



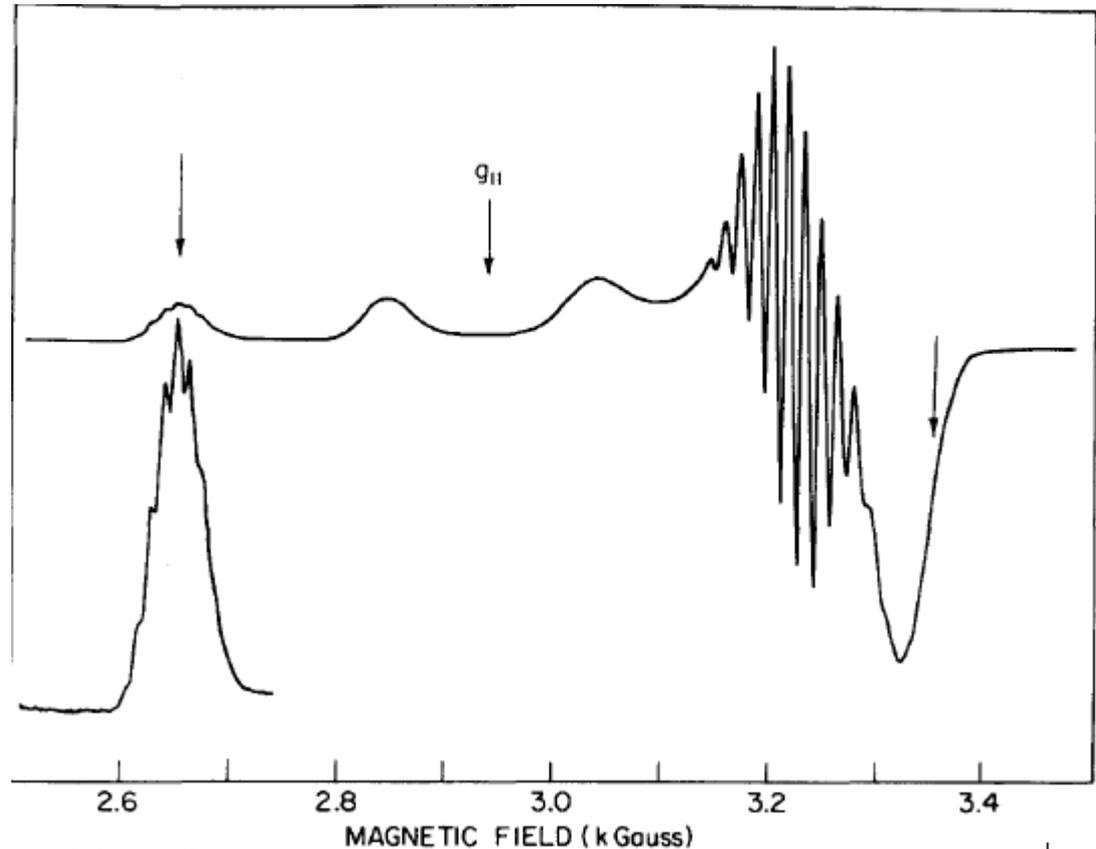
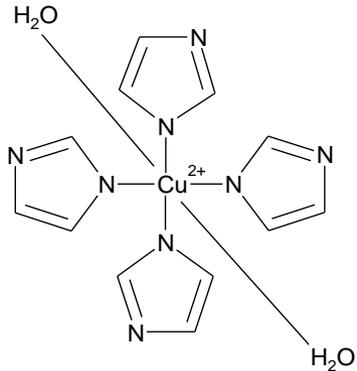
QUIMICA DE COORDINACIÓN

Martha E. Sosa Torres

mest@unam.mx

Teoría del Orbital Molecular

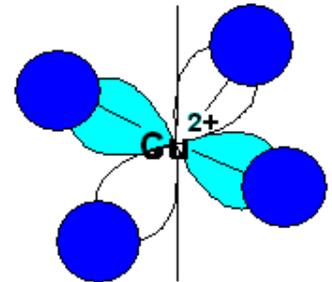
Espectro de epr de $[\text{Cu}(\text{imidazol})_4 \text{X}_2]^{n+}$



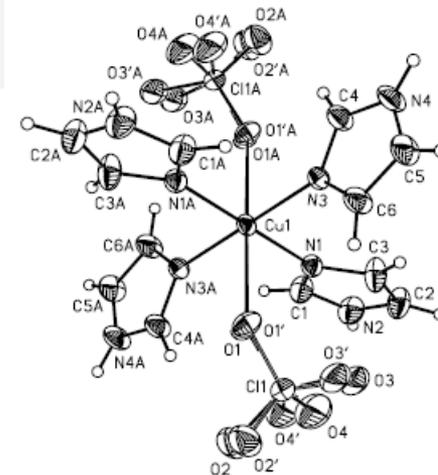
La observación del **acoplamiento hiperfino** (momento magnético del espín electrónico y el momento magnético del espín nuclear del Cu ($I = 3/2$) y éste a su vez con el con el momento magnético del espín nuclear de los 4N ($I = 1$), **acoplamiento superhiperfino**



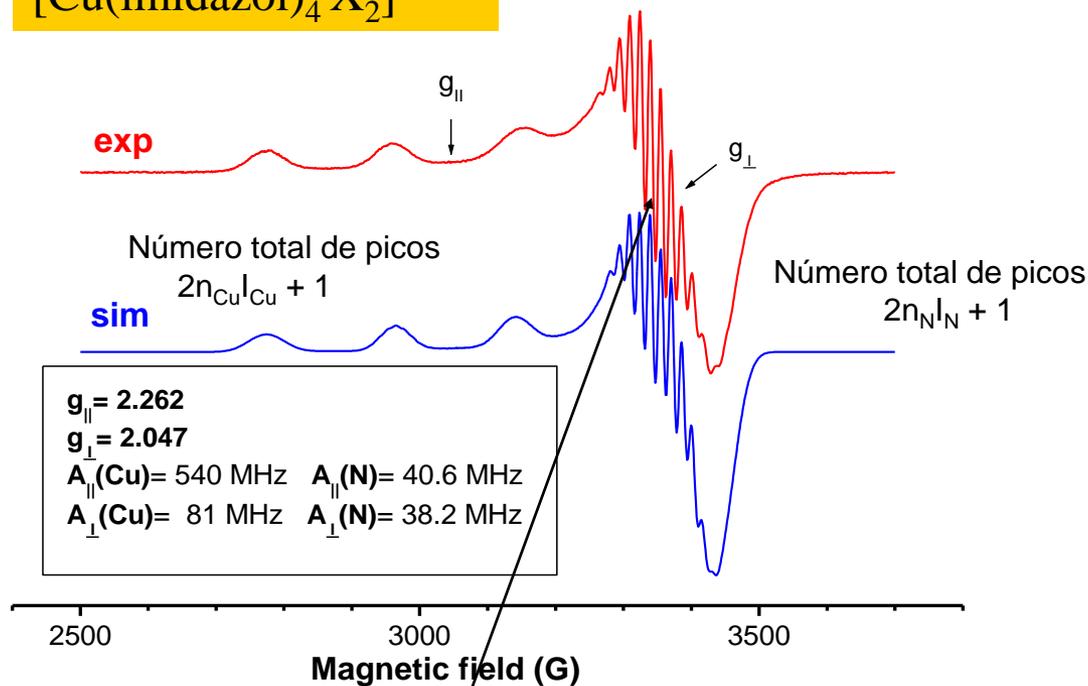
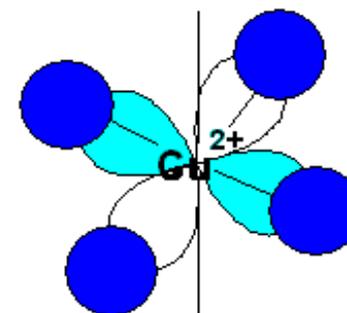
Evidencia de **covalencia en Cu-N**



TOM Covalencia en el enlace M-L resonancia paramagnética electrónica



A function of



La observación de **acoplamiento hiperfino** (el momento magnético del espín electrónico y el momento magnético del espín nuclear del Cu ($I = 3/2$) primero y luego **acoplamiento superhiperfino** con el momento magnético del espín nuclear de los 4 N ($I=1$))



Evidencia de la compartición de electrones del metal y los ligantes en la misma región del espacio y por lo tanto de la **covalencia en Cu-N**

Efecto Nefelauxético

Evidencia indirecta de que los electrones son compartidos entre los ligantes y los metales centrales viene del **efecto nefelauxético**. Se ha encontrado que la repulsión electrón-electrón en complejos es menor que en el átomo libre.

Nefelauxético (del griego nube expandida): La repulsión interelectrónica es menor en los complejos que en los átomos libres.

De datos obtenidos de espectros electrónicos de iones metálicos y para ligantes, indicando la disminución de la repulsión electrón-electrón (o aumento en el efecto nefelauxético) cuando un complejo se forma.

Series nefelauxéticas de iones metálicos y ligantes

<i>Ligante</i>	<i>h</i>	<i>Metal</i>	<i>k</i>
F ⁻	0.8	Mn(II)	0.07
H ₂ O	1.0	V(II)	0.10
urea	1.2	Ni(II)	0.12
NH ₃	1.4	Mn(III)	0.15
en	1.5	Cr(III)	0.20
Ox	1.5	Fe(III)	0.24
Cl ⁻	2.0	Rh(III)	0.28
CN ⁻	2.1	Ir(III)	0.28
Br ⁻	2.3	Co(III)	0.33
N ₃ ⁻	2.4	Pt(IV)	0.60
I ⁻	2.1	Pd(IV)	0.70

El efecto nefelauxético total del complejo MX_n es proporcional al producto de $h_X \cdot k_M$

Jørgensen C.K., Oxidation Numbers and Oxidation States. Springer; New York, 1969, p 106.

- JØRGENSEN, C. K. (1962b). "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes." Pergamon, Oxford.
- JØRGENSEN, C. K. (1963a). "Inorganic Complexes." Academic Press, New York.
- JØRGENSEN, C. K. (1963b). *Advan. Chem. Phys.* 5, 33.
- JØRGENSEN, C. K. (1967). *Chem. Phys. Lett.* 1, 11.
- JØRGENSEN, C. K. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 4745.
- JØRGENSEN, C. K. (1969a). "Oxidation Numbers and Oxidation States." Springer-Verlag, Berlin and New York.
- JØRGENSEN, C. K. (1969b). *Chimia* 23, 292.
- JØRGENSEN, C. K. (1969c). *Rev. Chim. Miner.* 6, 183.
- JØRGENSEN, C. K. (1969d). *Chem. Phys. Lett.* 3, 380.
- JØRGENSEN, C. K. (1970). *Progr. Inorg. Chem.* 12, 101.
- JØRGENSEN, C. K. (1971a). *Chimia* 25, 213.
- JØRGENSEN, C. K. (1971b). "Modern Aspects of Ligand Field Theory." North-Holland Publ., Amsterdam.
- JØRGENSEN, C. K. (1972). *Theor. Chim. Acta* 24, 241.
- JØRGENSEN, C. K. (1973a). *Struct. Bonding (Berlin)* 13, 199.
- JØRGENSEN, C. K. (1973b). *Angew. Chem.* 85, 1.
- JØRGENSEN, C. K. (1973c). *Chimia* 27, 203.
- JØRGENSEN, C. K. (1974). *Chimia* 28, 6.
- JØRGENSEN, C. K., and BERTHOU, H. (1972a). *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk., Mat. Fys. Medd.* 38, No. 15.
- JØRGENSEN, C. K., and BERTHOU, H. (1972b). *Chem. Phys. Lett.* 13, 186.
- JØRGENSEN, C. K., and BERTHOU, H. (1973). *Discuss. Faraday Soc.* 54, 269.
- JØRGENSEN, C. K., PAPPALARDO, R., and SCHMIDTKE, H. H. (1963). *J. Chem. Phys.* 39, 1422.
- JØRGENSEN, C. K., HORNER, S. M., HATFIELD, W. E., and TYREE, S. Y. (1967). *Int. J. Quantum Chem.* 1, 191.
- JØRGENSEN, C. K., BERTHOU, H., and BALSENC, L. (1972). *J. Fluorine Chem.* 1, 327.

Advances in Quantum Chemistry, Volumen 8

Ligand field theory

Christian K. Jørgensen

En 1968, Christian K. Jørgensen ya era famoso mundialmente por sus contribuciones a la **teoría de campo ligante**, espectros electrónicos de metales de transición y las tierras raras, **efectos nefelauxéticos** y su forma **poco ortodoxa de ver la electronegatividad**.

Nació en Aalborg, Dinamarca (18.4.1931), comenzó sus estudios de química y matemáticas en 1950 en la Universidad de Copenhague y obtuvo su doctorado en 1957. Su tesis “Energy levels of complexes and gaseous ions”, publicada en 1957, fue un clásico y se enseñó en muchas universidades como un libro de texto básico.

TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR



Formula la TOM

Z. Physik, 1927, 40, 742.
Z. Physik, 1927, 42, 93.

Friedrich Hund
1896 - 1997



Introduce la aproximación de la CLOA

Trans. Faraday Soc.
1929, **25**, 668.

Sir John Edward Lennard-Jones
1894 – 1954



Adapta la TOM a moléculas diatómicas

Robert Sanderson Mulliken
1896 – 1986



Premio Nobel en Química 1966

Por su trabajo sobre los enlaces químicos y la estructura electrónica de las moléculas mediante la **TOM**.

Phys. Rev., 1928, 32, 186.

Teoría del Orbital Molecular

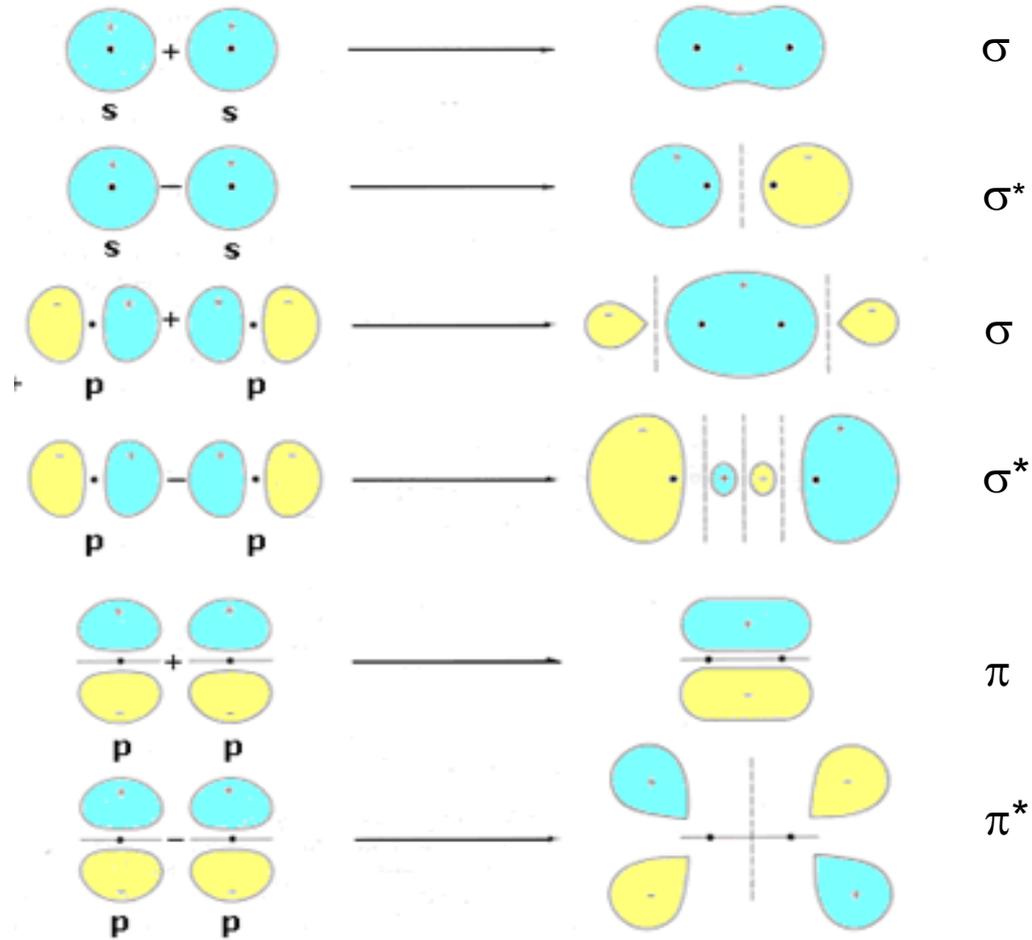
Es una teoría mecánico cuántica y es la combinación lineal de orbitales atómicos, CLOA.

Orbitales atómicos son soluciones a la ecuación de Schödinger → orbitales moleculares.

Principios para la formación de enlace:

- a) Los orbitales atómicos a combinarse deben poseer una energía similar**
- b) La simetría de los orbitales atómicos debe ser tal que haya una traslape neto.**
- c) El traslape de orbitales debe ser máximo.**

Combinación lineal de orbitales atómicos



Modelo de enlace σ para un compuesto octaédrico



Un modelo para un complejo σ

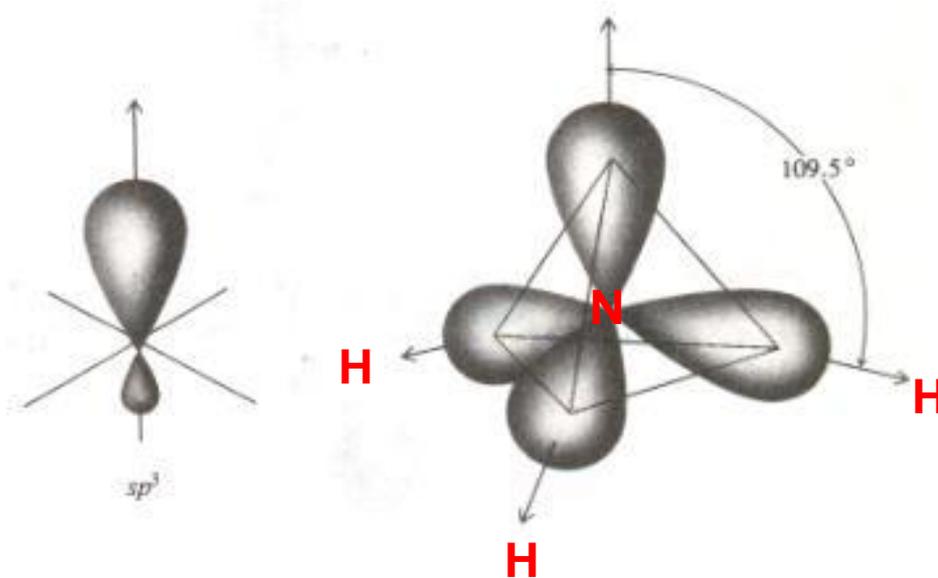
Los orbitales de los ligantes deben de tener la misma simetría que los orbitales metálicos; en el caso de Co^{+3} los orbitales a combinar son los $4s^0 4p^0 3d^6$. Revisando las propiedades de simetría de un O_h en tablas se ve que:

El orbital s se transforma en a_{1g}

El conjunto de orbitales p en t_{1u}

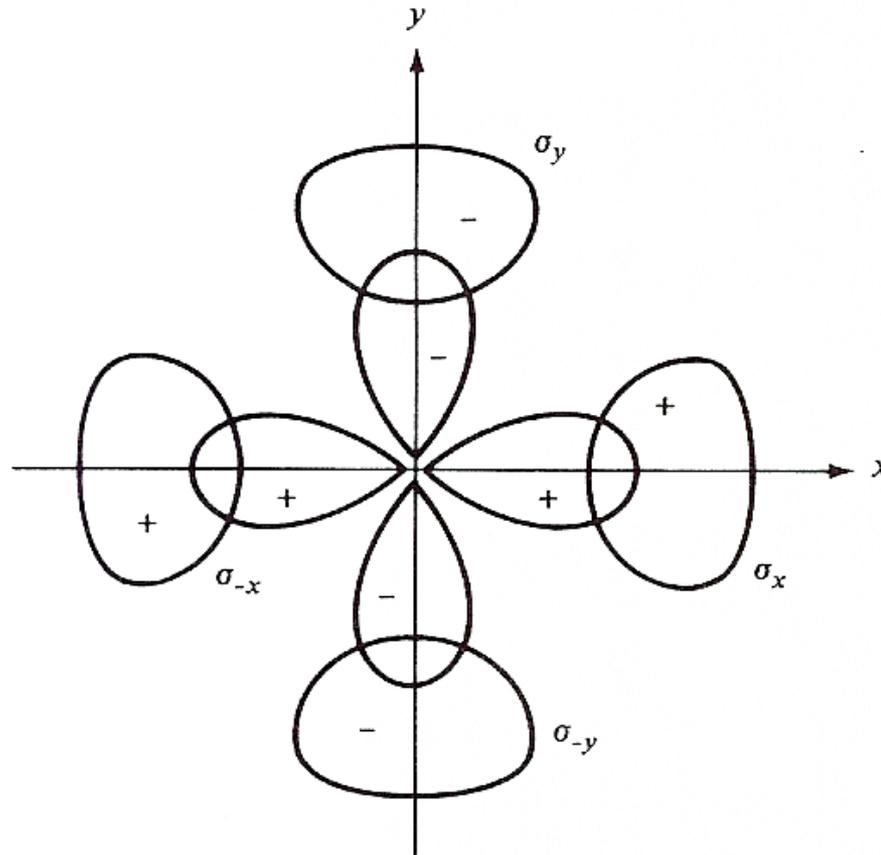
Los orbitales d pierden degeneración y forman conjuntos e_g y t_{2g}

Ligand group orbitals, LGO's





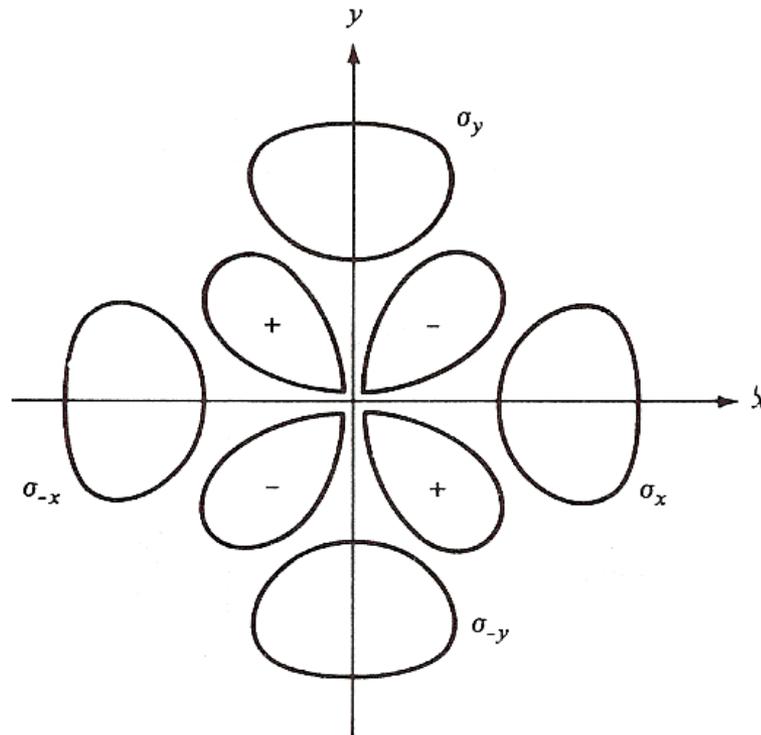
Los orbitales e_g del metal tienen sus lóbulos sobre los ejes cartesianos y participan en el enlace.



$$12 \Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

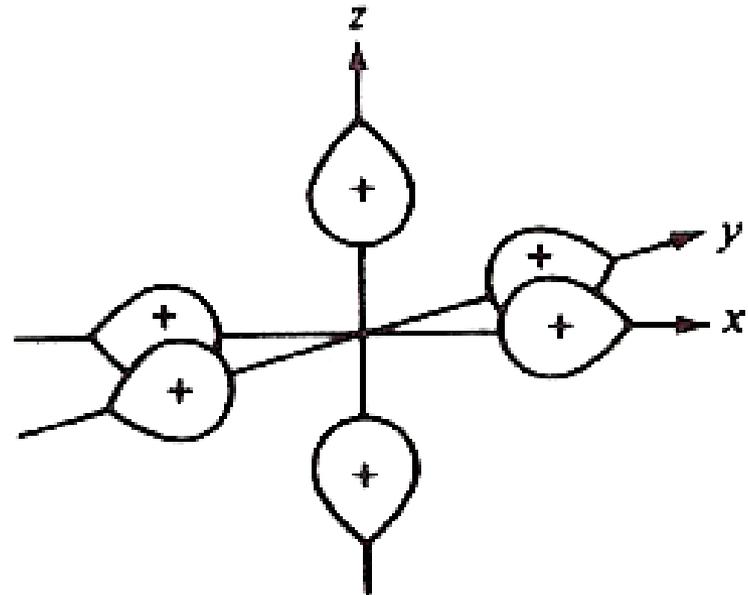
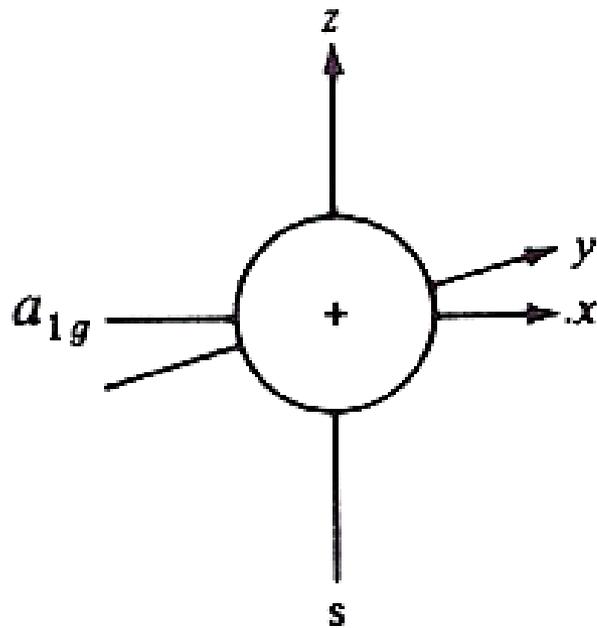


El conjunto t_{2g} tiene lóbulos dirigidos entre los ejes de enlace por lo que no habrá superposición con los orbitales de los ligantes.





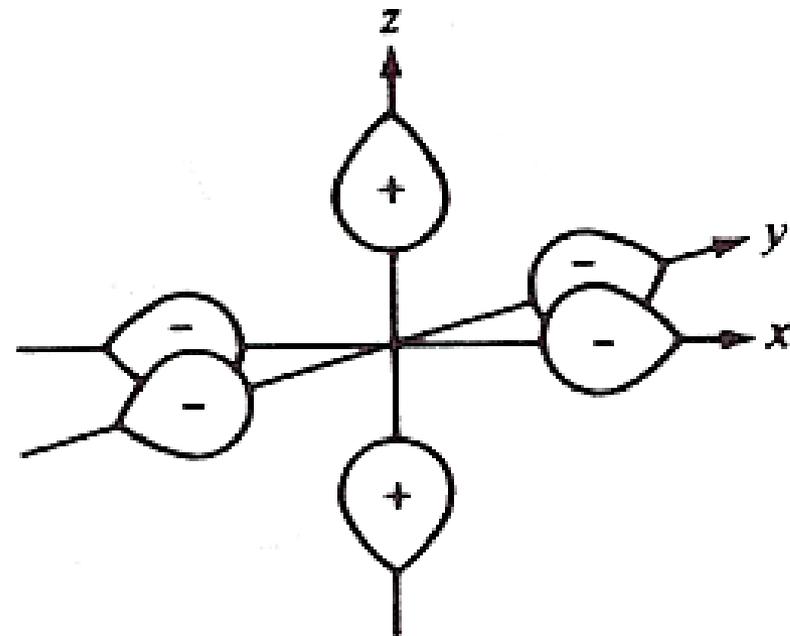
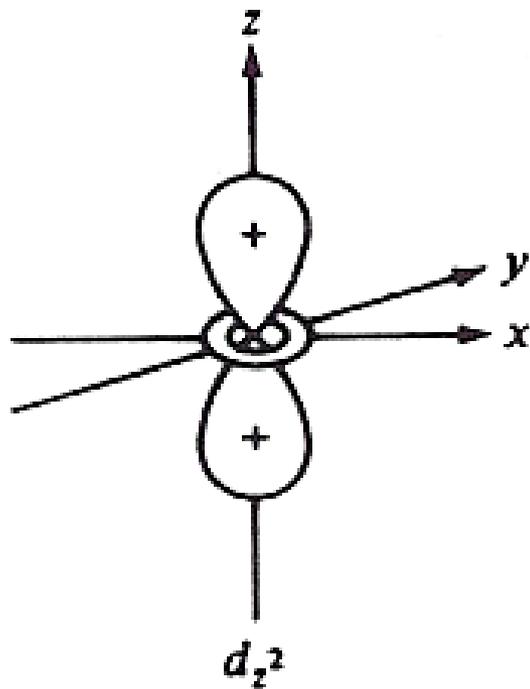
El signo de la función de onda de a_{1g} es positivo. Y los 6 ligantes interaccionan con a_{1g} de la misma manera.



$$\Sigma_g = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$



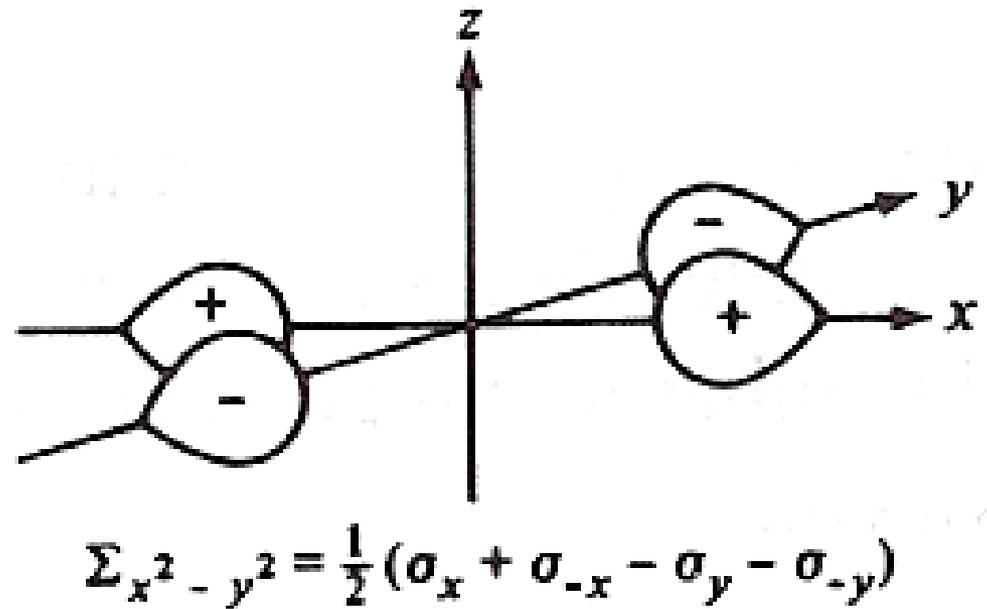
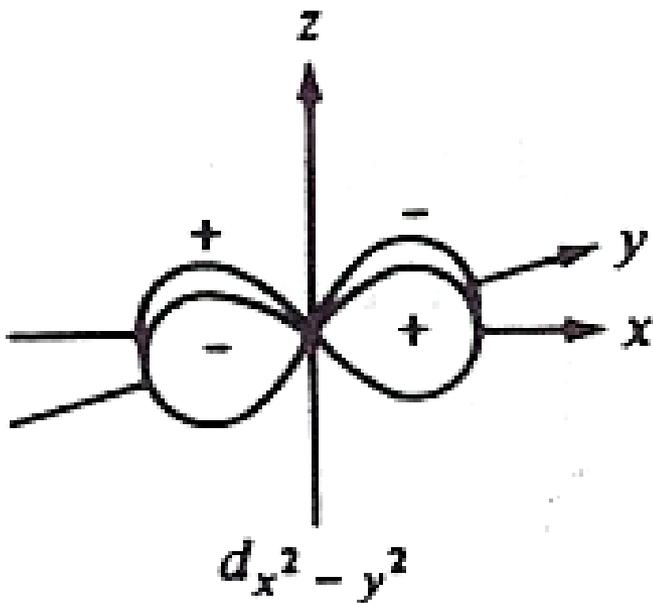
Los orbitales de los ligandos se traslapan con los orbitales del metal de simetría e_g



$$\Sigma_z^2 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

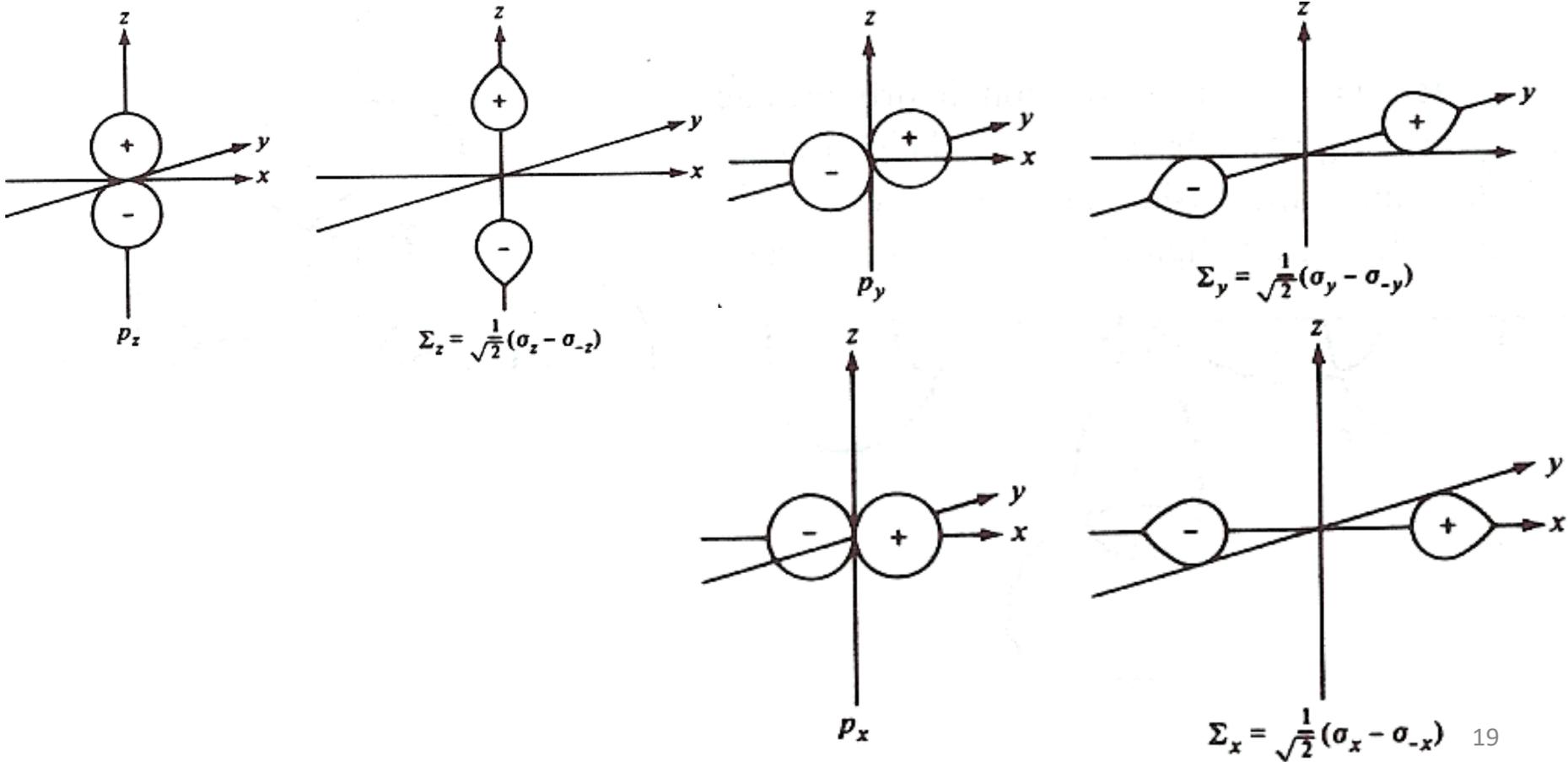


Los orbitales de los ligantes se traslapan con el orbital dx^2-y^2 de simetría e_g .

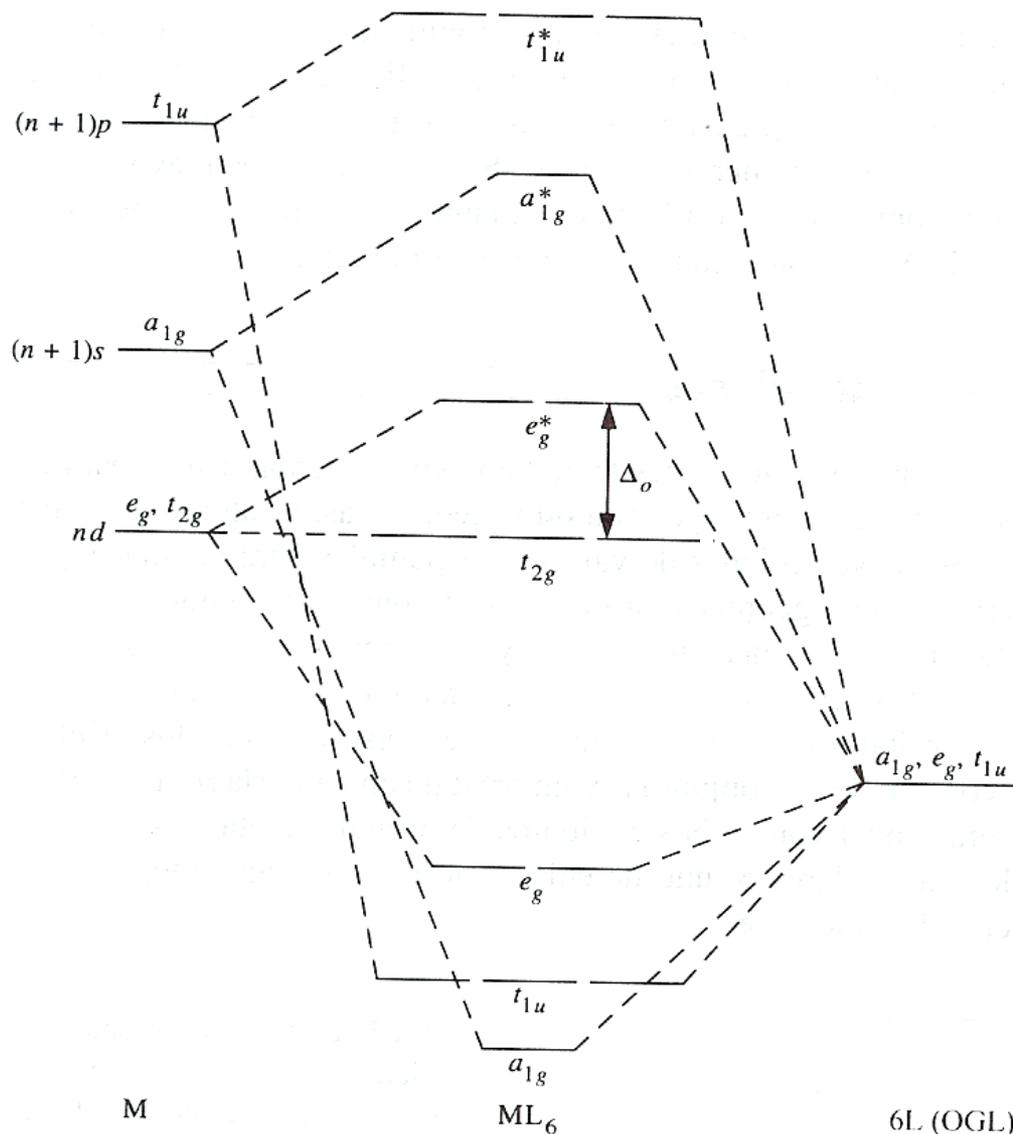




Los 3 orbitales de los ligantes de simetría t_{1u} que se sobreponen con orbitales metálicos p son:



Modelo de enlace σ para un compuesto octaédrico





Total de electrones 18.

12 e⁻ de los pares libres de los NH₃ y 6 e⁻ del **Co⁺³**.

En consecuencia la configuración electrónica del orbital molecular **será a_{1g}² t_{1u}⁶ e_g⁴ t_{2g}⁶**.

El complejo es diamagnético.

Tabla de Caracteres O_h

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		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
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		(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		

Modelo de orbitales moleculares de enlace σ para un compuesto tetraédrico



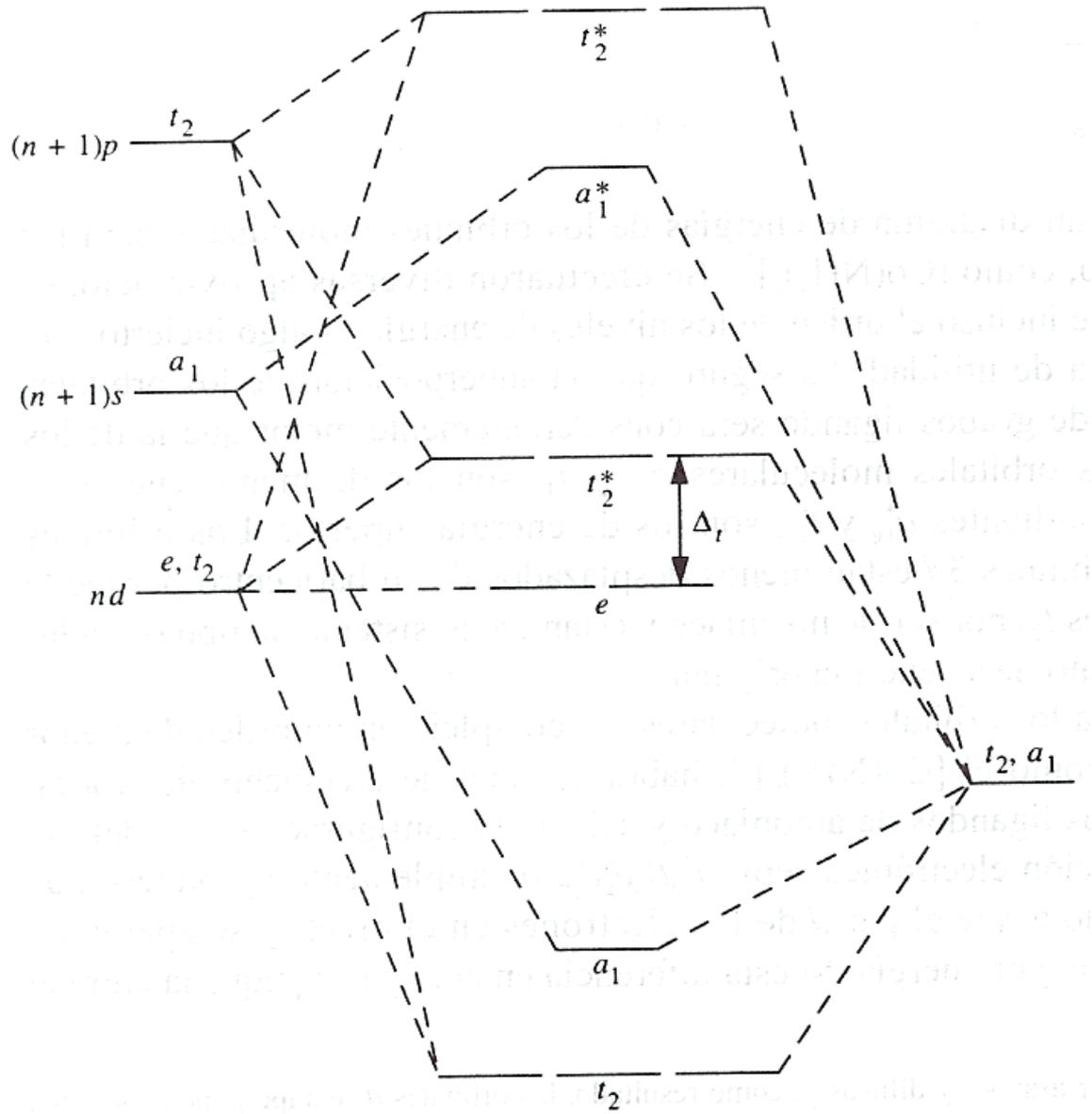
En el compuesto tetraédrico ML_4 con simetría T_d los orbitales metálicos s y p tienen simetrías a_1 y t_2 .

Los 5 orbitales d se dividen en conjuntos:

e ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) y t_2 (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz})

Los 4 orbitales LGO's contruídos con los orbitales de los pares libres de los ligantes constan de un conjunto t_2 y un orbital con simetría a_1 . Los orbitales del LGO's t_2 pueden interaccionar con ambos conjuntos de orbitales metálicos t_2 (p y d) para dar los siguientes conjuntos de orbitales moleculares σ :

Modelo de enlace σ para un compuesto tetraédrico



En el complejo $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ los ligantes aportan 8 e^- en total, y el $\text{Co}^{2+} d^7$, aporta 7 electrones, lo que da un total de 15.

12 electrones llenan los 6 orbitales moleculares de energía más baja (el conjunto e) y los 3 electrones finales quedan desapareados y ocupan orbitales moleculares t_2 que son de antienlace.

Modelo de orbitales moleculares
de enlace σ para un compuesto
plano cuadrado



Para complejos ML_4 con una geometría plana cuadrada con los cuatro ligantes idénticos la simetría es \mathbf{D}_{4h} .

En este caso los orbitales metálicos \mathbf{d} se desdoblan en orbitales $a_{1g}(d_{z^2}), e_g(d_{xz}, d_{yz}), b_{2g}(d_{xy}), b_{1g}(d_{x^2-y^2})$

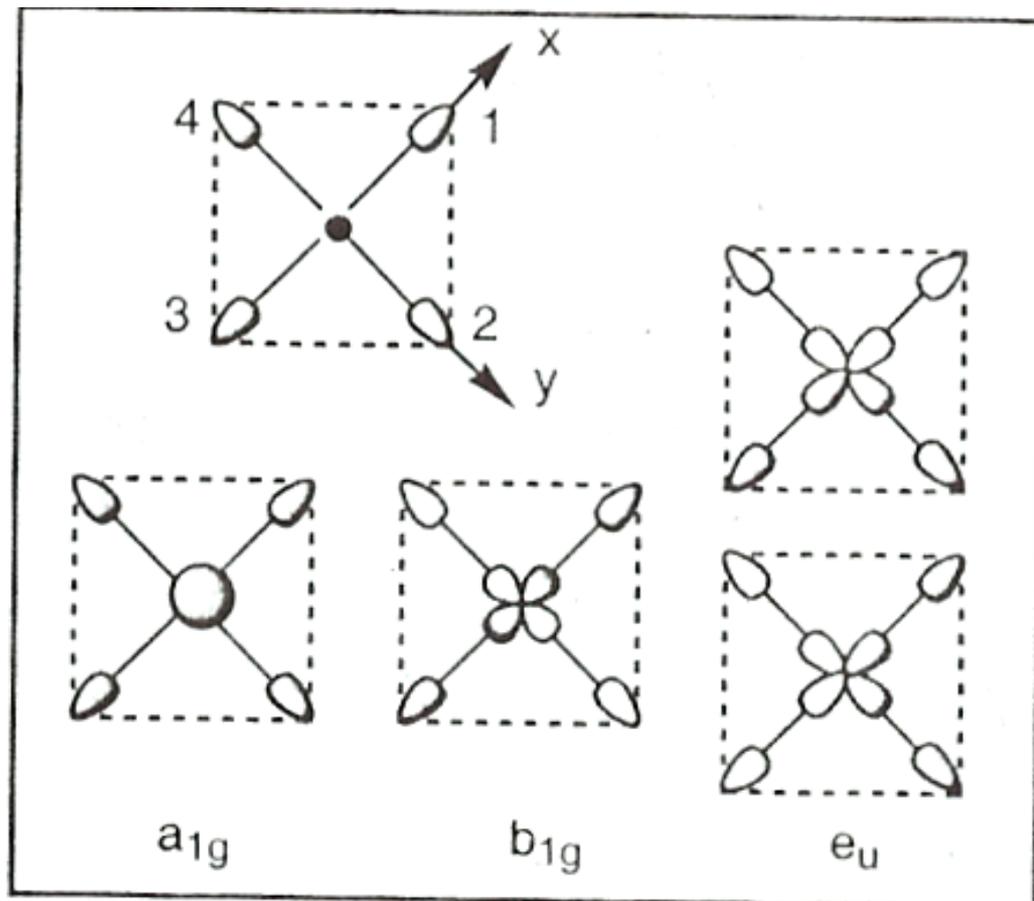
Los orbitales metálicos \mathbf{p} también pierden su degeneración y aparecen como $a_{2u}(p_z), e_u(p_x, p_y)$

Los cuatro ligantes que se orientan sobre los ejes x e y dan lugar a orbitales del LGO's con simetría $\mathbf{a}_{1g}, \mathbf{b}_{1g}$ y \mathbf{e}_u .

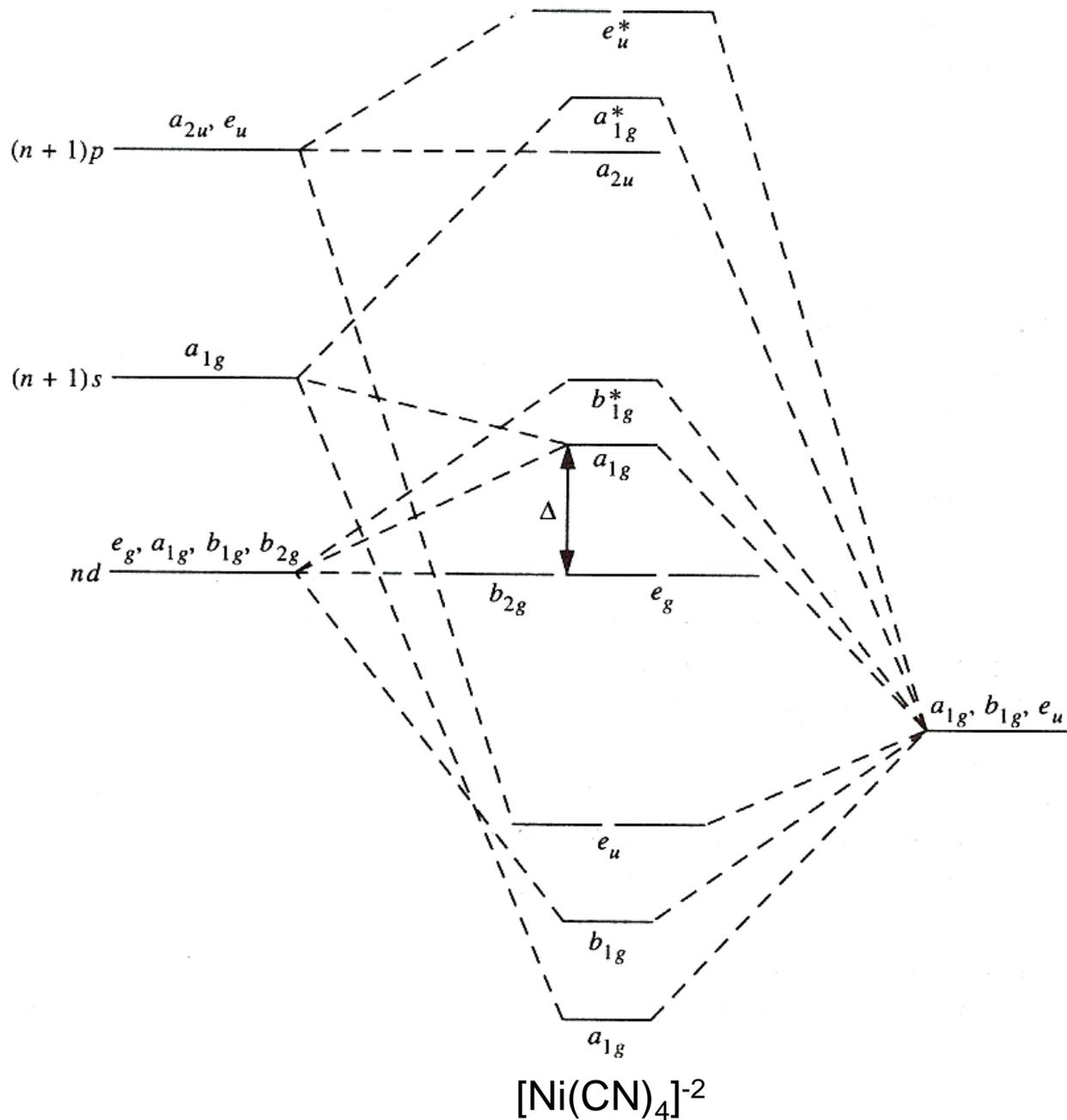


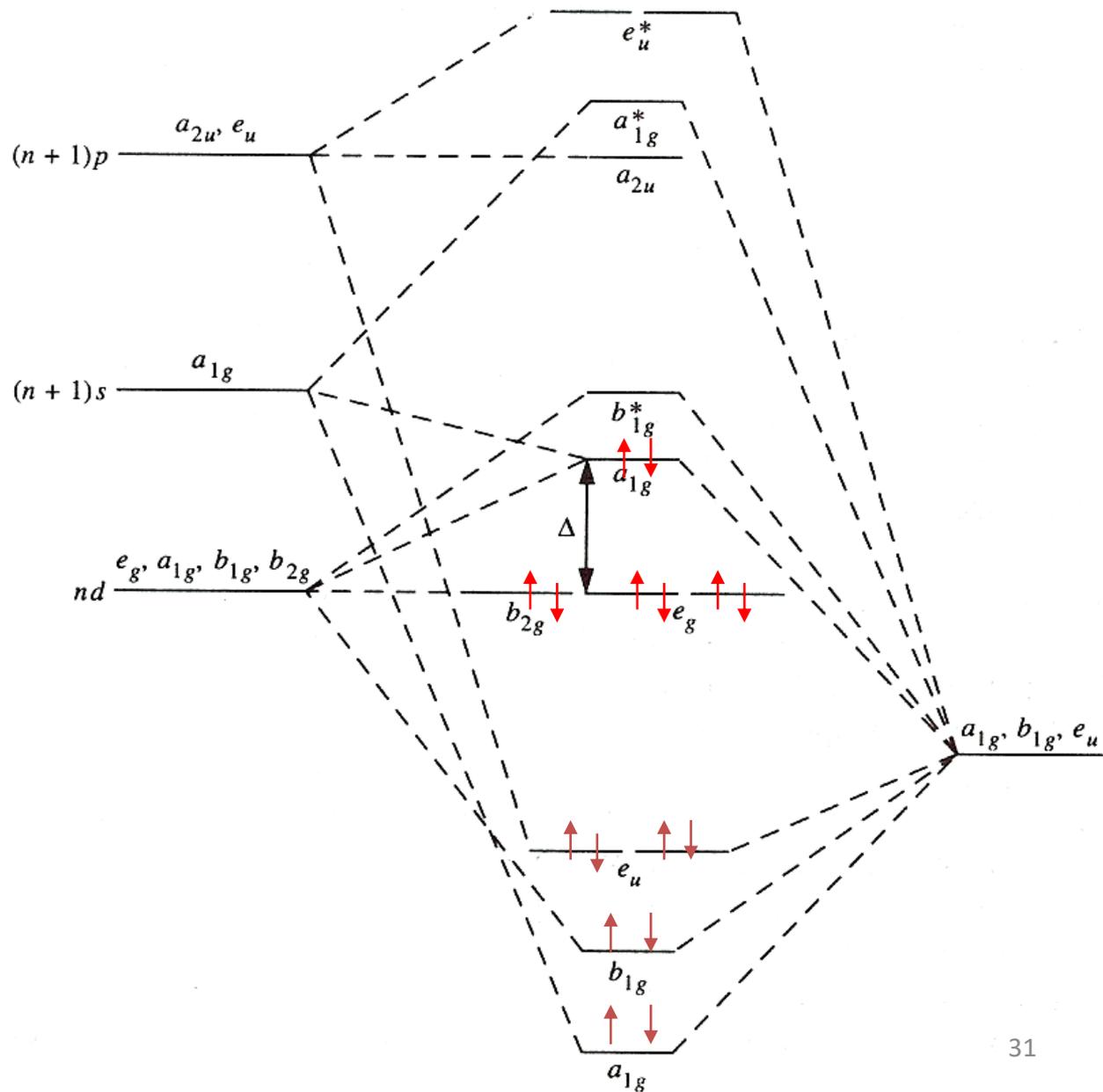
En el grupo D_{4h} los orbitales σ de los ligantes se pueden agrupar según los orbitales del grupo $a_{1g} + e_g + b_{1g}$

Representación de los orbitales del grupo de los ligantes (tipo σ) para la geometría plano-cuadrado.



Modelo de enlace σ para un compuesto plano cuadrado

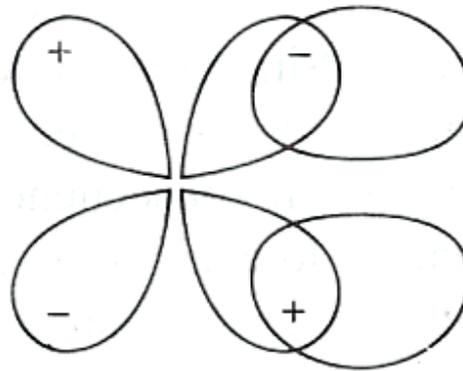




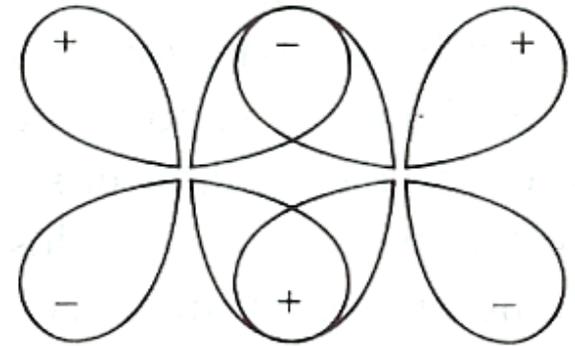
Modelo de orbitales moleculares del enlace π

Orbitales Moleculares tipo π

Superposición π
de un orbital
metálico **d** con
diversos tipos de
orbitales



Metal Ligante
a)



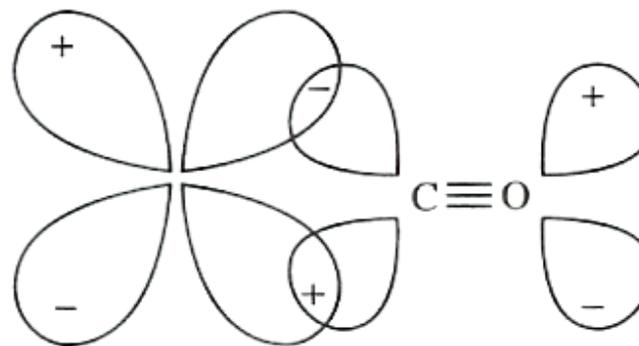
Metal Ligante
b)

a) $d-p$

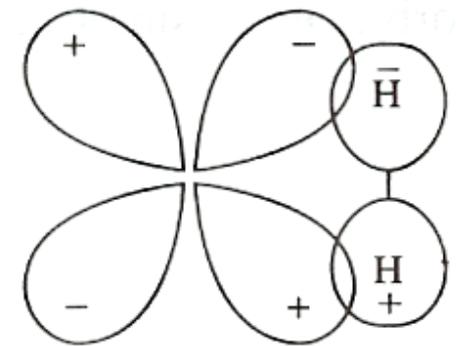
b) $d-d$

c) $d-\pi^*$

d) $d-\sigma^*$



Metal Ligante
c)



Metal Ligante
d)

Tipo	Descripción	Ejemplo
$p_{\pi} - d_{\pi}$	Donación de electrones de orbitales p llenos de ligante a orbitales d vacíos del metal	RO ⁻ , RS ⁻ , O ²⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , R ₂ N ⁻
$d_{\pi} - d_{\pi}$	Donación de electrones de orbitales d llenos del metal a orbitales d vacíos de ligante.	R ₃ P, P ₃ As, R ₂ S
$d_{\pi} - \pi^*$	Donación de electrones de orbitales d llenos del metal a orbitales de antienlace π vacíos del ligante	CO, RNC, piridina, CN ⁻ , N ₂ , NO ₂ , etileno
$d_{\pi} - \sigma^*$	Donación de electrones de orbitales d llenos del metal a orbitales σ^* vacíos del ligante.	H ₂ , R ₃ P, alcanos

Serie espectroquímica

enlace π

enlace σ

Campo débil

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{urea}, \text{OH}^- < \text{ox}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{O}^{2-}$
 $< \text{H}_2\text{O} < \text{acac}^{2-} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{gly} < \text{py}, \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpy},$
 $\text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{CN}^- < \text{CO} \sim \text{NO} < \text{NO}^+$

Campo fuerte

enlace π

Orbitales Moleculares tipo π

Existen cuatro tipos de orbitales pueden formar enlaces π con un orbital d del metal

1. Un orbital p perpendicular al eje del enlace σ
2. Un orbital d que se encuentra en un plano que incluye al átomo metálico
3. Un orbital π^* que se encuentra en el plano que incluye al átomo metálico.
4. Un orbital σ^* que se encuentra en el plano que incluye al átomo metálico.

Orbitales Moleculares tipo π

Los orbitales de los ligantes de alta energía vacíos se llaman **π -ácidos** pues reciben densidad electrónica del metal $\pi(L \leftarrow M)$, por ejemplo **R_3P y R_2S** .

El hecho de que los orbitales t_{2g} del ligante se encuentren vacíos permite a los t_{2g}^* elevar su energía sin ningún costo energético y los orbitales t_{2g} se estabilizan. De esta manera el enlace **π** de este tipo puede estabilizar un complejo al incrementar la energía de enlace. (Idéntico a la “**retrodonación en la teoría de enlace de valencia**”)

Orbitales Moleculares tipo π

El enlace π mediante ligantes como los que contienen fósforo y azufre proporciona una explicación respecto a que son ligantes de campo fuerte.

Si se examina el extremo de campo fuerte de la serie espectroquímica: N_3^- , CN^- , CO y ligantes que contienen P y deben su posición a la capacidad de formar enlaces π .

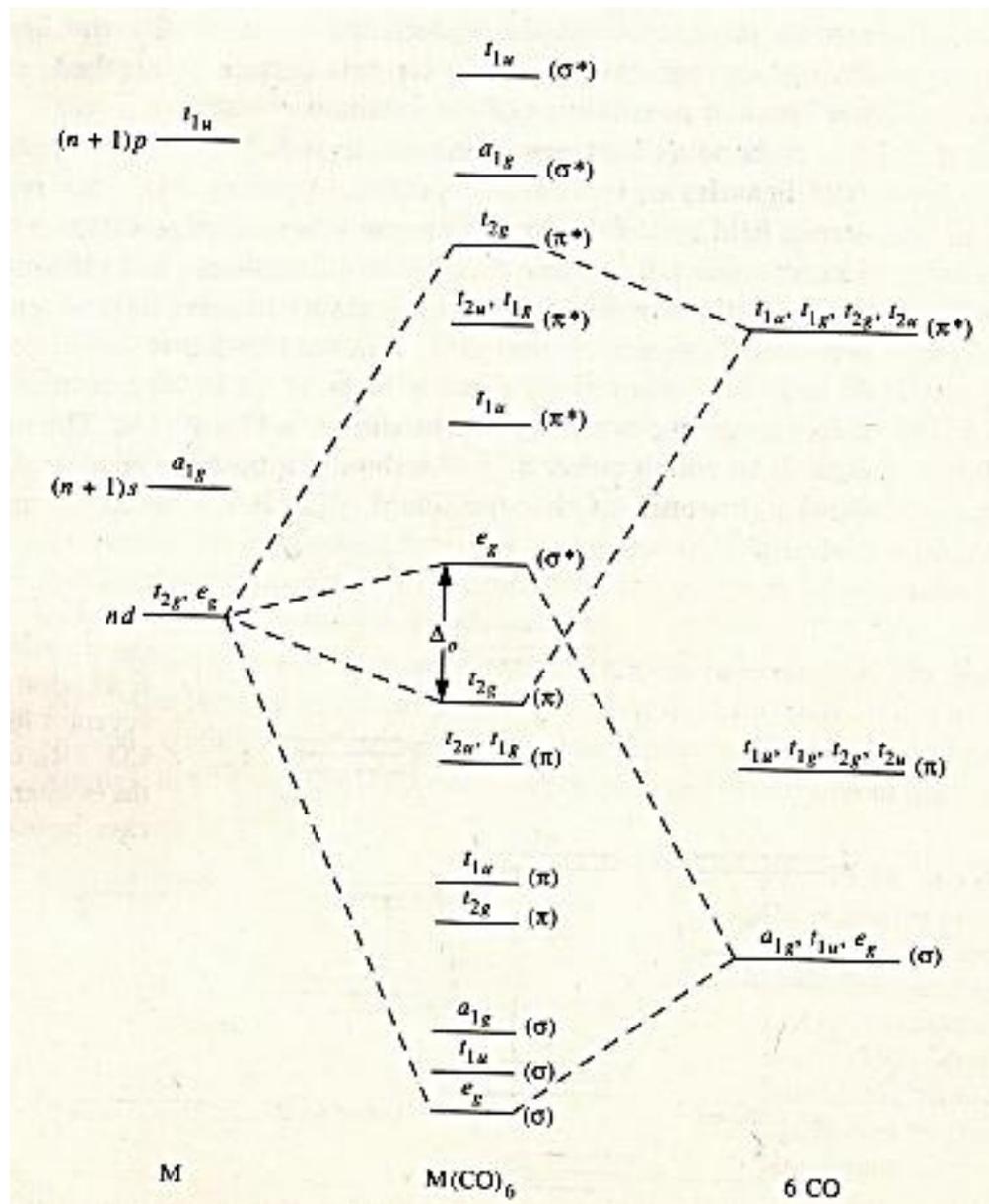
El CO forman enlaces π entre un orbital d del metal y un orbital de antienlace π^* del ligante.

Las consecuencias en este caso son:

El nivel t_{2g} de enlace del metal disminuye su energía lo que hace que se incremente la magnitud de **10 Dq**.

Dicho aumento a veces es tan grande que los complejos resultantes son incoloros (cabonilos metálicos) debido al desplazamiento hacia el azul del máximo de absorción que se sitúa fuera de la región visible, dentro del UV.

Diagrama de orbitales moleculares para complejos $[M(CO)_6]$ incluyendo interacciones σ y π .



Las líneas de correlación sólo están dibujadas para los orbitales d que contribuyen al enlace.

Orbitales Moleculares tipo π

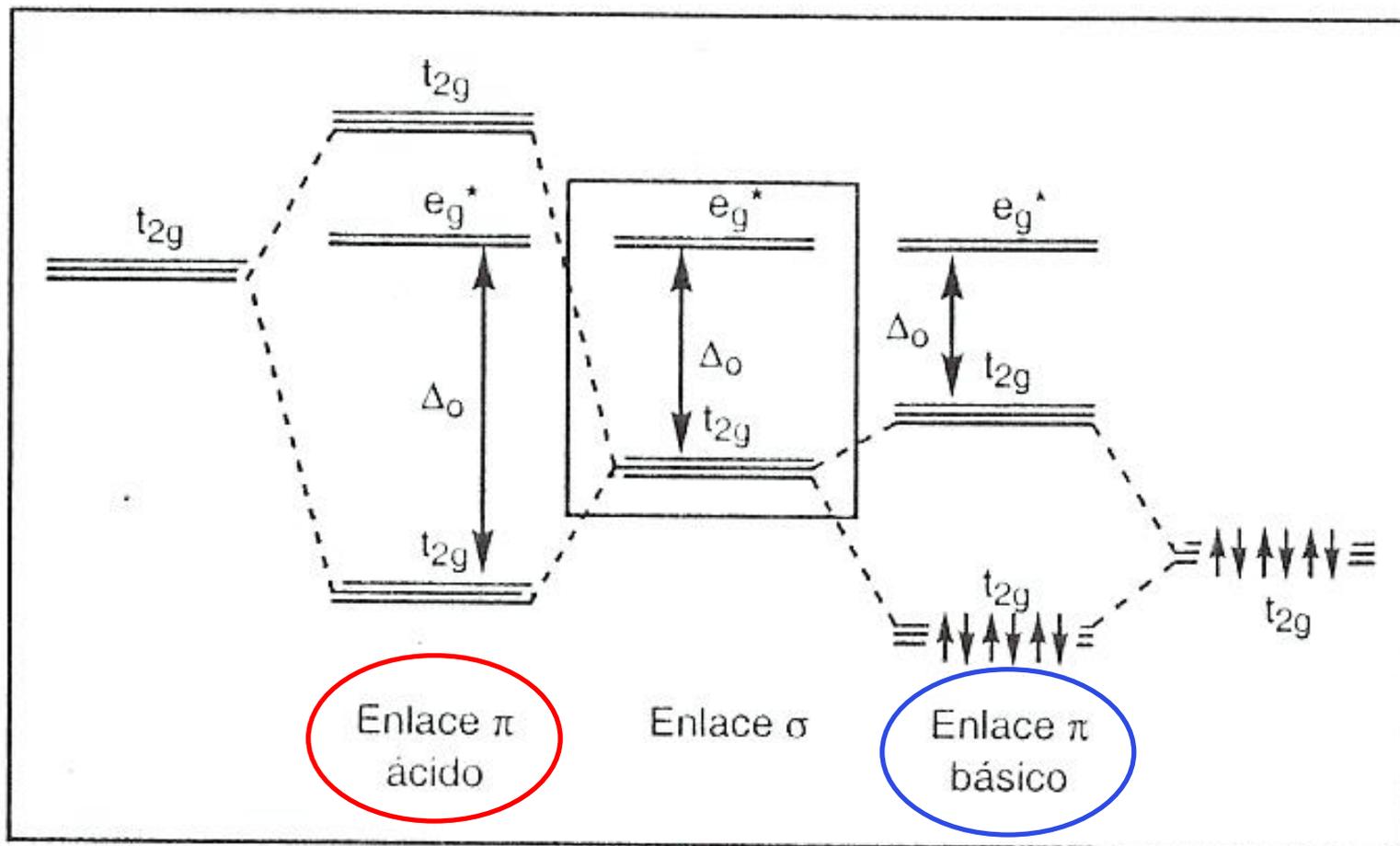
Por otro lado, los ligantes que se sitúan en el extremo del campo débil de la serie espectroquímica, como son:

los iones haluro: Cl^- , Br^- , I^- tienen orbitales p llenos y además poseen orbitales d vacíos. Estos iones se encuentran en el extremo del campo débil lo cual podría indicar que la interacción con los orbitales p es más importante que la que se lleva a cabo con los orbitales d .

Los ligantes con orbitales estables llenos de electrones se llaman π -básicos porque además del enlace $\sigma(\text{L} \rightarrow \text{M})$ generan un enlace π del mismo sentido $\pi(\text{L} \rightarrow \text{M})$.

Orbitales Moleculares tipo π

Diagrama energético tipo π a partir del diagrama tipo σ (centro) para ligantes π -básicos (derecha) y ligantes π -ácidos (izquierda)



Orbitales Moleculares tipo π

Es lógico pensar que para que tenga lugar un enlace π -básico el metal deberá tener estados de oxidación formal alto y positivos.

Por el contrario los ligantes π -ácidos sirven para estabilizar iones metálicos con gran densidad electrónica, es decir con estado de oxidación bajo, incluso negativo.

Es lo que hacen las fosfinas CO , CN^- y muchos ligantes orgánicos con enlaces dobles.

Orbitales Moleculares tipo π

Se podría pensar que el átomo metálico utiliza tanto sus orbitales t_{1u} ($4p$) como los t_{2g} ($3d$) sin embargo los primeros se encuentran dirigidos hacia los ligantes y se emplean para formar enlaces σ fuertes.

Los orbitales t_{2g} del metal son de no enlace en el sistema σ pero pueden formar con facilidad los enlaces π con un grupo de orbitales de ligante **LGO** que presenten la simetría t_{2g}

Orbitales Moleculares tipo π

Al producir orbitales del grupo t_{2g} a partir de 12 orbitales atómicos apropiados (p_x y p_y de cada átomo del ligante) también se obtienen otras 3 series de LGO t_{1u} , t_{2u} , t_{1g} .

El LGO t_{1u} presenta una simetría adecuada para el traslape con t_{1u} del metal pero el enlace π que se obtiene utilizando estos orbitales tendería a debilitar el sistema sigma.

Orbitales Moleculares tipo π

Los orbitales t_{1u} y t_{1g} deben seguir siendo de no enlace por la simple razón de que no existen orbitales t_{2u} o t_{1g} en el metal ya que sólo aquellos orbitales que tienen la misma simetría pueden interactuar, mezclarse o combinarse.

Por consiguiente el enlace π se encuentra restringido a los orbitales de simetría T_{2g} .

Orbitales Moleculares tipo π

Geometría octaédrica

Complejo $[\text{CoF}_6]^{-3}$

Los orbitales t_{2g} interaccionan con el GOL t_{2g} proveniente de los orbitales $2p$ del flúor.

Dado que el **F** es más electronegativo que el **Co** los orbitales $2p$ del **F** tienen una energía menor que los orbitales $3d$ de **Co**.

Así que el orbital π de enlace se asemejará al orbital del **F** más que al del **Co**. Y el orbital π^* se parecerá más al orbital atómico del **Co**.

Orbitales Moleculares tipo π

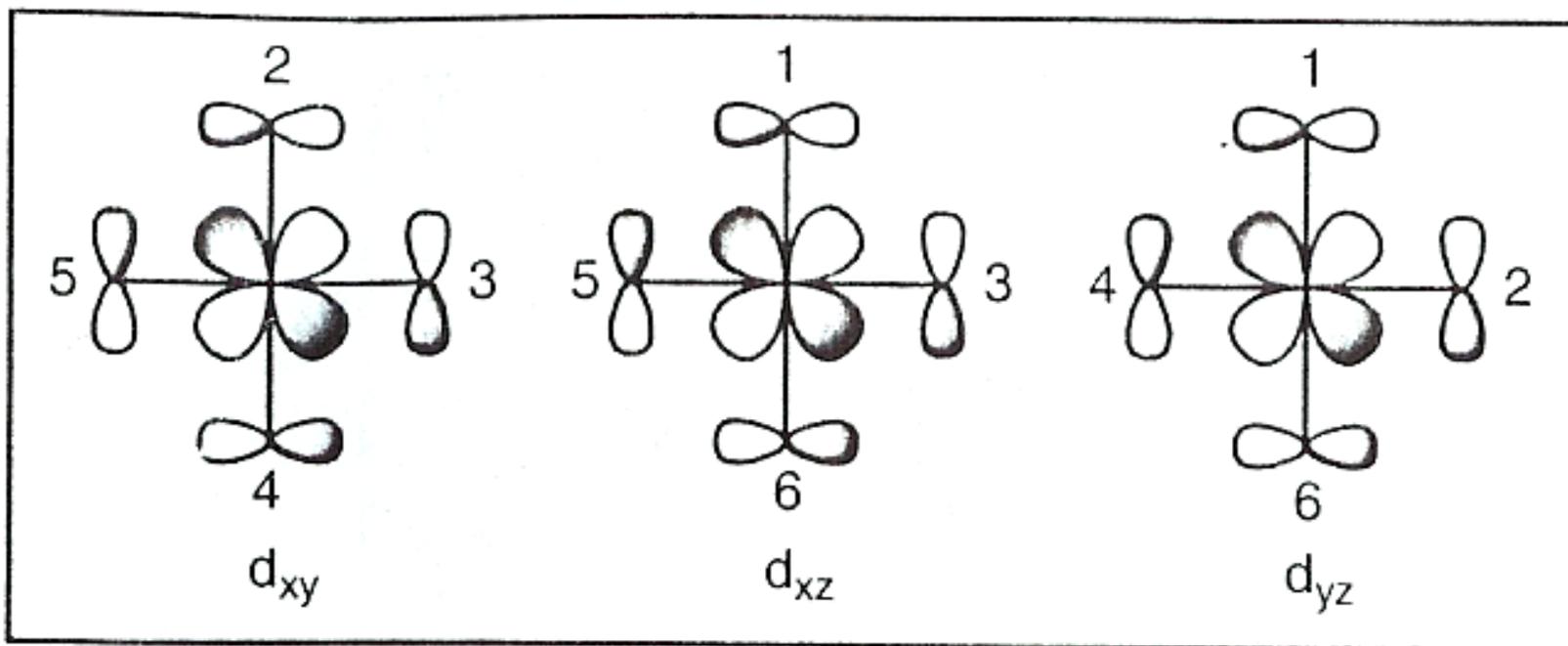
Geometría octaédrica

Como los orbitales $2p$ de F están ocupados estos electrones llenarán los resultantes orbitales moleculares $t_{2g} \pi$. Por lo tanto los electrones que provienen de los orbitales $3d t_{2g}$ del Co se encuentran en los orbitales π^* en una situación energética mayor de la que estarían si no se presentara el enlace π .

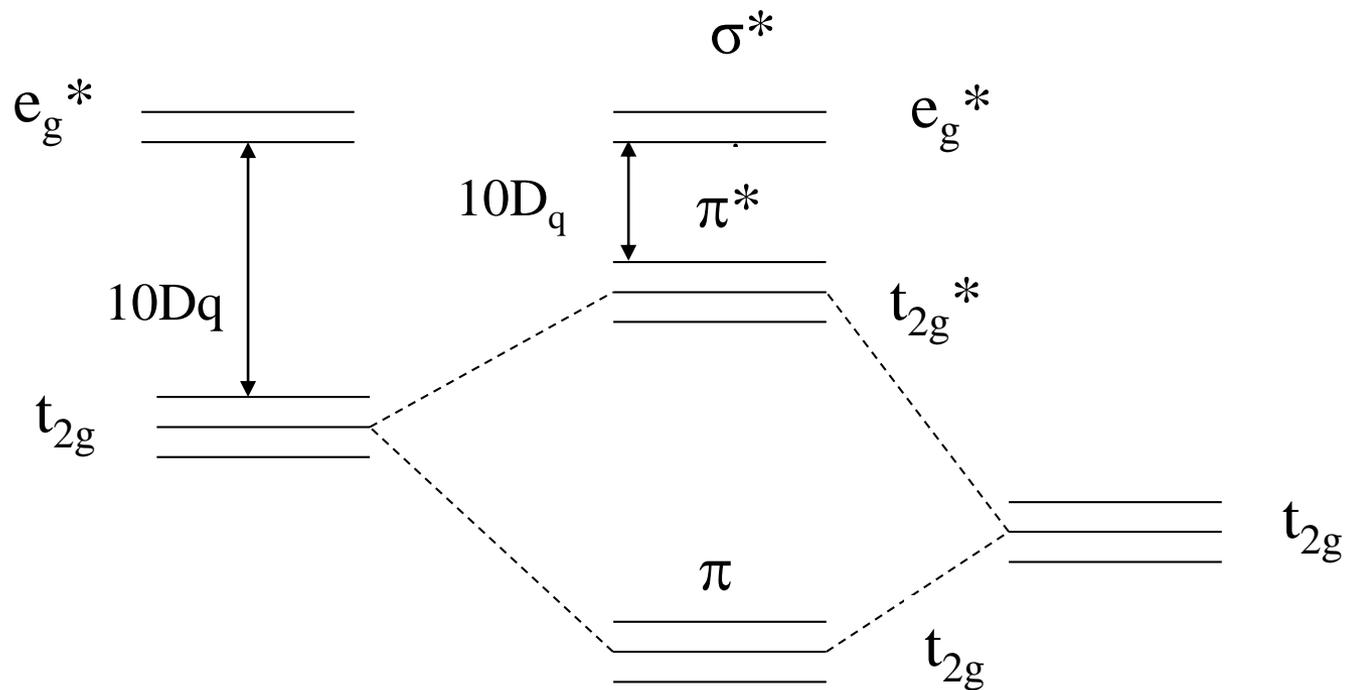
Como el nivel energético de los orbitales e_g^* no se ve afectado por la interacción π éste se reduce como una consecuencia del enlace π . Este es el motivo de la posición de F en la posición extrema de campo débil de la serie espectroquímica.

Orbitales Moleculares tipo π (octaedro)

Como ya se había mencionado anteriormente solamente los orbitales del grupo t_{2g} podrán interaccionar con el ion metálico y se esquematiza de la siguiente manera:



Orbitales Moleculares tipo π básico



Complejo σ

vs

Orbitales π del ligante

Orbitales Moleculares tipo π

La influencia de estas interacciones π será diferente según la energía de los orbitales de grupo t_{2g} .

Puede tratarse de orbitales p llenos (Cl^-). Estos orbitales son muy estables por lo que se encontrarán muy abajo en la escala energética de los Orbitales Moleculares.

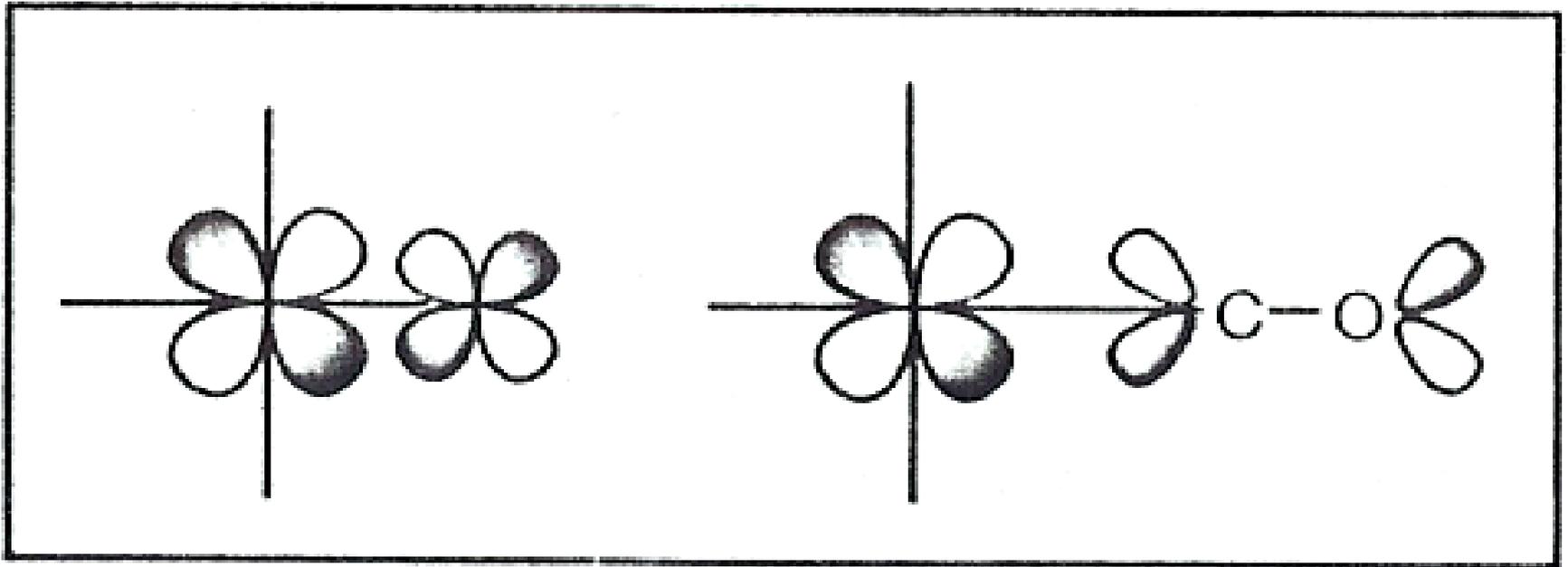
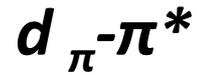
Pueden ser por otra parte orbitales vacíos de alta energía tipo orbitales d de una fosfina o un orbital molecular π de **antienlace** de un grupo carbonilo.

Orbitales Moleculares tipo π

Un caso muy importante de enlace π sucede con los ligantes tales como R_3P y R_2S . El átomo de fósforo y de azufre tienen orbitales $3d$ vacíos que pueden recibir densidad electrónica del metal.

Estos orbitales poseen electronegatividad baja ($<$ metal) y por lo tanto el GOL t_{2g} se encontrará en una situación energética superior a la de los correspondientes orbitales del metal.

En esta figura se representa una parte de los tres orbitales del grupo cuando se trata de orbitales d (PR_3) u orbitales antienlazantes de una molécula de CO .



Orbitales Moleculares tipo π (octaedro)

Los orbitales de los ligantes capaces de formar enlaces π deben de ser perpendiculares a enlaces σ .

