi_C = (1/2)^{1/2} \psi_3 - (1/2)^{1/2} \psi_4$$

Donde juntas Ψ_A, Ψ_B y Ψ_C tienen simetría T_{1u} .



En el caso de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ también podemos “copiar” su simetría empleando los orbitales de los ligantes:



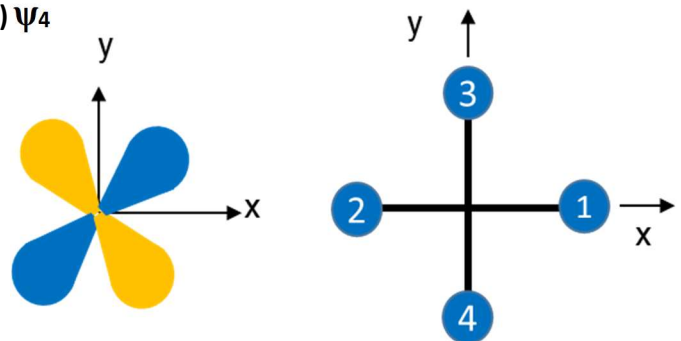
Las nuevas funciones Ψ_D y Ψ_E tienen la siguiente composición:

$$\Psi_D = (1/3)^{1/2} \psi_5 + (1/3)^{1/2} \psi_6 - (1/12)^{1/2} \psi_1 - (1/12)^{1/2} \psi_2 - (1/12)^{1/2} \psi_3 - (1/12)^{1/2} \psi_4$$

$$\Psi_E = (1/2) \psi_1 + (1/2) \psi_2 - (1/2) \psi_3 - (1/2) \psi_4$$

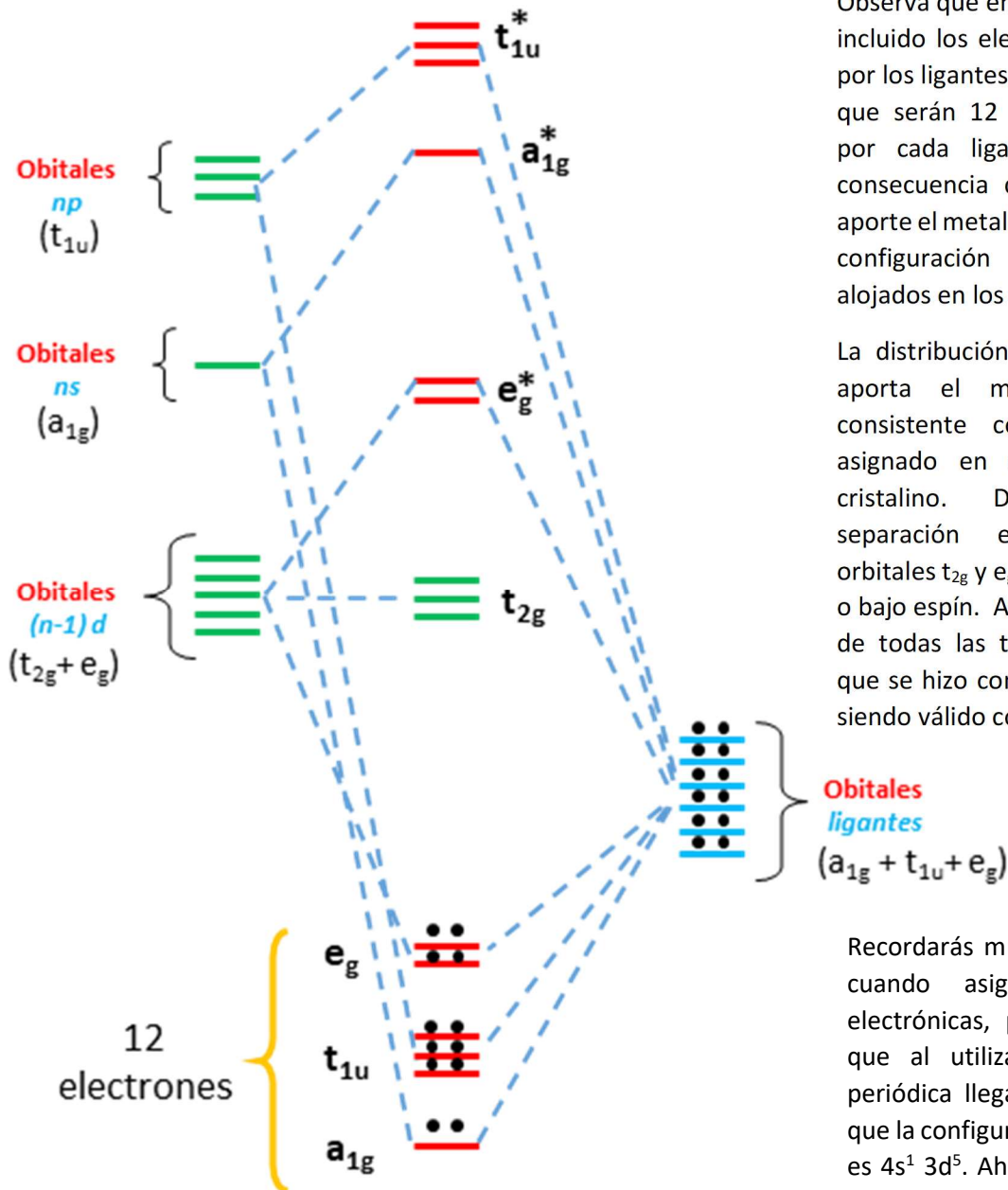
Claramente nos falta considerar a los orbitales T_{2g} del metal. Para ilustrar el problema usaremos sólo uno de ellos, el orbital d_{xy} :

No existe ninguna combinación de ψ_1, ψ_2 ,



Ψ_3 y Ψ_4 , que permita copiar la simetría del orbital d_{xy} . Lo mismo sucedería al tratar de copiar la simetría de los orbitales dxz y dyz . Para nuestra tranquilidad, cuando se aborda el escabroso proceso matemático, se obtiene el mismo resultado: usando 6 orbitales de los ligantes solo podemos obtener 6 distintas combinaciones de ellos (que sean linealmente independientes). De las 6 combinaciones que obtuvimos una tiene simetría A_{1g} , 3 están agrupadas en T_{1u} y 2 en E_g .

Con esta información podemos construir el siguiente diagrama:



Observa que en el diagrama solo se han incluido los electrones proporcionados por los ligantes, que tenemos la certeza que serán 12 electrones (2 electrones por cada ligante). Eso tiene como consecuencia que los electrones que aporte el metal (lo cual dependerá de su configuración electrónica), serán alojados en los orbitales t_{2g} y e_g^* .

La distribución de los electrones que aporta el metal es enteramente consistente con lo que habíamos asignado en el modelo de campo cristalino. Dependiendo de la separación energética entre los orbitales t_{2g} y e_g^* el sistema será de alto o bajo espín. Adicionalmente el análisis de todas las transiciones electrónicas que se hizo con el modelo iónico sigue siendo válido con este modelo.

Recordarás muy al principio del curso, cuando asignamos configuraciones electrónicas, por ejemplo para $Mn(I)$ que al utilizar como guía la tabla periódica llegamos a la conclusión de que la configuración que le corresponde es $4s^1 3d^5$. Ahora te invito a acomodar esos 6 electrones en el diagrama.

Si tomas en cuenta que los primeros 6 orbitales están ocupados por los electrones del ligante, los 6 electrones del manganeso necesariamente los acomodaremos en los orbitales t_{2g} y e_g^* . Estos dos orbitales tienen una importante contribución de los orbitales "d" del metal por lo que la configuración electrónica del $Mn(I)$ se asigna más correctamente como $3d^6$. Lo mismo sucede en

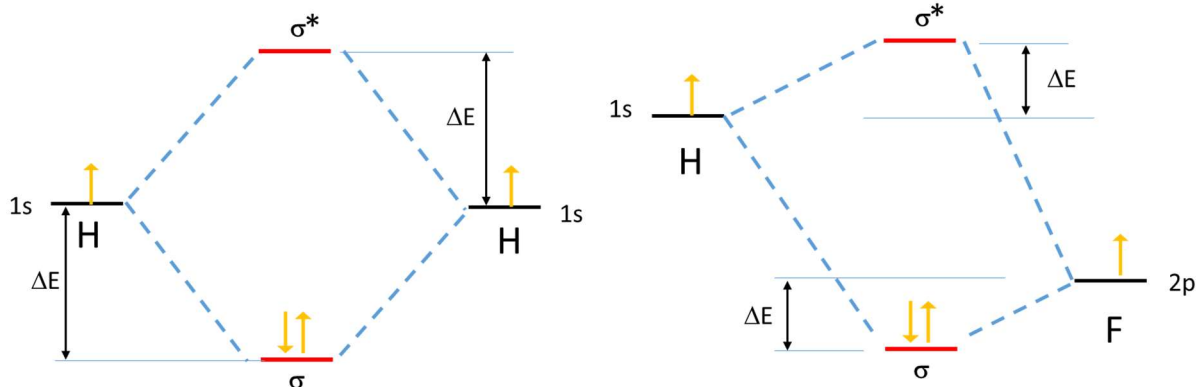
el caso de Ni(0) que en lugar de asignarse como $4s^2 3d^8$, en sus compuestos de coordinación la configuración correcta sería $3d^{10}$.

En el diagrama de orbitales moleculares cabe resaltar que por ejemplo, en el orbital a_{1g} caben por supuesto solo dos electrones, pero estos están distribuidos en los 7 átomos del compuesto octaédrico. El modelo de orbitales moleculares cuando involucra tres o más átomos, la densidad electrónica se distribuye naturalmente sobre toda la molécula, nunca son dos átomos-dos electrones como propone el modelo de Unión valencia.

Otra de las observaciones que vale la pena mencionar es el tamaño relativo de los iones Fe(II) de alto espín y Fe(II) de bajo espín (ambos iones son d^6). Las consecuencias de la variación del tamaño de estas dos especies está muy relacionada al papel de hierro en la hemoglobina. Cuando es de alto espín su tamaño aparenta ser mayor.

Nota en el diagrama de orbitales moleculares que un ion d^6 de alto espín necesariamente ocuparía los orbitales e_g^* mientras que en el caso de bajo espín estos orbitales estarían vacíos. Dada la naturaleza antienlazante del orbital e_g^* al encontrarse ocupados, necesariamente debilita la interacción M-L lo que conlleva un aumento en la distancia metal-ligante y consecuentemente el aumento en el tamaño asignado al ion metálico.

Otro de los aspectos que puede explicarse con facilidad empleando el diagrama de orbitales moleculares es la observación de que los metales de la segunda y tercera serie de transición siempre presentan situaciones de bajo espín y no de alto. La explicación de esto radica en que la electronegatividad de los iones metálicos se incrementa para la segunda y tercera serie en comparación con la primera. Para ejemplificar esto usaremos 2 moléculas distintas: H_2 , (cuya diferencia de electronegatividad es cero) y HF cuya diferencia de electronegatividad es grande:



Nota que si la diferencia energética es grande (como en HF) la energía de desestabilización del orbital σ^* (ΔE) o de estabilización de σ (ΔE es el mismo en ambos casos) es pequeño en comparación al que se observa en H_2 . En los compuestos de coordinación, si el metal es más electronegativo (como sucede en los metales de la segunda y tercera serie) la energía de los orbitales "d" será más cercana a la energía de los ligantes. Cuando esto sucede la energía del orbital e_g^* es más alta (presenta una mayor energía de desestabilización) y consecuentemente la diferencia energética entre los orbitales t_{2g} (no enlazantes) y e_g^* se incrementa (Δ_o se incrementa) favoreciendo consecuentemente los sistemas de bajo espín.

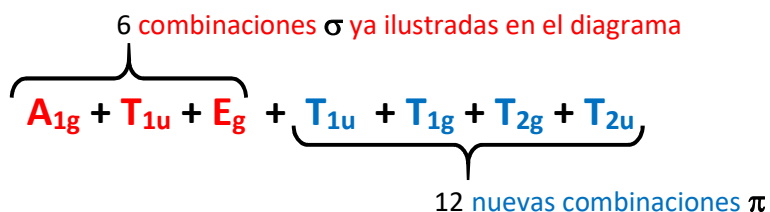
Cabe mencionar que el diagrama de orbitales moleculares que se ilustró anteriormente corresponde a una interacción exclusivamente σ . Esto significa que todas las interacciones metal-

ligante descritas hasta ahora son de esa naturaleza pues entre los núcleos atómicos no existen regiones nodales. Desde luego es necesario considerar que en algunos casos la interacción π es importante. Para ejemplificar este caso consideremos a un compuesto del tipo $[MCl_6]^{n-}$.

En este caso cada ligante, (cada átomo de cloro), aporta cuando menos 3 orbitales a la formación de la molécula (estamos considerando únicamente los orbitales 3p del cloro que son los más accesibles en energía). Esto genera una base de 18 orbitales de los ligantes con las cuales podemos construir 18 combinaciones linealmente independientes.

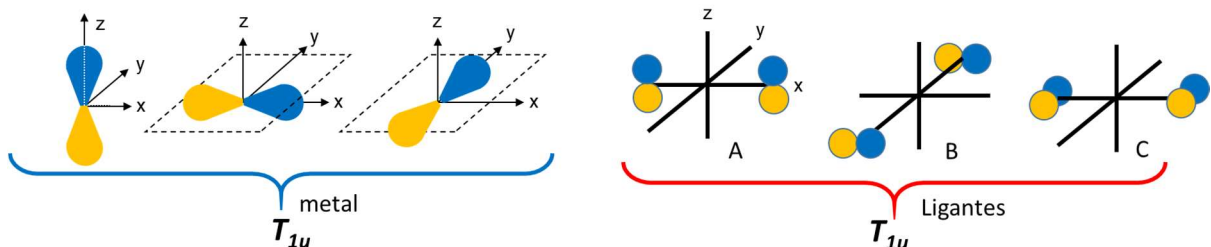
Desde luego para saber cuales representaciones podemos construir requerimos del método matemático, mismo que no desarrollaremos y simplemente te presento los resultados:

A partir de 18 orbitales 3p podemos generar combinaciones con las siguientes simetrías:



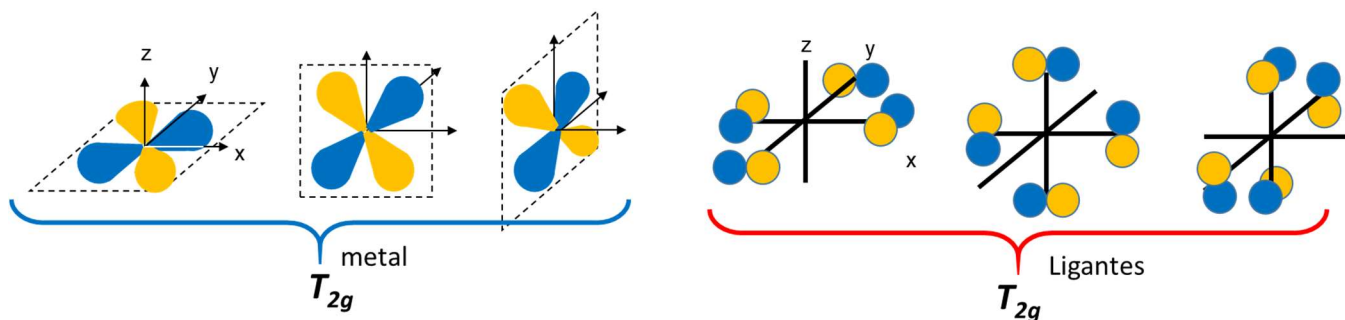
Afortunadamente de las nuevas combinaciones, no tenemos que preocuparnos por las de simetría T_{1g} y T_{2u} pues en el ion metálico no existen orbitales con esa simetría por lo que estas combinaciones serán esencialmente no enlazantes.

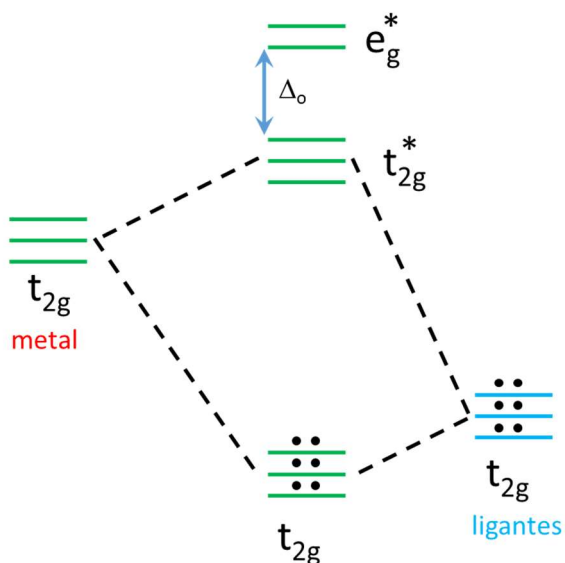
En la siguiente figura se ilustran las combinaciones T_{1u} que sí pueden combinarse con los orbitales p del metal y que no se habían considerado con anterioridad.



Observa como esta interacción es de tipo π pues genera una superficie nodal entre el metal y el ligante. Sin embargo esta nueva interacción no modifica sustancialmente el orbital molecular que presentamos anteriormente.

La que realmente cambia la descripción es la combinación T_{2g} pues ahora los orbitales del metal que antes eran no enlazantes ahora sí participan.



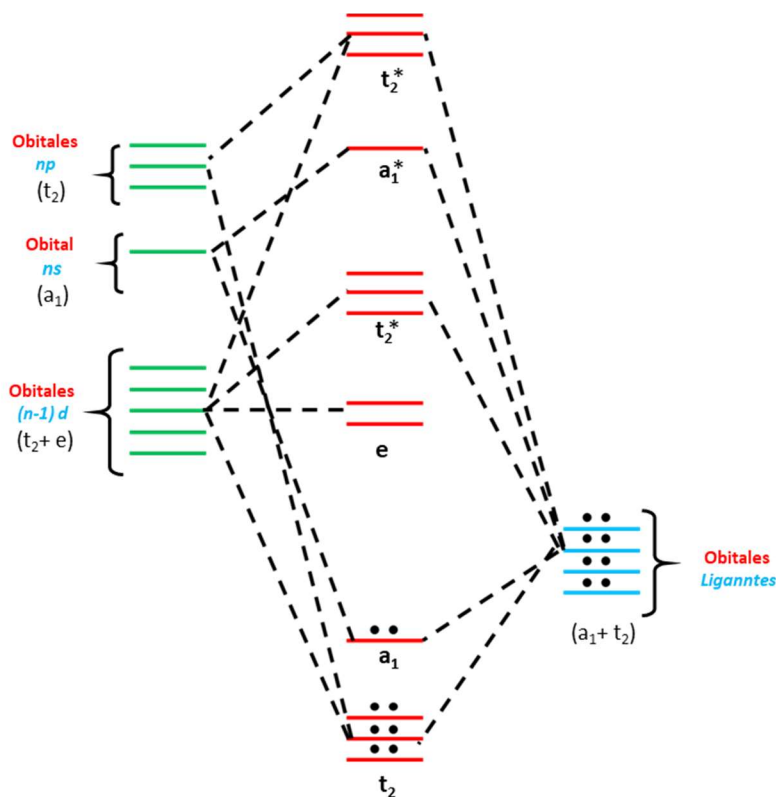


Cuando consideramos el efecto que tiene esta interacción sobre la energía de los orbitales t_{2g} del metal es claro que los orbitales del metal t_{2g} que antes eran no enlazantes ahora adquieren carácter antienlazante y con ello disminuyen su diferencia energética con los orbitales e_g^* . Recordarás que este efecto ya lo discutimos con detalle cuando analizamos la serie espectroquímica y encontramos que los donadores π (como en este caso) favorecen compuestos de alto espín.

Toda la descripción que hicimos en el caso de la retrodonación puede acomodarse naturalmente en este modelo pues en el caso de ligantes aceptores π como el CN^- y el CO estos también presentan orbitales

t_{2g} , pero en este caso vacíos y consecuentemente de alta energía, por lo que al combinarse con los t_{2g} del ion metálico estos últimos disminuyen su energía incrementando entonces la diferencia energética con los orbitales e_g^* y favoreciendo los compuestos de bajo espín.

A manera de resumen, el modelo de orbitales moleculares incorpora todas las explicaciones que tan efectivamente se consiguen empleando el modelo iónico (campo cristalino), pero en este caso la interacción metal ligante es de naturaleza covalente consiguiendo una descripción más cercana a la naturaleza de la interacción entre el metal y los ligantes.



Desde luego, además de la geometría octaédrica, los compuestos tetraédricos son los siguientes en importancia. En este caso como los ejes cartesianos no coinciden los enlaces Metal-ligante, es un poco más complicado construir los orbitales adaptados por simetría requeridos para generar el diagrama de orbitales moleculares para esta simetría (T_d).

Sin embargo, el diagrama que se obtiene también es consistente con el desdoblamiento de los orbitales d generado en campo cristalino. En este caso los orbitales t_2 del metal son antienlazantes mientras que los e son de no enlace.

FIN del curso Remoto