



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Modelo de Sobreposición Angular. Geometrías de Coordinación.

Trabajo escrito vía cursos de educación continua

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

JUAN RAMON RAMIREZ RAMOS



México, D. F.

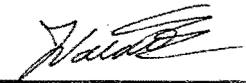
1997

Jurado asignado.

| | |
|---------------|------------------------------------|
| Presidente | Prof. Barba Behrens Norah Yolanda. |
| Vocal | Prof. Valdés Martínez Jesús. |
| Secretario | Prof. Sosa Fernández Plinio Jesús. |
| 1er. suplente | Prof. Castillo Blum Silvia Elena. |
| 2do. suplente | Prof. Sosa Torres Martha Elena. |

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de química de la UNAM.

Asesor



Dr. Jesús Valdés Martínez

Sustentante



Juan Ramon Ramirez Ramos

Gracias a Dios por permitirme concluir este trabajo.

Y Daniel habló y dijo: Sea bendito el nombre de Dios de siglos en siglos, porque suyos son el poder y la sabiduría. El muda los tiempos y las edades; quita reyes, y pone reyes; da la sabiduría a los sabios, y la ciencia a los entendidos.

Dn. 2: 20,21.

Agradezco

Al Dr. Jesús Valdés su valiosa dirección.

Al Dr. Hugo Torrens por cuyo consejo surgió la idea del tema de este trabajo.

Al Negro, Domingo Salazar,
por sus sugerencias y constante animo.

A mi Padre
A mi Madre

Por todo cuanto me han brindado.

Y aquí en la Universidad, queremos que los estudiantes sepan que en esta casa se puede disentir, porque ni por edades ni, sobre todo por ideologías, el hombre de hoy puede siempre asentir, pero queremos enseñarles a disentir no por la violencia, sino por la razón, no por las discusiones erráticas, sino por las discusiones sistemáticas, lógicas, serias, profundas en que todos y cada uno de los participantes realicen un análisis y mejoren su capacidad de análisis no sólo en los libros sino en el país, ni sólo en el país sino en los libros y los laboratorios, para coincidir en un esfuerzo colectivo, en que todos y cada uno de los universitarios tendremos una gran responsabilidad, contribuir a que México sea un país más culto y más justo.

Pablo González Casanova.

Índice

| | | |
|------|--|----|
| I | Introducción..... | 1 |
| II | Antecedentes..... | 8 |
| III | Modelo de sobreposición angular..... | 19 |
| IV | Construcción de diagramas de orbitales moleculares..... | 35 |
| V | Geometrías de coordinación..... | 56 |
| VI | Conclusiones..... | 68 |
| VII | Bibliografía..... | 70 |
| VIII | Apéndice..... | 72 |

I. Introducción.

1.1. ESTEREOQUIMICA INORGÁNICA.

1.1.1. Importancia de la estereoquímica inorgánica.

1.1.2. Teorías y modelos para estereoquímica.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

1.2.1. Programa de química de coordinación.

1.2.2. Curso de química de coordinación y orbitales
moleculares.

1.3. PROPUESTA.

1.3.1. El Modelo de Sobreposición Angular, MOSA.

1.3.2. Objetivos del trabajo.

1.1 ESTEREOQUÍMICA INORGÁNICA.

1.1.1 Importancia de la estereoquímica inorgánica.

La estereoquímica de compuestos de coordinación es tan antigua como la química de coordinación misma. Werner propuso su teoría de coordinación, publicada en 1893¹, a partir de argumentos estereoquímicos. La estereoquímica de especies con varios números y geometrías de coordinación se ha desarrollado considerablemente desde entonces. Los progresos recientes en varios campos de la química de coordinación, como son: La construcción de bloques para ensamble supramolecular² y la síntesis de unidades de coordinación con funcionalidad bien definida muestran que estamos en un periodo donde las consideraciones estereoquímicas adquieren cada vez más relevancia.

Los estudiantes de licenciatura conocen la importancia de la estereoquímica de los compuestos orgánicos, saben que un isómero óptico puede tener propiedades farmacológicas y que su enantiómero no, o aún peor puede ser un veneno, pero poco saben de la relevancia de la estereoquímica inorgánica. Es necesario entonces hacer énfasis en ella, hacerles ver que gran parte de la química del siglo XXI será una química supramolecular en cuyo entendimiento jugara un papel importante la estereoquímica molecular y macromolecular de compuestos inorgánicos.

1.1.2 Teorías y modelos para estereoquímica

Para el estudio de la estereoquímica de compuestos orgánicos los estudiantes de licenciatura emplean conceptos del modelo de unión

valencia (UV), como hibridación; y conceptos de orbitales moleculares (OM), como combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) sin mencionar la diferencia^{3a} entre estos dos tratamientos. Los temas de estereoquímica inorgánica y en especial el de geometrías de coordinación, son tratados en los cursos de química de coordinación. Estos temas y otros como las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos de coordinación, se abordan utilizando los modelos de campo cristalino (CC), su modificación de campo de los ligantes (CL), UV y métodos de orbitales moleculares. Siempre se hace énfasis en las diferencias entre estos tratamientos, y el estudiante las tiene mas o menos claras. Se dice en los cursos que "la teoría de orbitales moleculares" es la más completa y que incluye a las otras. Esto es cierto.

A la Mecánica Cuántica, aplicada a sistemas químicos se le ha llamado química cuántica, esta es la teoría de la química, (la teoría fundamental y más general), y no debe el químico actual renunciar a utilizarla. Dentro de los métodos utilizados en química cuántica los de OM son buenos, aunque tienen sus limitaciones, por ejemplo encontrar funciones base adecuadas para representar los orbitales de valencia de los metales de transición, y no son tan prácticos como quisiéramos los químicos, sin embargo aún se encuentran en desarrollo y hay que considerar que la teoría no tiene mucho tiempo (en comparación con otras teorías, por ejemplo, la termodinámica tiene 160 años, la cuántica tiene 70 años, surge en 1925), esta es la situación en cuanto al grado de desarrollo de los métodos de la teoría. Otro aspecto es la enseñanza en la licenciatura de los conceptos de la química cuántica y de sus métodos prácticos, esto es un reto para profesores e instituciones.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.2.1 Programa de Química de Coordinación.

En la facultad de química de la UNAM la materia química de coordinación está situada en el sexto semestre del plan de estudios de la carrera de químico (clave 2387), es una asignatura obligatoria, teórico práctica, con tres horas de clase teórica y tres de clase de laboratorio a la semana. El programa oficial del curso consta de doce unidades con un tiempo de 48 horas. Las unidades en las que se trata el enlace en los compuestos de coordinación y las geometrías de coordinación son:

| Unidad | Tema | Tiempo horas |
|--------|---|--------------|
| 4 | Teoría de enlace-valencia | 4 |
| 5 | Modelo del campo cristalino | 6 |
| 6 | Modelo de orbitales moleculares aplicado a compuestos de coordinación | 3 |
| 7 | Compuestos de coordinación de los metales del bloque d | 4 |

Una pregunta que surge es, ¿por qué si el modelo de OM es el más completo de los tres (EV, CC y OM) es al que se le asigna menos tiempo?

1.2.2 Curso de química de coordinación y orbitales moleculares.

El modelo de OM no se ha explotado lo suficiente en el curso de química de coordinación, ya que aunque existen muy buenos

desarrollos cualitativos⁴, en parte el estudiante no tiene la madurez necesaria para aplicarlos en la práctica y por otro lado los profesores no han sabido transformar estas presentaciones cualitativas en reglas claras y útiles para los alumnos, esto es, el conocimiento sobre OM así presentado no es significativo para el alumno.

Las explicaciones sobre diagramas de OM que se dan en los cursos de licenciatura en muchas ocasiones resultan confusas e incompletas. Los diagramas de energía de OM de compuestos de coordinación se presentan sin explicación. En los primeros cursos de química inorgánica se explica la formación de OM para moléculas diatómicas por ejemplo de B_2 , O_2 , N_2 , se explica cómo se forman los OM de enlace y antienlace y la construcción de diagramas de energía de OM. Para moléculas poliatómicas simplemente se dice que el procedimiento es semejante. En el curso de química de coordinación en ocasiones se retoma lo antes visto sobre OM y finalmente, para un complejo de un metal de transición ML_n (casi siempre $n = 6$ o $n = 4$), simplemente y sin explicación se muestra un diagrama de OM y ya, en este momento surgen muchas dudas en los alumnos como: ¿de dónde salió el diagrama?, ¿cómo se construyó?, ¿por qué un OM está en esa posición y no en otra?, y la respuesta es porque así está en el libro, y en otras ocasiones cuando se trata de dar una explicación ésta no es clara.

En conclusión, son necesarias explicaciones sobre los diagramas de OM de compuestos de coordinación, explicaciones lógicas y claras conceptualmente, es necesaria una explicación sobre la construcción de estos diagramas

1.3 PROPUESTA

1.3.1 Modelo de sobreposición angular MOSA.

Este trabajo es una propuesta para abordar el tema de Teoría de orbitales moleculares en el curso de química de coordinación, con un modelo semiempírico de orbitales moleculares que ya se ha empleado con éxito⁵, el modelo de sobreposición angular, MOSA, además se incluye la aplicación del modelo para establecer preferencias estructurales en los compuestos de coordinación.

En esta propuesta se hace una presentación del MOSA suficiente para poder evaluar las energías de los orbitales d, construir los diagramas de OM y así calcular las energías de estabilización relativas de algunas geometrías de coordinación en función de la configuración electrónica del metal central, los resultados se presentan en forma gráfica y se analizan.

Con el MOSA es posible profundizar más en la teoría de OM, comprender mejor las interacciones orbitales y esto, sin elevar demasiado el nivel del curso. El MOSA sirve como un puente entre los cursos de química de coordinación y unión química, como un escalón entre los niveles en que se aborda la teoría de OM en estos dos cursos. La presentación que se hace del MOSA tiene un conjunto de reglas claras y operativas, cuya utilización **racional** (no repetitiva ni memorística, de ello depende en gran parte el éxito del modelo) conduce al estudiante a una comprensión más clara de los métodos de OM y como consecuencia de la claridad de las reglas, provee las explicaciones antes requeridas sobre los diagramas de OM de compuestos de coordinación.

La presentación teórica de este trabajo así como la construcción de diagramas de OM (Cap. 3 y 4) pueden exponerse en el tiempo de la unidad 6 del programa de química de coordinación dedicada al modelo de OM y utilizar parte de la unidad 7, Compuestos de coordinación de los metales del bloque d, para la aplicación a geometrías de coordinación las cuales se discuten en el capítulo 5 de este trabajo.

Para entender el MOSA en el nivel que será presentado, es suficiente comprender los conceptos de química cuántica expuestos en los primeros capítulos de un libro de química inorgánica. Los requisitos que se piden en el programa de química de coordinación son mas que suficientes, inclusive no es necesario como se pide en dicho programa haber cursado la materia de unión química y fundamentos de espectroscopia (si ya se curso o se lleva simultáneamente mucho mejor), ya que el MOSA puede servir como una introducción al modelo de OM para el nivel en que se trata en unión química.

1.3.2 Los objetivos del presente trabajo son:

- Presentar el MOSA en una forma simplificada para abordar el tema de orbitales moleculares en el nivel licenciatura.
- Dar una explicación sobre el procedimiento de construcción aproximado de diagramas de energía de orbitales moleculares para compuestos de coordinación.
- Aplicar el MOSA a complejos de metales de transición para establecer preferencias en las geometrías de coordinación.

II. Antecedentes.

2.1. MÉTODOS DE ORBITALES MOLECULARES Y MOSA.

2.1.1. Métodos de OM y clasificación del MOSA.

2.1.2. Desarrollo histórico del MOSA.

2.2. GEOMETRÍAS DE COORDINACIÓN.

2.2.1. Inicio de la teoría de coordinación, Werner.

2.2.2. Conceptos básicos.

2.2.3. Factores que influyen en la geometría de coordinación

2.3. GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN Y MOSA.

2.1 MÉTODOS DE ORBITALES MOLECULARES Y MOSA

2.1.1 Métodos de orbitales moleculares, clasificación del MOSA

Los métodos mecánico cuánticos para el cálculo de estructuras electrónicas pueden ser divididos en dos tipos :

Los llamados métodos *ab initio* y los semiempíricos.

En los métodos *ab initio*, todas las integrales que aparecen se calculan exactamente hasta donde sea posible. En los semiempíricos se hacen aproximaciones y algunas integrales son parametrizadas, esto es, no se calculan, sino que se les asigna un valor obtenido de mediciones experimentales.

Los métodos aproximados o semiempíricos disponibles pueden a su vez ser divididos en dos clases:

Aquellos que retienen la metodología de campo autoconsistente (método de cálculo iterativo) como CNDO, MINDO, ZINDO, etc.

Y aquellos que no son de campo autoconsistente como Hückel , Hückel extendido y el modelo de sobreposición angular MOSA.

El MOSA, como su nombre lo indica, toma en cuenta las integrales de traslape o sobreposición entre los orbitales mientras que los métodos NDO ignoran todo o parte del traslape.

El MOSA se clasifica entonces como un método semiempírico, basado en consideraciones de traslape y que no es de campo autoconsistente.

2.1.2 Desarrollo histórico del MOSA.⁶

Desde un punto de vista histórico, se puede decir que el MOSA fue primeramente propuesto por Yamatera^{7,8} en 1957 quién aplicó el modelo a compuestos hexacoordinados; sin embargo, no lo desarrolló en una forma general. Aparentemente de una forma independiente, el

mismo modelo fue desarrollado para los mismos compuestos por Mc Clure⁹ en 1961. El modelo utiliza parámetros empíricos que representan el efecto energético de la formación de enlaces σ y π sobre los orbitales del metal central. Jørgensen, Pappalardo y Schmidtke¹⁰ realizaron, en 1963, sin conexión directa con los trabajos de Yamatera y Mc Clure, una primera generalización para enlaces σ en sistemas con electrones f. Estos autores desarrollaron el modelo desde el punto de vista de OM, y al final encontraron que el resultado era equivalente al de un modelo de perturbaciones de primer orden. En 1965, Schaffer¹¹ y Jørgensen dieron al modelo el nombre de modelo de sobreposición angular y en principio generalizaron su aplicación a sistemas de electrones de cualquier simetría tomando en cuenta enlaces de tipo σ , π y δ .

Estas presentaciones del MOSA, como todos los tratamientos mecánico cuánticos formales, utilizan un formalismo matemático, por lo que son difíciles para la mayoría de los químicos, y ni se piensa en ellos para un nivel de licenciatura. Más tarde se formularon presentaciones con un menor grado de matemáticas, accesibles ya para el común denominador de los químicos, entre estas se encuentran los trabajos de Larsen y La March¹² en 1974 y de Burdett^{13,14} en 1978 y 1980. Burdett¹⁵ en 1975 aplicó el modelo a complejos de metales de transición, sin embargo, este material no era completamente apropiado para los estudiantes de licenciatura. Huheey incluyó una presentación del MOSA en la tercera edición de su libro de química inorgánica¹⁶. De manera semejante ha aparecido el MOSA en otros textos^{17,18,19}. Moore²⁰ aplicó en 1990 el MOSA en un nivel básico, y prácticamente sin matemáticas a hidruros de elementos representativos, y en 1993

Richardson⁵ publicó una buena presentación del MOSA para estudiantes de los dos últimos años de la licenciatura. En 1994 Liangshiu Lee²¹ utilizó el modelo para tratar de explicar el efecto trans en los complejos plano cuadrados.

Las presentaciones del MOSA que han aparecido desde la primera generalización hecha por Jørgensen, Pappalardo y Schmidtke⁷ en 1963 a la fecha se pueden clasificar en tres niveles dependiendo del formalismo matemático que emplean en la exposición, estos niveles son:

1. Presentación con un formalismo matemático riguroso, para especialistas.
2. Presentación informal desde el punto de vista matemático (no mecánico cuántico) accesible a la mayoría de los químicos.
3. Presentación elemental, para estudiantes de licenciatura.

En la tabla 1 se muestra una clasificación en los niveles anteriores, de algunas presentaciones del MOSA.

| Nivel | Autor(es) de la presentación | Referencia |
|-------|------------------------------------|------------|
| 1 | -Jørgensen, Pappalardo y Schmidtke | 10 |
| | -Schäffer C. E. | 6 |
| | -Schäffer C. E., Jørgensen C. K. | 11 |
| 2 | -Larsen E., La Mar Gerd N. | 12 |
| | -Burdett J. K. | 14 |
| | -Figgis B. N. | 22 |
| 3 | -Cotton F. A., Wilkinson G. | 17 |
| | -Huheey J. E. | 16 |
| | -Purcell K., Kotz J | 18 |
| | -Richardson D. E. | 5 |

Tabla 1 Clasificación de presentaciones del MOSA.

La presentación del MOSA que se expondrá en este trabajo está dentro del nivel 3 y es una adaptación de la de Richarson⁵, la cual ha sido utilizada con éxito en el nivel licenciatura, por el propio Richarson.

2.2 GEOMETRÍAS DE COORDINACIÓN

2.2.1 Inicio de la teoría de coordinación.

La teoría de coordinación formulada por Alfred Werner en una publicación que hizo época en 1893¹, está ampliamente basada en argumentos estereoquímicos. Fue la primera generalización de conceptos estereoquímicos después de la introducción de ideas estructurales en química orgánica por Le Bell y Van't Hoff 19 años antes.

Werner, antes del descubrimiento de cualquier estructura interna del átomo, usó como un hecho muy básico a partir del cual dedujo la geometría de coordinación octaédrica de algunos metales, el número de isómeros en varios complejos. Werner se dio cuenta claramente que un octaedro alrededor de un átomo central explicaba los dos isómeros presentes en los complejos $[M(NH_3)_4X_2]$ y $[M(NH_3)_3X_3]$.

En este trabajo no se pretende presentar cual fue el desarrollo histórico de la estereoquímica inorgánica, sino únicamente recordar algunos conceptos básicos que ayuden al mejor entendimiento del tema.

2.2.2 Conceptos Básicos

La elección del átomo central²³ en ciertas moléculas es arbitrario, pero fácil de reconocer en moléculas comunes.

Considerando los alrededores inmediatos del átomo central, éste tiene una primera esfera de coordinación bastante bien definida²⁴, esto

quiere decir que se puede determinar sin ambigüedad un cierto número de centros atómicos adyacentes al átomo central los cuales se consideran directamente unidos a él. Este número de centros atómicos es el que determina el número de coordinación. Los átomos adyacentes son llamados ligantes, si estos átomos adyacentes están unidos covalentemente a otros átomos (distintos del átomo central) la unidad molecular (cargada o sin carga) completa es llamada un ligante. Los átomos que definen el número de coordinación también definen un arreglo geométrico, que en casos simples, corresponde a un poliedro regular, mientras que en otras moléculas la forma de este arreglo sólo se aproxima a la de un poliedro regular. Como fue mostrado por Muetterties y Guggenberger²⁵, las moléculas de compuestos de coordinación representan, o se aproximan a un poliedro ideal. La geometría de coordinación, GC, se refiere al poliedro o polígono (para moléculas planas) formado por los átomos que definen el NC (considerando que estos átomos se sitúan en los vértices). Hay otro concepto que no se utilizará en este trabajo pero que los estudiantes suelen confundir con el de geometría de coordinación, es la simetría de la molécula o simetría de coordinación, la simetría de una molécula está determinada por los elementos de simetría de la molécula (ejes, planos y puntos) y sus respectivas operaciones de simetría (rotaciones, reflexiones e inversiones). Para la GC no importa la naturaleza de los ligantes (de que átomos se trate) para la SC es determinante el tipo de ligante, así por ejemplo, para los complejos $[MA_6]$ y $[MA_4B_2]$ donde A y B son ligantes monoatómicos, en general los dos tienen GC octaédrica pero $[MA_4B_2]$ no tiene SC octaédrica y $[MA_6]$ puede tener SC

octaédrica, siempre y cuando su GC corresponda a la de un octaedro regular.

Dependiendo del NC, existe desde un punto de vista geométrico un gran número de arreglos de los ligantes, pero hay un número limitado de GC que son consideradas en química. En la figura 1 se encuentran algunas estructuras con los enlaces dirigidos a los vértices del poliedro de coordinación. Para especificar la geometría de estas estructuras, han surgido varias propuestas^{26,27,28}, una de ellas, es de la comisión de nomenclatura de compuestos inorgánicos de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada²⁶ (UIQPA), la cual ha creado lo que llama descriptores estereoquímicos, uno de estos descriptores son los símbolos poliedricos. El poliedro de coordinación (o polígono) puede ser denotado en el nombre del compuesto por un sufijo llamado símbolo poliedrico, este símbolo especifica la GC, el símbolo, debe ser colocado antes de cualquier otra característica estereoquímica a ser considerada (por ejemplo prefijos α , β , cis, trans, etc.), y consiste de una o más letras itálicas derivadas del nombre de la GC común (geometría idealizada), seguidas de un guión y un número arábigo que es el NC del átomo central. Los símbolos poliedricos se usan entre paréntesis y separados del nombre por un guión. En la tabla 2 se muestran algunos símbolos poliedricos sugeridos por la UIQPA y los que se utilizarán aquí por ser mas fáciles de recordar.

En este trabajo los símbolos poliedricos serán utilizados para denotar la GC, por lo que en ocasiones, en lugar de escribir octaédrica se escribirá OC-6.

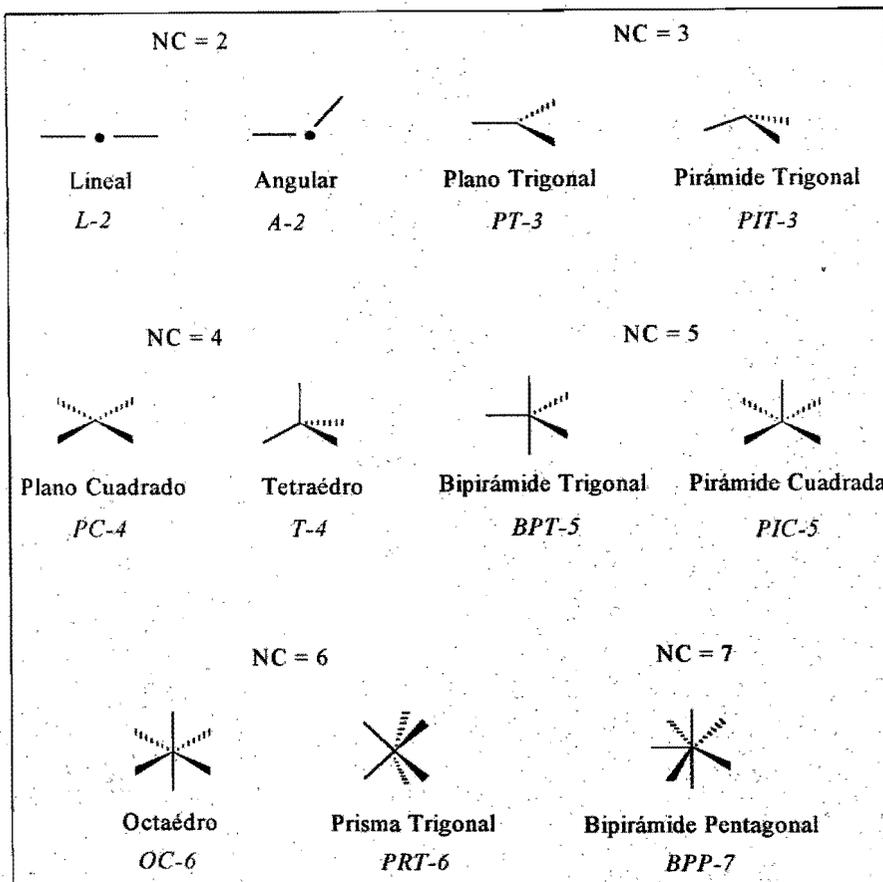


Figura 1. Estructuras con los enlaces dirigidos a los vértices del poliedro de coordinación y su símbolo poliedrico.

Se ha propuesto distinguir dentro de la estereoquímica dos ramas²³, la estereoquímica topográfica y la estereoquímica métrica.

La estereoquímica topográfica se encarga de los aspectos más cualitativos como son, la conectividad en la molécula, el arreglo de los ligantes alrededor del átomo central (estereoisomería, GC, etc.), es decir, se ocupa más de la forma de la molécula que de sus dimensiones. La estereoquímica métrica se dedica a las cuestiones

cuantitativas: longitudes de enlace, ángulos de enlace, etc., por lo que la estereoquímica métrica utiliza en gran parte la teoría del enlace

Tabla 2. Símbolos Poliedricos.

| Geometrías de coordinación | NC | Símbolos Poliedricos sugeridos por UIQPA | Símbolos Poliedricos utilizados aquí |
|----------------------------|----|--|--------------------------------------|
| Lineal | 2 | L-2 | L-2 |
| Angular | 2 | A-2 | A-2 |
| Plana trigonal | 3 | TP-3 | PT-3 |
| Pirámide trigonal | 3 | TPY-3 | PIT-3 |
| Tetraedrica | 4 | T-4 | T-4 |
| Plana cuadrado | 4 | SP-4 | PC-4 |
| Pirámide cuadrada | 4 | SPY-4 | |
| Bipirámide trigonal | 5 | TBPY-5 | BPIT-5 |
| Pirámide cuadrada | 5 | SPY-5 | PIC-5 |
| Octaedrica | 6 | OC-6 | OC-6 |
| Prisma trigonal | 6 | TPR-6 | PRT-6 |
| Bipirámide pentagonal | 7 | PBPY-7 | BPIP-7 |
| Cubica | 8 | CU-8 | |
| Antiprisma cuadrado | 8 | SAPR-8 | |
| Dodecaedrica | 8 | DD-8 | |
| Bipirámide hexagonal | 8 | HBPY-8 | |

químico. Dos estrategias son utilizadas en la actualidad por las teorías del enlace químico, una es el desarrollo de métodos computacionales que hacen uso de la rapidez de las computadoras para la resolución numérica aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica, mientras la otra es el desarrollo de la teoría de la cual se derivan modelos y conceptos mecánico cuánticos que pueden ser aplicados a problemas de estereoquímica métrica. El tratamiento de Burdett³ de moléculas inorgánicas incluye una buena contribución de estos modelos como son: Repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia, RPECV, campo de los ligantes, orbitales moleculares, el modelo de sobreposición angular, etc. Estos han sido los instrumentos

teóricos con los que se ha atacado el problema de la GC. El libro de Burdett³ es recomendable para lectores que deseen profundizar un poco más en el tema.

Por la forma en que será abordado el tema de las GC se puede situar en la frontera entre estas dos ramas de la estereoquímica que se han mencionado.

2.2.3 Factores que Influyen en la geometría de coordinación.

Debido a las fuerzas intermoleculares la geometría de algunas moléculas puede depender del estado de agregación^{14b,29}. En estado gaseoso las moléculas se encuentran muy separadas y sus interacciones se pueden ignorar. Sin embargo, esto no es así en la fases condensadas, incluyendo disoluciones, donde muchos de los estudios de química de coordinación han sido desarrollados. Las consideraciones de empaquetamiento en la fase cristalina y los efectos del disolvente en disolución, son factores importantes que pueden resultar en la formación de estructuras diferentes de aquellas que se presentarían si actuaran únicamente las fuerzas intramoleculares.

Si ignoramos las fuerzas intermoleculares, como podría ser en la fase de vapor, se pueden considerar dos factores generales que influyen en la GC adquirida por una molécula, estos son:

Los factores estéricos.

Los factores electrónicos.

Los factores estéricos dependen tanto del tamaño (volumen) del átomo central como del tamaño del ligante, así como de las repercusiones que esto tiene para que se enlacen, y los efectos que se producen una vez enlazados. Los factores electrónicos son algo más complicados, pues

dependen del tipo de orbitales (y por ello de su energía y simetría) utilizados por el metal y el ligante para formar los OM, y de la ocupación electrónica de los orbitales. Como este factor depende del tipo de orbitales, es obvio que depende del tipo de ligante y de aquí se derivan los efectos de campo débil y fuerte y todas sus implicaciones.

3.1 GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN Y MOSA.

Si consideramos una molécula de un compuesto de coordinación aislada, es decir, sin que ninguna fuerza externa actúe sobre ella, puede considerarse de manera simple, que su energía tiene dos contribuciones, la electrónica, debida a una cierta configuración electrónica (distribución de carga) y la energía derivada de los factores estéricos (como tensiones de ángulos, repulsiones entre átomos cercanos), en el desarrollo de este trabajo se supone que estos dos factores no se influyen mutuamente, y que las energías debidas a ellos pueden separarse, considerarse independientes. Esto es, que al variar un efecto no cambia el otro, por lo cual se pueden calcular estas energías independientemente una de la otra. Estrictamente estos dos factores no se pueden separar y por ello tampoco las energías, pero sí pueden existir casos específicos donde uno de los dos predomine y el otro sea despreciable.

El MOSA no toma en cuenta los factores estéricos, únicamente considera los electrónicos, por lo que el modelo es más apropiado para moléculas en las que los factores estéricos sean despreciables o inexistentes. Con el MOSA es posible calcular la energía electrónica de estabilización la cual será el criterio utilizado para analizar la preferencia de una molécula por alguna GC.

III. Modelo de superposición angular.

3.1 CONCEPTOS BÁSICOS Y DEFINICIONES.

3.2 TRASLAPPE ORBITAL.

3.2.1 Traslape e integral de traslape.

3.2.2 Orientación y traslape.

3.2.3 Interacción σ e interacción π .

3.3 ENERGÍA DE LOS ORBITALES.

3.3.1 Cambio de energía de los orbitales.

3.3.2 Energía relativa de los orbitales.

3.3.3 Cálculo de las energías orbitales.

MODELO DE SOBREPOSICIÓN ANGULAR, MOSA.

3.1 CONCEPTOS BÁSICOS Y DEFINICIONES.

El modelo de sobreposición angular, MOSA, considera que:

- Se tiene un átomo central rodeado por ligantes. En el caso que nos ocupa el átomo central es un metal de bloque d.
- Los orbitales de valencia del átomo central son de una energía diferente a los orbitales de los ligantes, lo que permitirá hacer varias suposiciones más.
- Los orbitales del metal que se consideran para el enlace son los orbitales d de la capa de valencia.
- La fórmula general de la molécula considerada es ML_n , en la que los n ligantes L se encuentran a la misma distancia del metal M, y su distribución espacial define una geometría de coordinación.
- La interacción de un orbital d del metal con una combinación de orbitales de los ligantes, produce un orbital molecular de enlace con energía más baja que los orbitales iniciales, y un orbital molecular de antienlace de energía más alta que los orbitales iniciales.
- Los cambios de energía mencionados en el punto anterior están parametrizados, esto es, su valor se obtiene de mediciones experimentales.
- El cambio en energía de un orbital d causado por la coordinación de varios ligantes, es la suma del efecto de cada uno de los ligantes.
- Si hay orbitales del metal o del ligante que no interaccionan, es decir que no participan en el enlace, se les llama orbitales de no enlace y su energía no cambia.

- La fuerza de un enlace, y por lo tanto la energía de ese orbital de enlace, depende de la magnitud del traslape o sobreposición entre los orbitales que dan lugar a ese orbital.
- Los ligantes pueden ser monoatómicos como H, F y O, o poliatómicos como CO y NH₃.
- Los orbitales de los ligantes son normalmente de dos tipos σ y π , y esto se determina por la orientación del orbital con respecto al eje del enlace M – L.
- Un orbital es σ si no tiene un plano nodal que contenga al eje de enlace, y por lo tanto no cambia de signo al realizar una rotación de 180° alrededor del mismo eje.
- Un orbital es π si tiene un plano nodal que contenga al eje de enlace y por lo mismo cambia de signo al realizar una rotación de 180° alrededor del mismo eje.

Si el ligante es monoatómico, de las últimas dos definiciones se tiene^{3b} que:

- Un orbital s es un orbital σ .
- Un orbital p es σ si su eje principal coincide con el eje del enlace, y es π si su eje principal es perpendicular al eje del enlace.

De manera semejante se pueden clasificar los orbitales de ligantes poliatómicos.

3.2 TRASLAPE ORBITAL.

3.2.1 Traslape e Integral de Traslape.

La magnitud del traslape entre dos orbitales atómicos está dada por la integral de traslape. Formalmente la integral de traslape se define como

la integral del producto de las dos funciones de onda sobre todo el espacio, ecuación 1.

$$S_{ab} = \int \psi_a \psi_b d\tau \quad (1)$$

Los orbitales atómicos ψ_i son el producto de una función angular Y y una función radial R , $\psi_i = Y_i R_i$,

La orientación relativa de los dos orbitales afecta el valor de la S_{ab} a través de las funciones angulares Y_a y Y_b . El valor de la integral de traslape puede ser expresado como

$$S_{ab} = S_\lambda \Theta_\lambda \quad (2)$$

S_λ es una contribución independiente del ángulo y depende de la distancia entre los átomos. El subíndice λ se refiere al tipo de enlace y es normalmente σ o π . Θ_λ es la contribución angular y depende únicamente de las funciones Y_a y Y_b , las cuales son independientes del tipo de átomo. Las expresiones de Θ_λ para la interacción entre dos orbitales de varios tipos se pueden determinar, sin embargo, no es necesario. Una extensa lista de las contribuciones angulares se encuentra en libro de Burdett¹⁴, (Molecular Shapes, pp 7 tabla 1.2).

3.2.2 Orientación y Traslape.

Para visualizar cómo influye la orientación relativa de dos orbitales en el traslape entre ambos, analicemos el caso de un orbital p de un átomo central, y un orbital s (tipo σ) de un ligante que se encuentra a una distancia fija sobre el eje y, que será el eje de enlace, de tal

manera que en esas condiciones se obtiene el máximo traslape entre los orbitales. Definiendo así el sistema, el orbital p_y es un orbital tipo σ . Al obtener el máximo traslape, el valor de la integral de traslape también será máximo. En este caso S_{ab} de la ec. 1 es $S_{p,s} = S_\sigma$ (S_σ es el valor máximo de $S_{p,s}$). Ahora, si movemos el orbital s un ángulo θ con respecto al eje y , sin cambiar la distancia entre los orbitales, como se muestra en la figura 2b, el traslape disminuirá y la integral de traslape $S_{p,s}$ también disminuirá conforme el ángulo θ aumente. Una función que presenta una variación de este tipo entre $S_{p,s}$ y θ es el $\cos\theta$, por lo que se puede escribir que

$$S_{p,s} = S_\sigma \cos \theta \quad (3)$$

En este caso la dependencia angular es $\Theta_\lambda = \cos \theta$

Así, cuando $\theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1 \Rightarrow S_{p,s} = S_\sigma$ traslape máximo.

Cuando $0 < \theta < 90 \Rightarrow 0 < \cos \theta < 1 \Rightarrow 0 < S_{p,s} < S_\sigma$.

y cuando $\theta = 90 \Rightarrow \cos \theta = 0 \Rightarrow S_{p,s} = 0$ traslape mínimo.

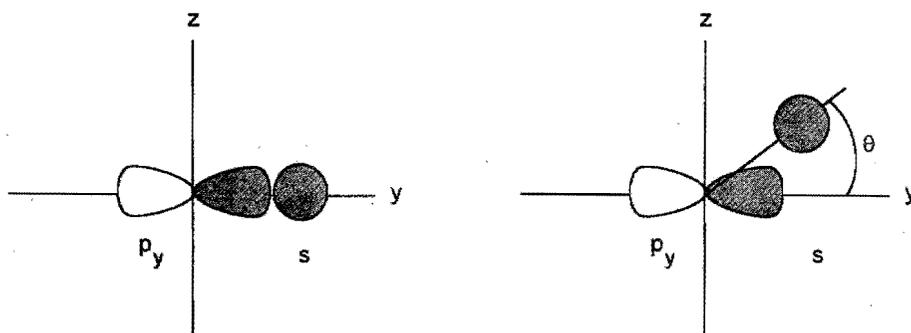


Figura 2.

(a) Orientación relativa para un traslape máximo entre un orbital p_y y uno s .

(b) Disminución del traslape al aumentar el ángulo θ .

Las interacciones que nos interesan son entre los orbitales d de un metal central y los orbitales de los ligantes. La dependencia angular de estas interacciones es también una función trigonométrica de los ángulos que determinan la posición de un ligante alrededor del metal central. El deducir o mostrar estas funciones sale del nivel de esta presentación, si el lector está interesado puede consultar el texto de Burdett¹⁴ que se menciona en la sección anterior.

Regresando a lo que nos interesa, si colocamos varios ligantes alrededor de un metal central situado en el origen del sistema de coordenadas, automáticamente estaremos fijando la posición de los ligantes en el espacio, y el traslape entre los orbitales del metal y los orbitales de los ligantes quedará determinado. Este cálculo del traslape ya se ha hecho para varios ligantes en diferentes posiciones que definen geometrías de coordinación. El resultado de estos cálculos se presenta como factores de traslape (proporcionales al cuadrado de la integral de traslape) en las tablas 3 y 4 sección 3.3.3. En esta sección se verá como utilizar los factores de traslape para calcular la energía de los orbitales.

3.2.3 Interacción σ e Interacción π

Es conveniente dividir las interacciones orbitales en dos clases, interacciones σ e interacciones π .

Interacciones σ .

En este caso S_{ab} de la ecuación 2 está dada por

$$S_{ab,\sigma} = S_{\sigma} \Theta_{\sigma} \quad (4)$$

donde S_σ representa lo mismo que en la ecuación 3, y se toma como la cantidad básica de traslape σ para una longitud de enlace fija. La contribución angular Θ_λ simplemente se escribió como Θ_σ . Un ejemplo de esta interacción se muestra en la figura 2.

En el caso de interacciones π , S_{ab} de la ecuación 2 se expresa como.

$$S_{ab,\pi} = S_\pi \Theta_\pi \quad (5)$$

de la ecuación 2, $S_\lambda = S_\pi$ y $\Theta_\lambda = \Theta_\pi$. S_π tiene un significado análogo al de S_σ . Un ejemplo de esta interacción es la que se da entre un orbital d_{xz} de un metal y un orbital p_z de un ligante, figura 3.

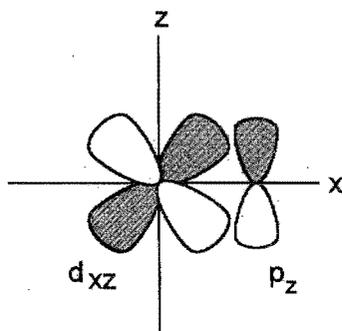


Figura 3. Interacción de tipo π entre un orbital d_{xz} y un orbital p_z .

3.3 ENERGÍA DE LOS ORBITALES

3.3.1 Cambios de Energía de los Orbitales.

Como se mencionó en la sección 3.1, según el modelo de orbitales moleculares, cuando dos orbitales ψ_a y ψ_b se superponen, se combinan para dar dos nuevos orbitales, un orbital molecular de enlace Ψ , figura 4, que tiene una energía menor que la de los orbitales iniciales, y un

orbital molecular de antienlace con una energía mayor que los orbitales originales Ψ^* .

Estrictamente los orbitales moleculares Ψ y Ψ^* están formados por contribuciones de ambos orbitales ψ_a y ψ_b , sin embargo, entre más grande sea la diferencia de energía entre ellos el orbital molecular obtenido, Ψ o Ψ^* , estará formado principalmente por el orbital de energía más parecida a la de él. En esos casos se puede decir por ello que el orbital molecular, Ψ o Ψ^* , es uno de los orbitales iniciales ψ_a o ψ_b y que su energía cambio por la interacción. En nuestro ejemplo, figura 4, diríamos que el orbital molecular Ψ es el orbital ψ_b con una energía más baja, o que el orbital ψ_b al interaccionar con el orbital ψ_a se estabilizó y su energía bajó en una cantidad $\epsilon_{est.}$ de manera semejante se dice que el orbital ψ_a se desestabilizó y su energía aumentó en una cantidad $\epsilon_{dest.}$. Se supone por simplicidad que la estabilización y la desestabilización son de igual magnitud y de signo contrario.

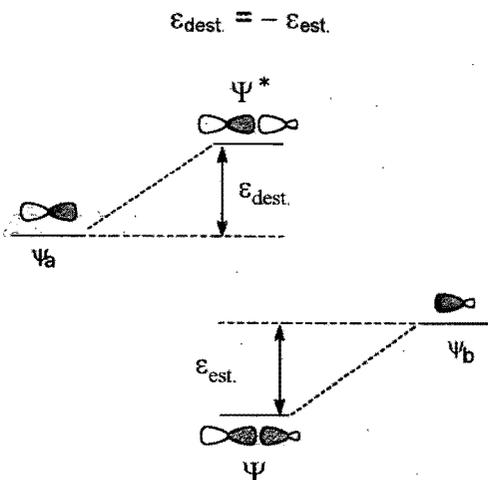


Figura 4. Diagrama de correlación entre los orbitales ψ_a , ψ_b y los orbitales Ψ , Ψ^* .

3.3.2 Energía relativa de los Orbitales.

En el MOSA, se toma como una suposición inicial (sección 3.1) que los orbitales de valencia del metal central son de una energía diferente a los orbitales de los ligantes. De esta manera, la estabilización o desestabilización (aumento o disminución de energía) de un orbital del átomo central depende de si el orbital del ligante es de energía más alta o más baja que la de él. Si el orbital del ligante ψ_L es de menor energía, figura 5(a), el orbital del metal ψ_M es desestabilizado para dar un orbital molecular de antienlace Ψ^* , y por consiguiente el orbital del ligante ψ_L se estabilizará para dar un orbital molecular de enlace Ψ . Si la situación es la contraria, esto es, el orbital del ligante ψ_L es de mayor energía que el orbital del metal ψ_M , figura 5(b) el orbital del metal es estabilizado y el orbital del ligante es desestabilizado.

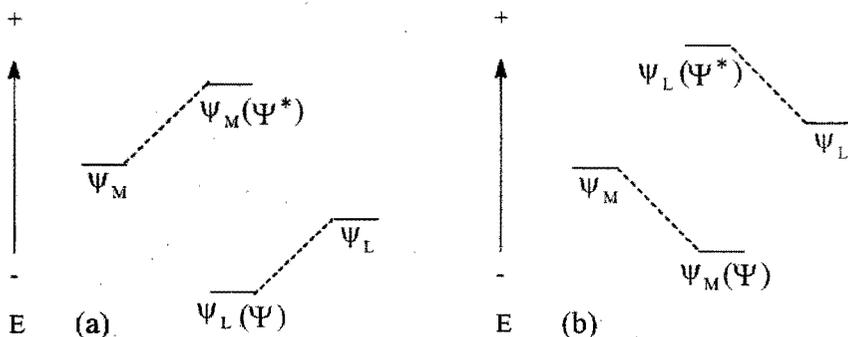


Figura 5. Estabilización o desestabilización de los orbitales ψ_L y ψ_M de acuerdo a sus energías relativas.

Para definir el nivel relativo de los orbitales de los ligantes y el átomo central, podemos ayudarnos de la electronegatividad, un átomo con

electronegatividad alta tendrá orbitales de valencia de energías bajas, esto quiere decir que para construir el diagrama de orbitales moleculares, los orbitales del átomo más electronegativo se colocan más abajo. En el caso de los metales del bloque d la energía de los orbitales d siempre es mayor que la energía de los orbitales σ y π de los ligantes sin embargo los orbitales π^* de los ligantes tienen energía más alta que los orbitales d del metal. Este orden de los orbitales se ha encontrado a través de la experiencia en el cálculo de OM. Las energías de los orbitales σ , π y π^* de los ligantes con respecto a la energía de los orbitales d del metal se muestran en la figura 6.

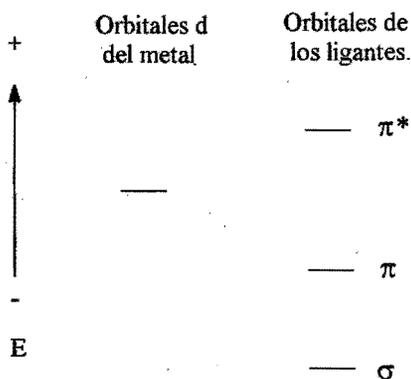


Figura 6. Nivel relativo de las energías de los orbitales de los ligantes y del metal.

De lo anterior se deduce que los orbitales de los ligantes de tipo σ y π desestabilizarán los orbitales d del metal, los orbitales de tipo π^* estabilizarán a los orbitales del metal. El cambio total en la energía de los orbitales del metal, será la suma de la estabilización y la

desestabilización debida a todos los orbitales de los ligantes (sección 3.1).

3.3.3 Cálculo de las Energías Orbitales.

Como se mencionó en la sección 3.1, el desplazamiento de energía de un orbital del átomo central depende del traslape de éste con cada uno de los orbitales de los ligantes. Se ha demostrado^{12,14a} que la energía de estabilización o desestabilización depende del cuadrado de la integral de traslape. La expresión aproximada para la energía de estabilización debida al traslape entre un orbital del metal y un orbital de un ligante es

$$\epsilon_{\text{est},\lambda} = - [\Theta_{\lambda}^2 e_{\lambda} - (\Theta_{\lambda}^2)^2 f_{\lambda}] \quad (6)$$

Θ_{λ} es la dependencia angular de la integral de traslape entre el orbital del metal y un orbital del ligante (es la misma de la ecuación 2). Como se vio en la sección 3.2.3, Θ_{λ} es el resultado de una interacción σ o π .

Si la interacción es de tipo σ , entonces.

$$\Theta_{\lambda}^2 = \Theta_{\sigma}^2 = F^2 \quad \text{en donde } F^2 \text{ es el factor de traslape angular } \sigma.$$

Si la interacción es de tipo π , entonces.

$$\Theta_{\lambda}^2 = \Theta_{\pi}^2 = P^2 \quad \text{en donde } P^2 \text{ es el factor de traslape angular } \pi.$$

Como Θ_{λ} es un función de las coordenadas angulares de los ligantes, F^2 y P^2 también lo son. F^2 y P^2 se calculan y se normalizan para simplificar los cálculos de la energía.

e_{λ} y f_{λ} son los parámetros del modelo, son positivos, sus valores no se calculan sino que son obtenidos de datos espectroscópicos y son

proporcionales a Θ_λ^2 y Θ_λ^4 respectivamente, representan la unidad básica de desplazamiento de energía del orbital y están relacionados con la diferencia de energía entre el orbital del metal y el orbital del ligante, dependen por lo tanto de que átomos se trate. Los subíndices λ al igual que para las integrales de traslape representan el tipo de interacción σ o π . En la práctica¹⁵ se ha observado que

$$e_\lambda > f_\lambda \quad (7)$$

$$e_\sigma > e_\pi \quad (8)$$

Como

$$0 \leq \Theta_\lambda^2 \leq 1 \Rightarrow \Theta_\lambda^2 \geq \Theta_\lambda^4 \quad (9)$$

Entonces

$$\Theta_\lambda^2 e_\lambda > (\Theta_\lambda^2)^2 f_\lambda \quad (10)$$

Por lo que el término entre paréntesis cuadrados de la ec. 6 siempre será positivo o cero

$$\Theta_\lambda^2 e_\lambda - (\Theta_\lambda^2)^2 f_\lambda \geq 0 \quad (11)$$

y como la ecuación 6 tiene un signo negativo antes del paréntesis cuadrado, la energía de estabilización será siempre negativa o cero. Como se expreso en la sección 3.3.1, la energía de estabilización y la de desestabilización son de igual magnitud y de signo contrario.

$$\varepsilon_{\text{dest},\lambda} = -\varepsilon_{\text{est},\lambda} \quad (12)$$

Así, de las ecuaciones 6 y 12 la expresión para la energía de desestabilización es.

$$\varepsilon_{\text{dest},\lambda} = \Theta_\lambda^2 e_\lambda - (\Theta_\lambda^2)^2 f_\lambda \quad (13)$$

La $\epsilon_{est,\lambda}$ será negativa denotando disminución de la energía, y la $\epsilon_{dest,\lambda}$ será positiva indicando un aumento de energía.

Con las expresiones 6 y 13 se calcula la energía de estabilización y desestabilización debidas a la interacción entre un orbital del metal y un orbital de un sólo ligante, para obtener el desplazamiento de energía debida al traslape del un orbital del metal con varios orbitales de ligantes simplemente se suman las contribuciones de los ligantes, L_i , colocados alrededor del metal.

$$\epsilon_{est,\lambda} = - \sum_{L_i} [\Theta_{\lambda}^2 e_{\lambda} - (\Theta_{\lambda}^2)^2 f_{\lambda}] \quad (14)$$

$$\epsilon_{dest,\lambda} = \sum_{L_i} [\Theta_{\lambda}^2 e_{\lambda} - (\Theta_{\lambda}^2)^2 f_{\lambda}] \quad (15)$$

Utilizando la notación explícita para las interacciones σ y π en las dos ecuaciones anteriores se tiene:

$$\epsilon_{est,\sigma} = - \sum_{L_i} [F_i^2 e_{\sigma} - (F_i^2)^2 f_{\sigma}] \quad (16)$$

$$\epsilon_{dest,\sigma} = \sum_{L_i} [F_i^2 e_{\sigma} - (F_i^2)^2 f_{\sigma}] \quad (17)$$

$$\epsilon_{est,\pi} = - \sum_{L_i} [P_i^2 e_{\pi} - (P_i^2)^2 f_{\pi}] \quad (18)$$

$$\epsilon_{dest,\pi} = \sum_{L_i} [P_i^2 e_{\pi} - (P_i^2)^2 f_{\pi}] \quad (19)$$

En la literatura^{5,14,16,18} se pueden encontrar valores de F^2 y P^2 , para varias posiciones de los ligantes alrededor del metal central, en las tablas 4 y 5 se reproducen algunos de estos para los orbitales d, dependiendo de la posición del ligante en el espacio como se muestra en la figura 7, la tabla 3 presenta las posiciones para cada GC que se ilustran en la figura 7.

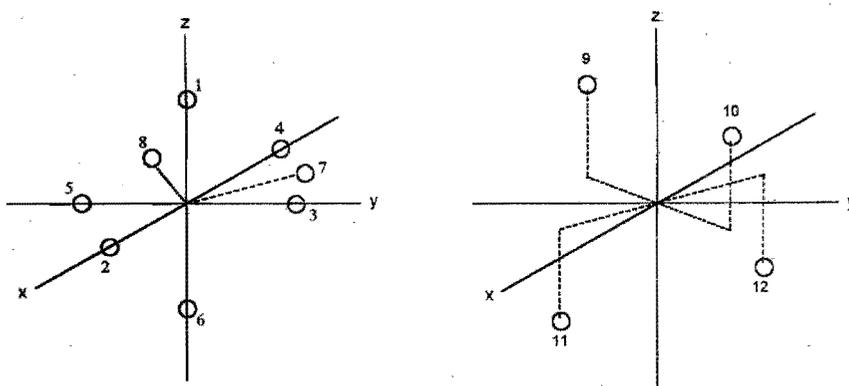


Figura 7. Posiciones de los ligantes para varias geometrías.

Tabla 3. Posiciones para las geometrías de coordinación.

| Molécula | Geometría de coordinación | Posiciones de los ligantes |
|----------|-----------------------------------|----------------------------|
| ML_2 | Lineal. <i>L-2</i> | 1,6 |
| ML_3 | Plana trigonal. <i>PT-3</i> | 2,7,8 |
| ML_4 | Plana cuadrada. <i>PC-4</i> | 2,3,4,5 |
| ML_4 | Tetraédrica. <i>T-4</i> | 9,10,11,12 |
| ML_5 | Pirámide cuadrada. <i>PIC-5</i> | 1,2,3,4,5 |
| ML_5 | Bipirámide trigonal. <i>BPT-5</i> | 1,2,6,7,8 |
| ML_6 | Octaédrica. <i>OC-6</i> | 1,2,3,4,5,6 |

Tabla 4. Factores de traslape angular F^2 (interacción σ)

| Posición | d_z^2 | $d_x^2 - y^2$ | d_{xz} | d_{yz} | d_{xy} |
|----------|---------|---------------|----------|----------|----------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 1/4 | 3/16 | 0 | 0 | 9/16 |
| 8 | 1/4 | 3/16 | 0 | 0 | 9/16 |
| 9 | 0 | 0 | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| 10 | 0 | 0 | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| 11 | 0 | 0 | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| 12 | 0 | 0 | 1/3 | 1/3 | 1/3 |

Tabla 5. Factores de traslape angular P^2 (interacción π)

| Posición | d_z^2 | $d_x^2 - y^2$ | d_{xz} | d_{yz} | d_{xy} |
|----------|---------|---------------|----------|----------|----------|
| 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 4 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 6 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 7 | 0 | 3/4 | 1/4 | 3/4 | 1/4 |
| 8 | 0 | 3/4 | 1/4 | 3/4 | 1/4 |
| 9 | 2/3 | 2/3 | 2/9 | 2/9 | 2/9 |
| 10 | 2/3 | 2/3 | 2/9 | 2/9 | 2/9 |
| 11 | 2/3 | 2/3 | 2/9 | 2/9 | 2/9 |
| 12 | 2/3 | 2/3 | 2/9 | 2/9 | 2/9 |

El procedimiento para calcular la energía de estabilización $\epsilon_{est,\lambda}$ y/o de desestabilización $\epsilon_{dest,\lambda}$ de un orbital d del metal central en una molécula del tipo ML_n , es el siguiente:

a) Con la figura 7 y la tabla 3 se determinan las posiciones que correspondan a los ligantes para la geometría de coordinación deseada.

b) Dependiendo del tipo de ligante de que se trate (esto se explicará con más detalle en el capítulo siguiente), se utilizarán los datos de la tabla 4 o de la tabla 4 y 5 para los cálculos de las energías $\epsilon_{est,\lambda}$ y $\epsilon_{dest,\lambda}$, tomando únicamente los valores correspondientes a las posiciones determinadas en el inciso (a).

Este procedimiento para el cálculo de las energías de los orbitales d del metal se explicará con ejemplos en el capítulo siguiente.

IV. Construcción de diagramas de orbitales moleculares.

4.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES.

4.1.1 Ecuaciones para el cálculo de las energías.

4.1.2 Orbitales de los ligantes.

4.2 CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE ORBITALES

4.2.1 Procedimiento para la construcción de diagramas de orbitales moleculares de compuestos del tipo ML_n .

4.2.2 Ejemplo. GC *PC-4*. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

4.2.3 Ejemplo. GC *T-4*. $[\text{MnO}_4]^{2-}$.

4.2.4 Ejemplo. GC *OC-6*. $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

En este capítulo se explicara el procedimiento para la construcción de diagramas aproximados de OM para compuestos de coordinación de fórmula general Ml_n , donde M es un metal (o ión metálico) del bloque d. La aproximación en los diagramas viene del hecho de que no se utilizan los orbitales de valencia s y p del metal.

4.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES.

4.1.1 Ecuaciones para el cálculo de las energías

Como se vio anteriormente $\Theta_\lambda^2 e_\lambda > (\Theta_\lambda^2)^2 f_\lambda$, (ecuación 10), por lo que, para los cálculos de energía que realizaremos, con las ecuaciones 16 a la 19, se pueden despreciar los terminos de $(F_i^2)^2$ y $(P_i^2)^2$. Por lo anterior las ecuaciones 16 a la 19 se transforman en las ecuaciones 20 a la 23, que son las que se emplean en los cálculos que se realizaran.

$$\epsilon_{est,\sigma} = - \sum_i [F_i^2 e_\sigma] \quad (20)$$

$$\epsilon_{dest,\sigma} = -\epsilon_{est,\sigma} = \sum_i [F_i^2 e_\sigma] \quad (21)$$

$$\epsilon_{est,\pi} = - \sum_i [P_i^2 e_\pi] \quad (22)$$

$$\epsilon_{dest,\pi} = -\epsilon_{est,\pi} = \sum_i [P_i^2 e_\pi] \quad (23)$$

4.1.2 Orbitales de los ligantes.

Respecto a los orbitales de los ligantes se considera que:

1. En todos los casos, los orbitales σ y π de los ligantes son de menor energía que los orbitales d del metal. Los orbitales π^* (por ejemplo en CO) son de mayor energía que los orbitales d del metal.
2. Cada ligante contribuye con un orbital de tipo σ .

Las siguientes consideraciones se aplican para el conteo de los orbitales π y π^* en ligantes comunes.

3. Los halogenuros (X^-), oxido (O^{2-}), sulfuro (S^{2-}), nitruro (N^{3-}) y cualquier otro anión atómico tiene dos orbitales π por ligante para un total de $2n$. A este tipo de ligantes se les llama donadores π o bases π .
4. Los ligantes diatómicos tales como CO, CN^- , N_2 , NO^+ tienen dos orbitales π y dos π^* . Para la construcción del diagrama únicamente se consideran los orbitales π^* . A estos ligantes se les conoce también como aceptores π o ácidos π .
5. Los ligantes del tipo NR_3 ($R = H$, alquil) y H_2O tienen poca interacción π con el metal y se considera que son únicamente σ . Se les llama donadores σ o bases σ .

Estas consideraciones nos servirán para determinar cuantos y de que tipo son los orbitales de los ligantes que utilizaremos para la construcción de un diagrama de OM.

4.2 CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE OM.

4.2.1 Procedimiento para la construcción de diagramas de OM de compuestos del tipo ML_n .

Para la construcción de los diagramas de OM de compuestos de tipo ML_n se sigue el procedimiento que se da a continuación.

1. Con la GC de la molécula, en la tabla 3 se determinan las posiciones que corresponden a los ligantes. Las posiciones para varias geometrías de coordinación se indican en la figura 7.
2. Con las consideraciones de la sección 4.1.2 se determina de que tipo de ligante se trata (con que tipo de orbitales participa el ligante en el enlace: σ , σ y π o σ y π^*). Se cuenta el número de orbitales por ligante y el número total para todos los ligantes, de acuerdo a las siguientes consideraciones:
 - Ligantes σ participan con un orbital σ .
 - Ligantes σ, π participan con un orbital σ y dos orbitales π .
 - Ligantes σ, π^* participan con un orbital σ y dos orbitales π^* .
3. Una vez determinado el tipo de orbitales del ligante ya sabemos su energía relativa con respecto a los orbitales d del metal (de lo visto en la sección 3.3.2 fig. 6). Dicho de otra manera, en el diagrama de OM ya

sabemos en que posiciones relativas (a que alturas) colocar las líneas que representan los orbitales d y los orbitales de los ligantes.

4. Habiendo determinado las energías relativas de los orbitales, también queda determinado (por lo expuesto en la sección 3.3.2) que orbitales de los ligantes se estabilizaran, cuales se desestabilizaran y como se afectará la energía de los orbitales d del metal. Para ello se considera que:

- Los orbitales σ y π de los ligantes desestabilizaran los orbitales d y estos orbitales σ y π a su vez se estabilizaran.
- Los orbitales π^* estabilizaran los orbitales d y estos orbitales π^* se desestabilizaran.
- El cambio total en la energía de los orbitales d del metal será la suma de la desestabilización y la estabilización debida a todos los orbitales de los ligantes.

5. Sabiendo como será el cambio cualitativo de la energía de los orbitales se procede a calcular los desplazamientos de energía de la siguiente forma:

a) Se calcula la energía de desestabilización σ , $\epsilon_{des,\sigma}$, para cada orbital d con la fórmula 21 utilizando los factores de traslape angular F^2 de la tabla 4 para las posiciones determinadas en el paso 1. La $\epsilon_{est,\sigma}$ de los orbitales σ de los ligantes se calcula con la fórmula 20. Por cada orbital del metal que se desestabilice se debe estabilizar un orbital de los ligantes.

b) De la misma forma que en el inciso anterior se calcula el cambio de energía para cada uno de los orbitales d debido a los orbitales π o π^* de los ligantes con la ecuación 22 o 23 según sea el caso.

6. Se dibuja el diagrama de OM.

a) Se colocan las líneas que representan los orbitales d y los orbitales de los ligantes en las posiciones relativas determinadas en el paso 3.

b) Con las energías calculadas en el paso 5, se colocan en el diagrama las líneas que representan los OM, se anota junto a ellas el desplazamiento de energía calculado. Como se explico antes, estas líneas representan los orbitales d y los orbitales de los ligantes después de que cambio su energía por la formación de la molécula,

7. Se verifica el cálculo con las siguientes reglas de suma.

$$\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right] = n \quad (24)$$

$$\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_{L_i} P_i^2 \right] = 2n \quad (25)$$

Donde n es el número de ligantes en la molécula.

Si se compara la suma $\left[\sum_{L_i} F_i^2 \right]$ de la ecuación 24 con la ecuación 21,

se vera que esta suma es simplemente el coeficiente de e_{σ} de la $\epsilon_{\text{dest},\sigma}$.

para un orbital d específico. Por lo que la suma \sum_{orbs} es la suma de todos

los

coeficientes de e_{σ} para los orbitales d en el diagrama construido.

De igual manera, la suma $\left[\sum_L P_i^2 \right]$ es el coeficiente de e_{π} de la $\epsilon_{dest,\pi}$

para un orbital d específico, y la suma \sum_{orbs} en la ecuación 25 es la suma de todos los coeficientes de e_{π} para los orbitales d en el diagrama construido.

8. Si se verifica que el cálculo de las energías es correcto, se procede a llenar el diagrama con los electrones d del metal y los electrones de los orbitales σ o σ y π de los ligantes.

Con estos ocho pasos queda construido el diagrama de OM.

Otro cálculo que haremos es determinar la energía de estabilización de la molécula, para lo cual se hace la suma del producto de la energía de cada orbital por el número de electrones en ese orbital, ecuación 26

$$E_{\sigma,\pi} = \sum_{i=1}^m N_i \epsilon_i \quad (26)$$

ϵ_i es la energía del orbital i.

N_i es el número de electrones en el orbital i.

m es el número de orbitales en el diagrama construido.

A los orbitales de no enlace, n, se les asigna una energía relativa de cero, ya que no cambio con respecto a la que tenían antes de formar la molécula. Las energías de los demás orbitales también están referidas

a dicho estado, por lo que la energía que se obtiene es una energía relativa de estabilización referida a la que tenían las especies antes de formar la molécula.

El procedimiento no es para que el alumno lo memorice, ni tampoco se pretende que en cada ocasión se siga rigurosamente, mas bien se presenta como una secuencia lógica, una sistematización producto de la comprensión de la teoría expuesta en el capítulo anterior. El procedimiento parecería largo, sin embargo si se han comprendido los fundamentos del modelo, con los ejemplos siguientes se vera que varios de los pasos descritos ampliamente se realizan de manera rapida. El seguir ciegamente, paso a paso el procedimiento, como una receta para hacer un pastel, lo único que garantiza es poder dibujar un diagrama de OM. El comprender y saber el porque de cada paso, es lo que permite entender la interacción de la densidad electrónica del metal central con la densidad electrónica de los ligantes y poder construir un diagrama de OM.

En los ejemplos que se presentan a continuación el nivel de complejidad es creciente. El primero, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, es una especie en la que los ligantes participan únicamente con orbitales σ , en el segundo, $[\text{MnO}_4]^{2-}$, el ligante además de participar con orbitales σ lo hace tambien con orbitales π , y en el último ejemplo, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, los ligantes participan con orbitales σ y π^* .

4.2.2 Ejemplo. GC PC-4. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

A continuación se construirá el diagrama de OM de la molécula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de geometría de coordinación PC-4,

1. Se puede ver tanto en la tabla 3, como en la figura 7 que a una GC PC-4 le corresponden las posiciones 2, 3, 4 y 5.

2. Por las consideraciones de la sección 4.1.2 punto 5, el ligante NH_3 es de tipo σ , esto es, el orbital con el que interacciona con el metal es únicamente un orbital σ , el orbital del par solitario. Como son cuatro moléculas de amoníaco, en total se consideran cuatro orbitales σ .

3. Los orbitales d del Cu^{2+} son de mayor energía que los orbitales σ de los NH_3

4. Los orbitales d del Cu^{2+} se desestabilizan y los orbitales σ de los NH_3 se estabilizarán.

5 (a) El aumento de energía de cada uno de los orbitales d se calcula con la ecuación 21 y los valores de F^2 de la tabla 4.

$$d_{z^2} \quad \epsilon_{\text{dest},\sigma} = \sum_L [F_L^2 e_{\sigma}] = (1/4) e_{\sigma} + (1/4) e_{\sigma} + (1/4) e_{\sigma} + (1/4) e_{\sigma} = e_{\sigma}$$

$$d_{x^2-y^2} \quad \epsilon_{\text{dest},\sigma} = \sum_L [F_L^2 e_{\sigma}] = (3/4) e_{\sigma} + (3/4) e_{\sigma} + (3/4) e_{\sigma} + (3/4) e_{\sigma} = 3e_{\sigma}$$

Para los otros tres orbitales d xz , yz y xy los valores de F^2 son cero por lo que

$$\epsilon_{\text{dest},\sigma} = 0$$

Así, de los cinco orbitales d, el d_{z^2} aumenta su energía en e_{σ} , el $d_{x^2-y^2}$ en $3e_{\sigma}$ y la energía de los otros tres no cambia, permanecen como orbitales de no enlace (n). Como dos orbitales d se desestabilizan, también dos orbitales de los ligantes se estabilizan en una magnitud igual a la desestabilización, y los otros dos orbitales de los ligantes permanecen como orbitales de no enlace. por lo anterior y de la ecuación 20 las energías de estabilización son.

$$\epsilon_{\text{est},\sigma} = -e_{\sigma} \quad \epsilon_{\text{est},\sigma} = -3e_{\sigma}$$

6. Con esto ya podemos construir un diagrama de OM. figura 8.

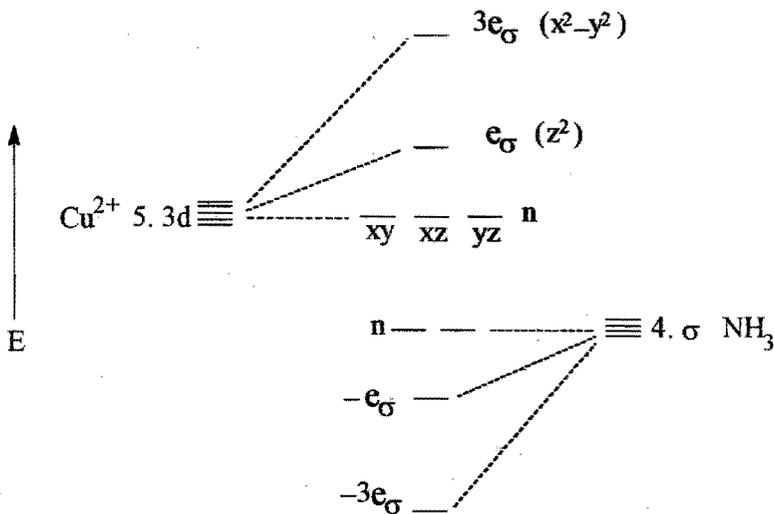


Figura 8. Diagrama de OM para el compuesto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, sin indicar los electrones

7. Con la ecuación 24, $\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right] = n$, se verifica si los cálculos de las energías son correctos, para lo cual se espera que la n resulte ser 4. Aplicando la fórmula 24 a los orbitales d en la figura 8 se tiene

Orbital d_z^2

$$d_z^2 \quad \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right] = (1/4) + (1/4) + (1/4) + (1/4) = 1$$

El 1 es el resultado de la suma de los F^2 de la tabla 4 correspondientes a las posiciones 2,3,4 y 5 para el orbital d_z^2 , este cálculo ya se había hecho en el paso 5(a). El 1 es el coeficiente de e_σ para el orbital d_z^2 en el diagrama de OM.

Orbital $d_{x^2-y^2}$

$$d_{x^2-y^2} \quad \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right] = (3/4) + (3/4) + (3/4) + (3/4) = 3$$

El 3 es el resultado de la suma de los F^2 de la tabla 4 correspondientes a las posiciones 2,3,4 y 5 para el orbital $d_{x^2-y^2}$, este cálculo ya se había hecho también en el paso 5(a). El 3 es el coeficiente de e_σ para el orbital $d_{x^2-y^2}$.

Para los orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} ,

$$d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, \quad \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right] = 0$$

El resultado de la suma de los F^2 de la tabla 4 correspondientes a las posiciones 2,3,4 y 5 para cada uno de los orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , es cero.

y haciendo la suma $\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right]$ se tiene

$$\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right] = 1 + 3 + 0 + 0 + 0 = 4$$

Que concuerda con el número de 4 ligantes para la molécula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

8. Estando seguros de que las energías son correctas procedemos a llenar el diagrama de la figura 8 con los 8 electrones de los cuatro NH_3 y los 9 electrones del ión Cu^{2+} , en total 17 electrones, figura 9.

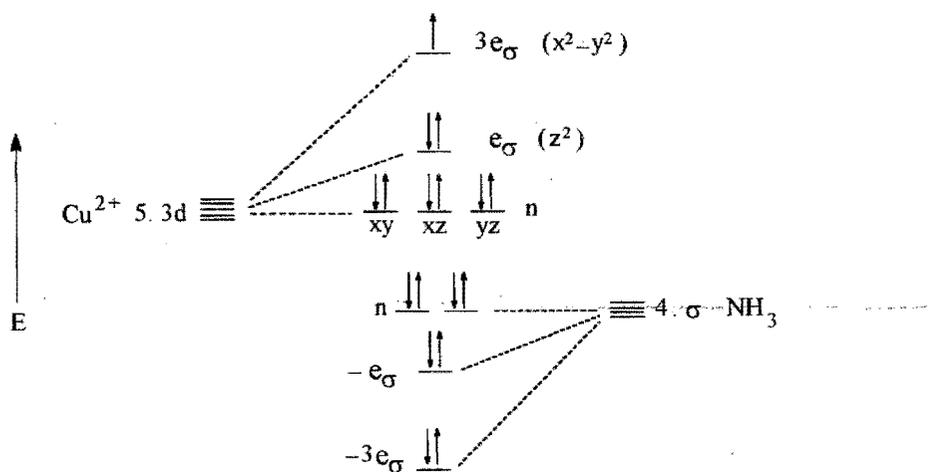


Figura 9. Diagrama de OM para el compuesto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, incluyendo los electrones correspondientes.

Por último se calcula la energía de estabilización, $E_{\sigma,\pi}$, de esta molécula. Para hacerlo se multiplica la energía de cada orbital por el número de electrones en ese orbital y se suman las contribuciones de todos los orbitales. En este caso la energía se debe sólo a la interacción σ , y se calcula con la expresión 26,

$$E_{\sigma,\pi} = \sum_{i=1}^m N_i \epsilon_i$$

En este ejemplo el número de orbitales m es 9 (cinco que provienen del metal y cuatro de los ligantes) de estos 5 son de no enlace y no contribuyen a la $E_{\sigma,\pi}$, por lo que la suma en la ecuación 26 tiene sólo 4 terminos

$$E_{\sigma,\pi} = 2(-3e_{\sigma}) + 2(-e_{\sigma}) + 2(e_{\sigma}) + 1(3e_{\sigma}) = -2(4e_{\sigma}) + 5e_{\sigma} = -3e_{\sigma}$$

Las unidades de $E_{\sigma,\pi}$ serán las mismas que tenga el parámetro e_{σ} .

En la suma anterior cabe hacer notar que la contribución negativa $-2(4e_{\sigma})$, es debida a los electrones en los orbitales que provienen de los ligantes, en este caso 4 orbitales σ , uno por cada ligante, y cada ligante aporta 2 electrones, por lo que se puede decir que la energía de estabilización debida únicamente a la interacción σ es $-2ne_{\sigma}$ donde n es el número de ligantes. En los ejemplos siguientes se observará que se verifica esta regla, y que para los ligantes que tienen dos orbitales π , siempre se cumple que la energía de estabilización debida a la interacción π es $-(2)(2)ne_{\pi} = -4ne_{\pi}$, que se debe a n ligantes cada uno con 2 orbitales π y cada orbital con 2 electrones. También se observará, que los orbitales π^* no contribuyen directamente a la energía de estabilización, sino que producen en los orbitales d una disminución de energía.

En este momento hemos logrado construir un diagrama de OM, se ha dado una explicación cuantitativa del porque los orbitales tienen esos niveles de energía, además no sólo se tienen los niveles de los orbitales d del metal de una manera aislada como se presentan en el modelo de campo de los ligantes o campo cristalino, sino que se tienen

dentro de un esquema de orbitales de la molécula. Se debe hacer notar que el desdoblamiento obtenido para los niveles de los orbitales d no es exactamente el mismo que se presenta en los textos para la geometría de coordinación $PC-4$. Al incluir orbitales π de los ligantes (ver el apéndice) ya se obtiene el desdoblamiento clásico de los orbitales d para una GC $PC-4$.

4.2.3 Ejemplo. GC T-4. MnO_4^{2-} .

Ahora construyamos el diagrama de OM para la molécula del ión manganato MnO_4^{2-} . Esta molécula tiene una geometría de coordinación tetraédrica, el manganeso tiene número de oxidación 6+ es Mn^{VI} por lo que tiene un electrón en los orbitales d, decimos es d^1 , y el oxígeno tiene número de oxidación 2- lo escribimos como O^{2-} , el O^{2-} tiene llenos sus orbitales 2p, $2p^6$, uno de los orbitales p de cada O^{2-} , se orienta a lo largo del eje de enlace por lo que es un orbital tipo σ , los otros dos orbitales p quedan perpendiculares al eje del enlace y son de tipo π . Cada O^{2-} participará en el diagrama de OM con un orbital σ y dos orbitales π . En total, por los 4 O^{2-} se tienen 4 orbitales σ y 8 orbitales π . Los orbitales σ y π del O^{2-} son de menor energía que los orbitales d del Mn^{VI} .

Se puede ver en la tabla 3, que a una geometría tetraédrica le corresponden las posiciones 9, 10, 11 y 12. En la tablas 4 y 5 se encuentran los factores de traslape angular F^2 y P^2 para cada orbital, y para cada posición, con estos datos y las ecuaciones 20 a la 23 se tiene.

Interacción σ

$$d_{z^2} \quad \varepsilon_{\text{dest},\sigma} = \sum_{L_i} [F_i^2 e_{\sigma}] = (0) e_{\sigma} + (0) e_{\sigma} + (0) e_{\sigma} + (0) e_{\sigma} = 0$$

$$d_{x^2-y^2} \quad \varepsilon_{\text{dest},\sigma} = (0) e_{\sigma} + (0) e_{\sigma} + (0) e_{\sigma} + (0) e_{\sigma} = 0$$

Haciendo el cálculo para los orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , resulta que tienen la misma energía.

$$d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, \quad \varepsilon_{\text{dest},\sigma} = e_{\sigma} [1/3 + 1/3 + 1/3 + 1/3] = 4/3 e_{\sigma}$$

Interacción π

$$d_{z^2} \quad \varepsilon_{\text{dest},\pi} = \sum_{L_i} [P_i^2 e_{\pi}] = e_{\pi} [2/3 + 2/3 + 2/3 + 2/3] = 8/3 e_{\pi}$$

$$d_{x^2-y^2} \quad \varepsilon_{\text{dest},\pi} = e_{\pi} [2/3 + 2/3 + 2/3 + 2/3] = 8/3 e_{\pi}$$

$$d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, \quad \varepsilon_{\text{dest},\pi} = e_{\pi} [2/9 + 2/9 + 2/9 + 2/9] = 8/9 e_{\pi}$$

Para mayor claridad, vamos a construir el diagrama en dos pasos, primero con la interacción σ únicamente, figura 10, y después se suma la contribución π para tener el diagrama completo, figura 11.

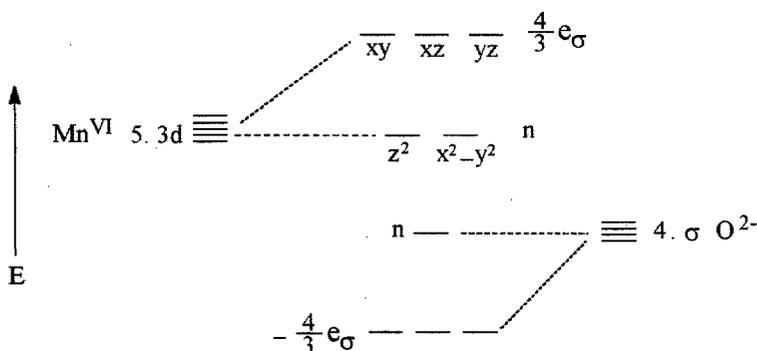


Figura 10. Diagrama de OM del compuesto MnO_4^{2-} , sólo con interacciones σ .

Al diagrama anterior se le agrega la contribución de los orbitales tipo π del O^{2-} los cuales son de menor energía que los orbitales d y mayor que los orbitales σ , Esto produce, como ya se calculó, un aumento de $8/3 e_{\pi}$ en la energía de los orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, que no habían sido afectados por la interacción σ , y un aumento de $8/9 e_{\pi}$ en la energía de los orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , que se suma a los $4/3 e_{\sigma}$ de la energía de la interacción σ . por lo que las energías finales de los orbitales d son:

$$\begin{array}{ll} d_{z^2}, d_{x^2-y^2} & 8/3 e_{\pi} \\ d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} & 4/3 e_{\sigma} + 8/9 e_{\pi} \end{array}$$

De los 8 orbitales π del ligante, 3 son de no enlace, otros 3 se desestabilizan en $-8/9 e_{\pi}$ y 2 más se desestabilizan en $-8/3 e_{\pi}$. El diagrama completo con los electrones se muestra en la figura 11.

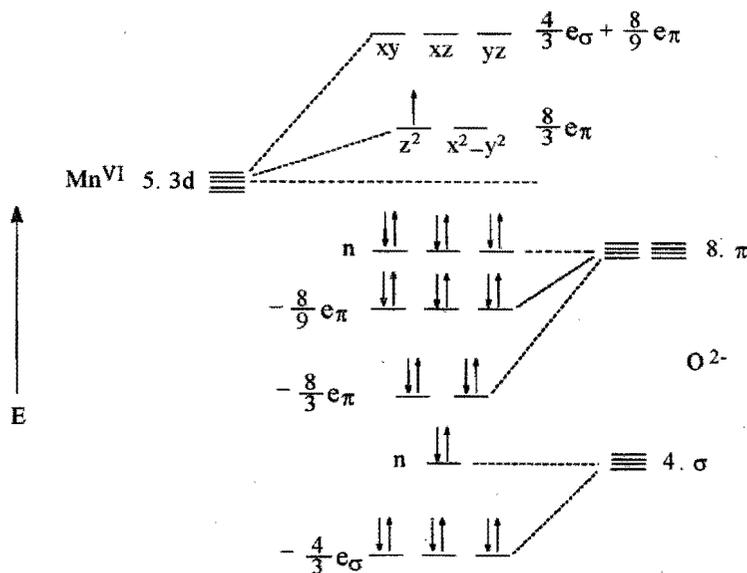


Figura 11. Diagrama de OM del compuesto MnO_4^{2-} con los orbitales σ y π y los electrones indicados.

Los 25 electrones que se han colocado en el diagrama son los siguientes: 8 electrones de los 4 orbitales σ de los ligantes, 16 electrones de los orbitales π de los ligantes, y 1 electrón del Mn^{VI} .

Para verificar el cálculo de las energías se aplican las ecuaciones 24 y 25, en este caso n número de ligantes debe resultar igual a 4.

$$\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_{L_i} F_i^2 \right] = 4/3 + 4/3 + 4/3 = 4 = n$$

$$\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_{L_i} P_i^2 \right] = 8/9 + 8/9 + 8/9 + 8/3 + 8/3 = 8 = 2(4) = 2n$$

Con lo que se comprueba que las energías son correctas.

Para calcular la energía de estabilización total se utiliza la ecuación 26 como en el ejemplo anterior.

$$E_{\sigma,\pi} = \sum_{i=1}^m N_i \epsilon_i$$

$$E_{\sigma,\pi} = 2(-4/3 e_{\sigma}) + 2(-4/3 e_{\sigma}) + 2(-4/3 e_{\sigma}) + 2(-8/3 e_{\pi}) + 2(-8/3 e_{\pi}) + 2(-8/9 e_{\pi}) + 2(-8/9 e_{\pi}) + 2(-8/9 e_{\pi}) + 1(8/3 e_{\pi})$$

$$E_{\sigma,\pi} = -2(4e_{\sigma}) - 96/9e_{\pi} - 48/9e_{\pi} + 8/3 e_{\pi}$$

$$E_{\sigma,\pi} = -2(4e_{\sigma}) - 2(2)(4e_{\pi}) + 8/3 e_{\pi}$$

Podemos ver que se verifica la regla que se mencionó en el ejemplo anterior. La energía de estabilización σ es $-2ne_{\sigma}$ en este caso n es igual a 4 ligantes; la energía de estabilización π es $-(2)(2)ne_{\pi}$, y se debe a los cuatro ligantes ($n=4$) cada uno con 2 orbitales π , y cada orbital con 2 electrones. El termino de $8/3 e_{\pi}$ es la energía de desestabilización debida al electrón en el orbital (d_z^2 o $d_{x^2-y^2}$) de energía $8/3 e_{\pi}$. Finalmente la energía de estabilización es.

$$E_{\sigma,\pi} = -8e_{\sigma} - 40/3 e_{\pi}$$

En este ejemplo hemos visto cuantitativamente como un ligante con orbitales π produce una mayor estabilización que un ligante que tiene solamente orbitales σ .

4.2.4. Ejemplo. GC OC-6. $\text{Cr}(\text{CO})_6$

En este ejemplo se verá el caso de una molécula con orbitales π^* , el $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

La molécula de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ presenta una geometría de coordinación octaédrica, de la tabla 3, las posiciones para esta geometría son de la 1 a la 6. En este compuesto el cromo presenta un número de oxidación cero, Cr^0 , por lo que tiene cinco electrones en sus orbitales d , la molécula de CO es neutra, se coordina al Cr^0 con un par de electrones en un orbital tipo σ localizado en el átomo de carbono, además el CO interacciona con el Cr con dos orbitales moleculares π^* vacíos, el CO también tiene dos orbitales π pero estos no interaccionan con el Cr, ya que son orbitales de enlace entre el C y el O; por lo tanto cada CO participa con un orbital σ y dos orbitales π^* . Los orbitales π^* son de

mayor energía que los orbitales d del Cr. Para el diagrama de OM se consideran por el Cr cinco orbitales d y 5 electrones d; por los seis CO, los seis orbitales σ con 12 electrones y los doce orbitales π^* vacíos. Considerando las posiciones para la geometría de coordinación OC-6 de la tabla 3 y utilizando los factores de traslape angular σ de la tabla 4 con la ecuación 21 se calcula la energía de desestabilización σ para cada orbital d del Cr.

Interacción σ .

$$d_{z^2} \quad \varepsilon_{\text{dest},\sigma} = \sum_L [F_i^2 e_\sigma] = -(1) e_\sigma - e_\sigma [(1/4) + (1/4) + (1/4) + (1/4)] - (1) e_\sigma$$

$$\varepsilon_{\text{dest},\sigma} = -3 e_\sigma$$

$$d_{x^2-y^2} \quad \varepsilon_{\text{dest},\sigma} = -(0) e_\sigma - e_\sigma [(3/4) + (3/4) + (3/4) + (3/4)] - (0) e_\sigma = -3 e_\sigma$$

$$d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, \quad \varepsilon_{\text{dest},\sigma} = 0$$

Para la interacción π , con los factores de traslape angular de la tabla 5 y la ecuación 22 se calcula la energía, en este caso de estabilización, para cada orbital d del Cr.

Interacción π

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \quad \varepsilon_{\text{est},\pi} = \sum_L [P_i^2 e_\pi] = 0$$

$$d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, \quad \varepsilon_{\text{est},\pi} = e_\pi + e_\pi + e_\pi + e_\pi = 4 e_\pi$$

El desplazamiento total de cada orbital será como en el caso anterior la suma de la contribución σ más la contribución π^* . Con estos valores de

ϵ obtenidos se construye el diagrama de OM, figura 12. En el diagrama se indica el parámetro Δ o $10 Dq$ de la teoría del campo cristalino.

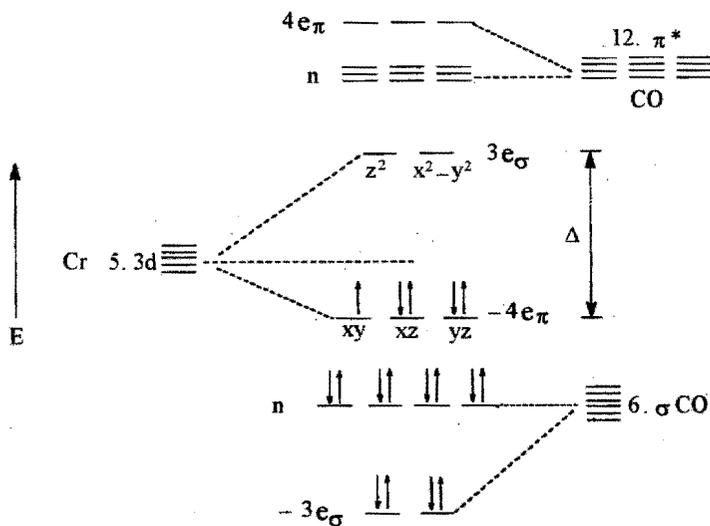


Figura 12. Diagrama de OM del compuesto $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Verificando el cálculo de las energías con las ecuaciones 24 y 25 se debe obtener $n = 6$.

$$\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_L F_i^2 \right] = 3 + 3 = 6 = n$$

$$\sum_{\text{orbs}} \left[\sum_L P_i^2 \right] = 4 + 4 + 4 = 12 = 2(6) = 2n$$

Lo que indica que las energías son correctas.

Con la ecuación 26 se calcula la energía de estabilización.

$$E_{\sigma,\pi} = 2(-3 e_{\sigma}) + 2(-3 e_{\sigma}) + 1(-4 e_{\pi}) + 2(-4 e_{\pi}) + 2(-4 e_{\pi})$$

$$E_{\sigma,\pi} = -2(6 e_{\sigma}) - 17 e_{\pi}$$

En la expresión anterior se verifica que la energía de estabilización σ es $-2ne_{\sigma}$, en este ejemplo $n = 6$, y al no haber electrones en los orbitales π^* del ligante no hay una contribución directa $-(2)(2)ne_{\pi}$ (como en el caso de orbitales π). Sin embargo, los orbitales π^* estabilizan los orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , y la contribución por la ocupación electrónica de estos es $-17 e_{\pi}$. La energía de estabilización total es.

$$E_{\sigma,\pi} = -12 e_{\sigma} - 17 e_{\pi}$$

La construcción de diagramas de OM y el cálculo de energía de estabilización $E_{\sigma,\pi}$ se aplicara en el próximo capítulo para tratar el tema de geometrías de coordinación.

V. Geometrías de coordinación.

5.1 ENERGÍA DE ESTABILIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES d.

5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En el capítulo anterior vimos cómo se construyen diagramas de OM y cómo calcula la energía de estabilización. Se encontró que la contribución de los orbitales σ de los ligantes siempre es $-2ne_{\sigma}$, la de los orbitales π es $-4ne_{\pi}$, y que los orbitales π^* al encontrarse sin electrones, no contribuyen con un término explícito a la energía total de estabilización, sin embargo, producen una disminución de la energía de los orbitales d del metal.

Por lo tanto, lo que determina la energía de estabilización total, $E_{\sigma,\pi}$, para una GC específica, es el número de electrones en los orbitales d, n_d , y los parámetros e_{σ} y e_{π} (esto no es nada nuevo, sin embargo, se hace evidente).

En este capítulo utilizaremos los conceptos del MOSA desarrollados en los capítulos anteriores, para establecer las preferencias estructurales (preferencia por alguna GC) de los complejos de coordinación, tomando como criterio únicamente la energía de estabilización $E_{\sigma,\pi}$.

Para las GC listadas en la tabla 3, primero construiremos el diagrama de OM, después encontraremos una expresión (fórmula) de $E_{\sigma,\pi}$, en función del número de electrones d, n_d , y finalmente analizaremos los resultados obtenidos.

5.1 ENERGÍA DE ESTABILIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES d.

Para ejemplificar el procedimiento mediante el cual se llega a la expresión de $E_{\sigma,\pi}$ en función del número de electrones d para una

geometría de coordinación específica, utilizaremos una GC $T-4$, ML_4 , y encontraremos $E_{\sigma,\pi}$ para ligantes con interacciones σ , σ,π y σ,π^* . Para el caso de ligantes σ la expresión de $E_{\sigma,\pi}$ es la misma que para ligantes σ , π únicamente con $e_\pi = 0$. El diagrama de OM para un ligante con orbitales σ y π , se calculó en el capítulo anteriorse, y se muestra en la figura 11 (y también en el apéndice). La expresión general de $E_{\sigma,\pi}$ para una GC $T-4$ con ligantes σ,π es.

$$E_{\sigma,\pi} = (n_{z^2,x^2-y^2})(8/3)e_\pi + (n_{xz,yz,xy})(4/3 e_\sigma + 8/9 e_\pi) - 8e_\sigma - 16e_\pi$$

$$E_{\sigma,\pi} = (4/3 n_{xz,yz,xy} - 8) e_\sigma + (8/3n_{z^2,x^2-y^2} + 8/9 n_{xz,yz,xy} - 16)e_\pi \quad (27)$$

$n_{xz,yz,xy}$. Es el número de electrones en los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} .

n_{z^2,x^2-y^2} . Es el número de electrones en los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$.

Si se hace $e_\pi = 0$ en la expresión 27, se tiene la expresión de $E_{\sigma,\pi}$ para ligantes únicamente con orbitales σ , figura 10.

$$E_{\sigma,\pi} = (4/3 n_{xz,yz,xy} - 8) e_\sigma \quad (28)$$

Para un ligante con orbitales σ y π^* , el diagrama de OM es el mostrado en la figura 13.

La expresión de $E_{\sigma,\pi}$ para ligantes σ , π^* es.

$$E_{\sigma,\pi} = - (n_{z^2,x^2-y^2})(8/3)e_\pi + (n_{xz,yz,xy})(4/3 e_\sigma - 8/9 e_\pi) - 8e_\sigma$$

$$E_{\sigma,\pi} = (4/3 n_{xz,yz,xy} - 8) e_\sigma - (8/3n_{z^2,x^2-y^2} + 8/9 n_{xz,yz,xy}) e_\pi \quad (29)$$

Con las ecuaciones 27, 28 y 29 se calcularan las $E_{\sigma,\pi}$ para ligantes σ , σ,π y σ,π^* respectivamente.

En la literatura^{14,30} se pueden encontrar valores de e_σ y e_π para algunos ligantes. Los calculos que se haran son en general para cualquier

ligante por ello y para facilitar el cálculo de las $E_{\sigma,\pi}$, se tomara $e_{\sigma} = 1$ y $e_{\pi} = 0.5$ y nos olvidaremos de las unidades de la energía.

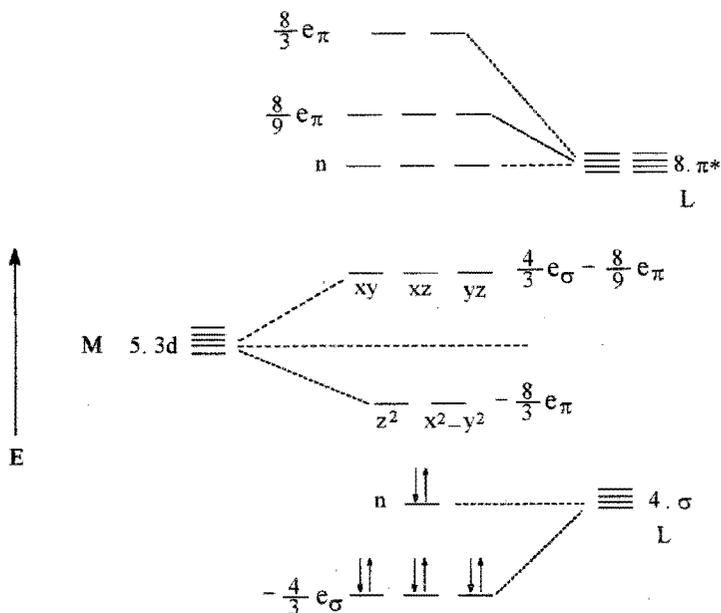


Figura 13. Diagrama de OM para una GC T-4 únicamente indicando los electrones de los ligantes

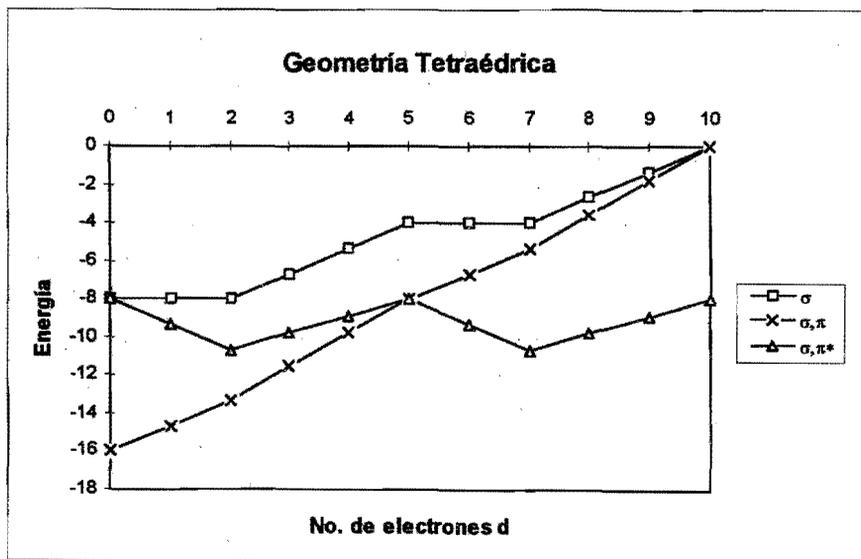
En las ecuaciones 27, 28 y 29 se dan valores a n_{di} , de 0 a 10 y se calculan las $E_{\sigma,\pi}$ que se muestran en la tabla 6, con estos valores se hace la gráfica de la figura 14.

Haciendo lo mismo para las GC de la tabla 3, se pueden obtener los diagramas de energía y las gráficas correspondientes, las cuales se presentan en el apéndice.

Tabla 6. Valores de $E_{\sigma,\pi}$ en función del número. de electrones d, para la GC T-4.

| Electrones en d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} | Electrones en $d_z^2, d_x^2-y^2$ | Electrones d | $E_{\sigma,\pi}$ σ | $E_{\sigma,\pi}$ σ, π | $E_{\sigma,\pi}$ σ, π^* |
|--|----------------------------------|--------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | -8.00 | -16.00 | -8.00 |
| 0 | 1 | 1 | -8.00 | -14.67 | -9.33 |
| 0 | 2 | 2 | -8.00 | -13.33 | -10.67 |
| 1 | 2 | 3 | -6.67 | -11.56 | -9.78 |
| 2 | 2 | 4 | -5.33 | -9.78 | -8.89 |
| 3 | 2 | 5 | -4.00 | -8.00 | -8.00 |
| 3 | 3 | 6 | -4.00 | -6.67 | -9.33 |
| 3 | 4 | 7 | -4.00 | -5.33 | -10.67 |
| 4 | 4 | 8 | -2.67 | -3.56 | -9.78 |
| 5 | 4 | 9 | -1.33 | -1.78 | -8.89 |
| 6 | 4 | 10 | 0.00 | 0.00 | -8.00 |

Figura 14. Gráfica de $E_{\sigma,\pi}$ en función del número de electrones d GC T-4.



5.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

A continuación se analizan los resultados presentados en los diagramas, tablas y graficas mostrados en el apéndice. Los valores de todas las tablas del apéndice se ordenan y resumen al final de este capítulo en las tablas 8, 9 y 10, en ellas cada columna corresponde a un número de electrones d, en el costado izquierdo de cada columna se encuentra el símbolo poliédrico y frente a éste el valor de la energía. Todas las graficas del apéndice se resumen en el las tres gráficas de las figuras 18, 19 y 20.

Los ligantes del tipo σ, π^* producen una mayor separación de las energías de los orbitales d que los ligantes del tipo σ, π , esto se muestra en la tabla 7, y se puede observar en los diagramas de OM mostrados en el apéndice. Además se aprecia que las mayores diferencias de energía suceden para las GC *PC-4*, *PIC-5* y *OC-6* las cuales concuerdan con las GC de compuestos que presentan espín bajo (campo alto) según el modelo de campo cristalino. Por lo que el llenado de los diagramas de OM de estas GC se hizo tomando en cuenta que la energía de apareamiento sería menor que la diferencia de energía entre los orbitales indicados en la tabla 7.

Tabla 7. Valores de $\Delta\varepsilon_{\sigma, \pi}$ para varias GC.

| GC | $\Delta\varepsilon_{\sigma, \pi}$ Ligantes σ, π | $\Delta\varepsilon_{\sigma, \pi^*}$ Ligantes σ, π^* | Orbitales d entre los que se toma la $\Delta\varepsilon_{\sigma, \pi}$ |
|-------|---|---|--|
| L-2 | $2e_{\sigma} - 2e_{\pi}$ | $2e_{\sigma} + 2e_{\pi}$ | xz, yz — z^2 |
| PT-3 | $9/8e_{\sigma}$ | $9/8e_{\sigma}$ | xz, yz — xy, $x^2 - y^2$ |
| PC-4 | $3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$ | $3e_{\sigma} + 4e_{\pi}$ | xy — $x^2 - y^2$ |
| T-4 | $4/3e_{\sigma} - 9/16e_{\pi}$ | $4/3e_{\sigma} + 9/16e_{\pi}$ | $z^2, x^2 - y^2$ — xy, xz, yz |
| PIC-5 | $3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$ | $3e_{\sigma} + 4e_{\pi}$ | xy — $x^2 - y^2$ |
| BPT-5 | $11/4e_{\sigma} - 7/2e_{\pi}$ | $11/4e_{\sigma} + 7/2e_{\pi}$ | xz, yz — xy, $x^2 - y^2$ |
| OC-6 | $3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$ | $3e_{\sigma} + 4e_{\pi}$ | xy, xz, yz — $z^2, x^2 - y^2$ |

De las gráficas de energía contra el número de electrones d , se observa que para un mismo tipo de ligante, la $E_{\sigma,\pi}$ de todas las geometrías sigue cualitativamente el mismo comportamiento.

En general, para todas las GC (excepto la *PT-3*) con un número de electrones d bajo, 1, 2 y 3 (hasta 4 en *T-4*) son más estables con ligantes σ,π , y con un número de electrones mayor, de 4 y hasta 10, son más estables con ligantes σ,π^* . En otras palabras, en general los ligantes σ,π estabilizan mejor metales con configuraciones d^1 , d^2 , d^3 y hasta d^4 , mientras que los ligantes σ,π^* estabilizan mejor metales con configuraciones d^5 a d^{10} .

Las $E_{\sigma,\pi}$ para ligantes únicamente σ , en todos los casos son menores que para ligantes σ,π y σ,π^* , es decir los ligantes σ estabilizan poco.

Veamos los casos en que para un NC pueden existir dos GC.

Con el $NC = 4$ pueden presentarse las GC *PC-4* y *T-4*, si graficamos juntas las $E_{\sigma,\pi}$ para cada tipo de ligante de estas dos GC, se tienen las gráficas de las figuras 15, 16 y 17, en ellas se puede apreciar lo siguiente:

- Para ligantes σ .

Las configuraciones para las que la GC *PC-4* es más estable que *T-4* son: d^3 , d^4 , d^8 , y d^9 ,

las configuraciones en que $E_{\sigma,\pi}$ de ambas GC es igual son:

d^0 , d^1 , d^2 , d^5 , d^6 , d^7 y d^{10}

Para ninguna configuración la GC *T-4* es más estable que la *PC-4*.

- Para Ligantes σ,π .

Las configuraciones para las que la GC *PC-4* es más estable que *T-4* son: d^1 , d^2 , d^3 , d^4 , d^6 , d^7 , d^8 , y d^9 ,

las configuraciones en que $E_{\sigma,\pi}$ de ambas GC es igual son:

d^0 , d^5 , y d^{10}

Aunque las diferencias en energía entre las GC *T-4* y *PC-4* son pequeñas, nuevamente para ninguna configuración la GC *T-4* es más estable que la *PC-4*.

- Para ligantes σ,π^* .

Las configuraciones para las que la GC *PC-4* es más estable que *T-4* son: de d^1 a d^9 .

las configuraciones en que $E_{\sigma,\pi}$ de ambas GC es igual son:

d^0 , y d^{10}

Igual que en los dos casos anteriores, para ninguna configuración la GC *T-4* es más estable que la *PC-4*.

Figura 15. $E_{\sigma,\pi}$ para GC *PC-4* y *T-4* con ligantes σ .

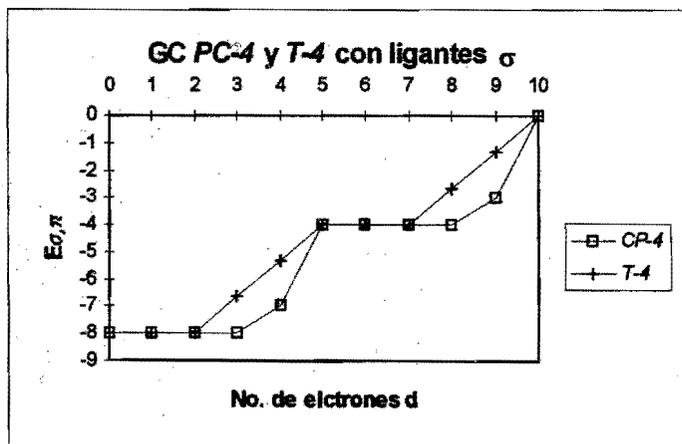


Figura 16. $E_{\sigma,\pi}$ para GC PC-4 y T-4 con ligantes σ, π .

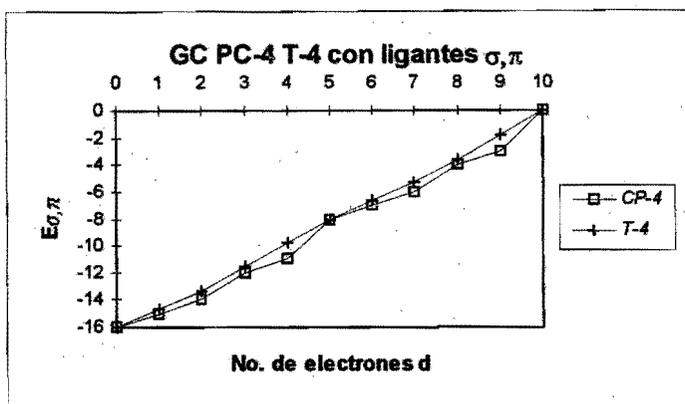
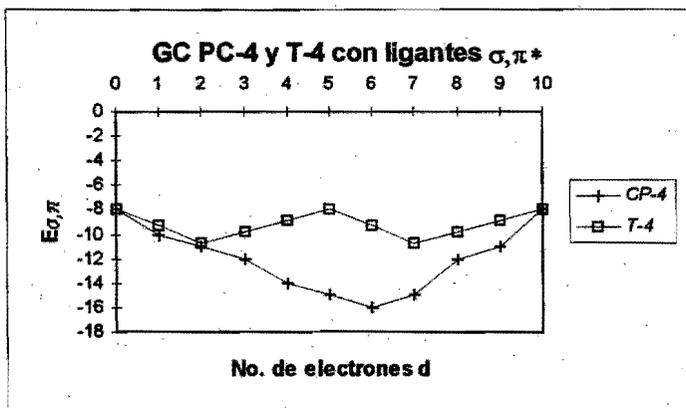


Figura 17. $E_{\sigma,\pi}$ para GC PC-4 y T-4 con ligantes σ, π^* .



De lo anterior se puede decir que: para el $NC = 4$ la GC que es favorecida por la energía de estabilización es la PC-4 y que la GC T-4 se favorecería únicamente por factores estéricos (lo que ya era muy conocido).

Para el $NC = 5$ se pueden presentar dos GC, la *PIC-5* y la *BPT-5* haciendo el análisis como en el caso anterior se que la GC *PIC-5* está favorecida por los tres tipos de ligantes, por las mismas configuraciones que la GC *PC-4*, la GC *BPT-5* se favorecería únicamente por factores estéricos.

De igual forma se pueden analizar otras GC. Si se quieren comparar todas las GC se grafican juntas todas las $E_{\sigma,\pi}$ para cada tipo de ligante como se encuentra en las figuras 18,19 y 20. De esta manera toda la información se encuentra concentrada en tres gráficas. En las tablas 8 9 y 10 se ordenan las $E_{\sigma,\pi}$ para cada tipo de ligante de acuerdo al número de electrones d.

Figura 18. $E_{\sigma,\pi}$ para varias GC con ligantes σ .

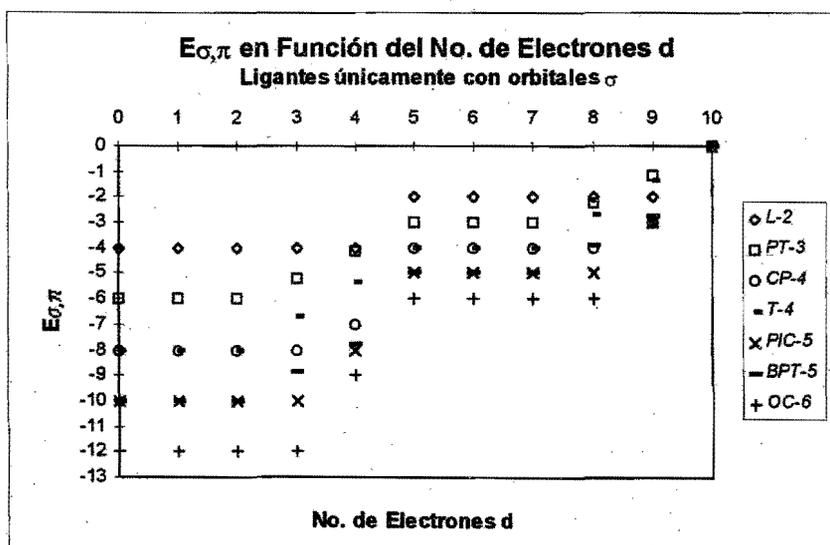


Figura 19. $E_{\sigma,\pi}$ para varias GC con ligantes σ, π .

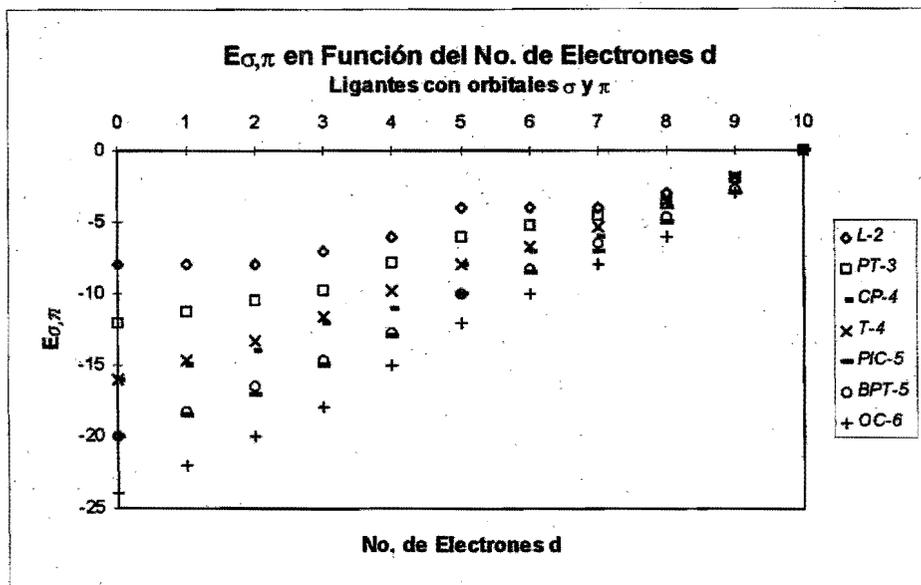


Figura 20. $E_{\sigma,\pi}$ para varias GC con ligantes σ, π^* .

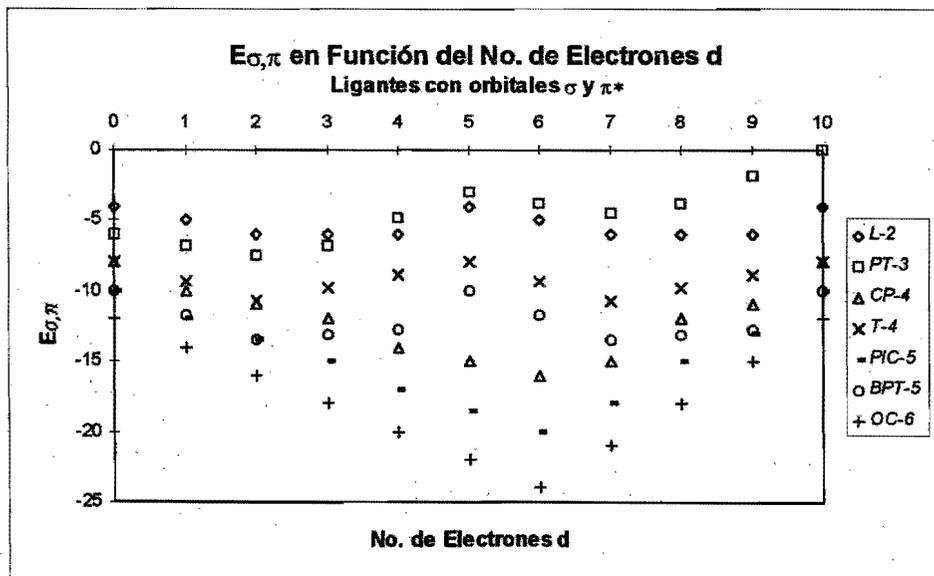


Tabla 8.GC ordenadas de acuerdo a su $E_{\sigma,\pi}$ por número de electrones en orbitales d. Para ligantes σ .

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|------------|-------------|-----------|
| L-2 -4 | L-2 -4 | L-2 -4 | L-2 -4 | L-2 -4 | L-2 -2 | L-2 -2 | L-2 -2 | L-2 -2 | PT-3 -1.13 | L-2 0.0 |
| PT-3 -6 | PT-3 -6 | PT-3 -6 | PT-3 -5.25 | PT-3 -4.13 | PT-3 -3 | PT-3 -3 | PT-3 -3 | PT-3 -2.25 | T-4 -1.33 | PT-3 0.0 |
| PC-4 -8 | PC-4 -8 | PC-4 -8 | T-4 -6.67 | T-4 -5.33 | T-4 -4 | PC-4 -4 | PC-4 -4 | T-4 -2.67 | L-2 -2 | PC-4 0.0 |
| T-4 -8 | T-4 -8 | T-4 -8 | PC-4 -8 | PC-4 -7 | PC-4 -4 | T-4 -4 | T-4 -4 | BPT-5 -3.8 | BPT-5 -2.75 | T-4 0.0 |
| PIC-5 -10 | PIC-5 -10 | PIC-5 -10 | BPT-5 -8.88 | BPT-5 -7.75 | BPT-5 -5 | PIC-5 -5 | PIC-5 -5 | PC-4 -4 | PC-4 -3 | PIC-5 0.0 |
| BPT-5 -10 | BPT-5 -10 | BPT-5 -10 | PIC-5 -10 | PIC-5 -8 | PIC-5 -5 | BPT-5 -5 | BPT-5 -5 | PIC-5 -5 | PIC-5 -3 | BPT-5 0.0 |
| OC-6 -12 | OC-6 -12 | OC-6 -12 | OC-6 -12 | OC-6 -9 | OC-6 -6 | OC-6 -6 | OC-6 -6 | OC-6 -6 | OC-6 -3 | OC-6 0.0 |

Tabla 9.GC ordenadas de acuerdo a su $E_{\sigma,\pi}$ por número de electrones en orbitales d. Para ligantes σ,π .

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| L-2 -8 | L-2 -8 | L-2 -8 | L-2 -7 | L-2 -6 | L-2 -4 | L-2 -4 | L-2 -4 | L-2 -3 | T-4 -1.8 | L-2 0.0 |
| PT-3 -12 | PT-3 -11.2 | PT-3 -10.5 | PT-3 -9.7 | PT-3 -7.9 | PT-3 -6 | PT-3 -5.2 | PT-3 -4.5 | T-4 -3.6 | PT-3 -1.9 | PT-3 0.0 |
| PC-4 -16 | T-4 -14.7 | T-4 -13.3 | T-4 -11.5 | T-4 -9.8 | T-4 -8 | T-4 -6.7 | T-4 -5.3 | PT-3 -3.7 | L-2 -2 | PC-4 0.0 |
| T-4 -16 | PC-4 -15 | PC-4 -14 | PC-4 -12 | PC-4 -11 | PC-4 -8 | PC-4 -7 | PC-4 -6 | PC-4 -4 | BPT-5 -2.7 | T-4 0.0 |
| PIC-5 -20 | BPT-5 -18.2 | BPT-5 -16.5 | BPT-5 -14.6 | BPT-5 -12.7 | BPT-5 -10 | BPT-5 -8.2 | BPT-5 -6.5 | BPT-5 -4.6 | PC-4 -3 | PIC-5 0.0 |
| BPT-5 -20 | PIC-5 -18.5 | PIC-5 -17 | PIC-5 -15 | PIC-5 -13 | PIC-5 -10 | PIC-5 -8.5 | PIC-5 -7 | PIC-5 -5 | PIC-5 -3 | BPT-5 0.0 |
| OC-6 -24 | OC-6 -22 | OC-6 -20 | OC-6 -20 | OC-6 -15 | OC-6 -12 | OC-6 -10 | OC-6 -8 | OC-6 -6 | OC-6 -3 | OC-6 0.0 |

Tabla 10.GC ordenadas de acuerdo a su $E_{\sigma,\pi}$ por número de electrones en orbitales d. Para ligantes σ,π^* .

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| L-2 -4 | L-2 -5 | L-2 -6 | L-2 -6 | PT-3 -4.9 | PT-3 -3 | PT-3 -3.7 | PT-3 -4.5 | PT-3 -3.7 | PT-3 -1.9 | PT-3 0 |
| PT-3 -6 | PT-3 -6.7 | PT-3 -7.5 | PT-3 -6.7 | L-2 -6 | L-2 -4 | L-2 -5 | L-2 -6 | L-2 -6 | L-2 -6 | L-2 -4 |
| PC-4 -8 | T-4 -9.3 | T-4 -10.7 | T-4 -9.8 | T-4 -8.9 | T-4 -8 | T-4 -9.3 | T-4 -10.7 | T-4 -9.8 | T-4 -8.9 | PC-4 -8 |
| T-4 -8 | PC-4 -10 | PC-4 -11 | PC-4 -12 | BPT-5 -12.8 | BPT-5 -10 | BPT-5 -11.7 | BPT-5 -13.5 | PC-4 -12 | PC-4 -11 | T-4 -8 |
| PIC-5 -10 | BPT-5 -11.7 | BPT-5 -13.5 | BPT-5 -13.1 | PC-4 -14 | PC-4 -15 | PC-4 -16 | PC-4 -15 | BPT-5 -13.1 | BPT-5 -12.7 | PIC-5 -10 |
| BPT-5 -10 | PIC-5 -12 | PIC-5 -13.5 | PIC-5 -15 | PIC-5 -17 | PIC-5 -18.5 | PIC-5 -20 | PIC-5 -18 | PIC-5 -15 | PIC-5 -13 | BPT-5 -10 |
| OC-6 -12 | OC-6 -14 | OC-6 -16 | OC-6 -18 | OC-6 -20 | OC-6 -22 | OC-6 -24 | OC-6 -21 | OC-6 -18 | OC-6 -15 | OC-6 -12 |

VI. Conclusiones.

CONCLUSIONES

- El Modelo de sobreposición angular da una explicación para la construcción de diagramas de energía de orbitales moleculares para las moléculas de compuestos de coordinación.
- Al incluir de manera explícita los orbitales σ , π y π^* , de los ligantes, ayuda a entender la interacción metal-ligante.
- De los cálculos realizados con el MOSA se puede explicar la magnitud del desdoblamiento de los orbitales d, y en especial los desdoblamientos de campo fuerte y campo débil de las geometrías de coordinación plana cuadrada, pirámide cuadrada y octaédrica, lo que explica el orden de los ligantes en la serie espectroquímica.
- Hace evidente algunas aseveraciones sobre las geometrías de coordinación, en especial para los NC 4 y 5.
- En la forma en la que fue presentado aquí, el modelo de sobreposición angular no puede dar información sobre aspectos particulares y más refinados del enlace metal-ligante.

VII. Bibliografía

- 1-Werner A., *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3,267.
- 2-Jean-Marie Lenh, *Agew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27,90.
- 3-Cotton F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, 3^{ra} ed.; John Wiley N.Y. **1990**. (a) Secciones 7.1y 8.7. (b) Sección 8.4.
- 4-Lowe J. P., *Quantum Chemistry*, 2^a ed. Academic Press, Inc.,**1993**, Cap. 14.
- 5-Richardson D. E., *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, 372.
- 6-Schäffer C. E., *Pure Applied. Chem.*, **1970**, 24, 361.
- 7-Yamatera H., *Naturwissensschaften*, **1957**, 44, 375.
- 8-Yamatera H.,*Bull. Chem. Soc. Japan*, **1958**, 31, 95.
- 9-McClure D. S., Proc. VI ICC. *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, p 498. De. S. Kirschner Macmillan N. Y. **1961**.
- 10-Jørgensen C. K., et. al., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39,1422.
- 11-Schäffer C. E., Jorgensen C. K., *Molec. Phys.*, **1965**, 9, 401.
- 12-Larsen E., La Mar Gerd N., *J. Chem. Educ.*, **1974**, 51, 633.
- 13-Burdett J. K., *Adv. Inor. Chem. Radiochem*, **1978**,21,113.
- 14-Burdett, J. K., *Molecular Shapes*; John Wiley, NY. **1980**. (a) pp. 31. (b) pp. 38, 170.

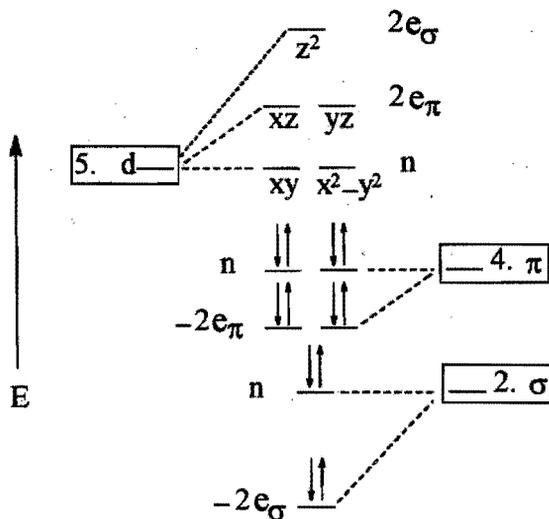
- 15-Burdett J. K., *Inor. Chem.*, **1975**,14,375.
- 16-Huheey J. E. *Inorganic Chemistry*, 3^{ra} ed., Harper and Row N.Y. **1983**.
- 17-Cotton F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4^a ed. John Wiley N.Y. **1980**.
- 18-Purcell K., Kotz J. *Inorganic Chemistry*, Saunders N.Y. **1977**.
- 19-Torrens M. H., *Cuadernos de Posgrado*, UNAM Fac de Química, México D. F., **1992**, 33, 97.
- 20-Moore E. A., *J. Chem. Educ.*, **1990**, 67, 657.
- 21-Liangshiu Lee, *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71,644.
- 22-Wilkinson G., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1 Cap. 6 Secc. 6.2.3, Figgis B. N., Pergamo Press **1987**.
- 23-Von Zelewsky A., *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley N.Y. **1996**.
- 24-Shriver D. F., Atkins P. W. , Langford C. H., *Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, N.Y. **1990**.
- 25-Muetterties E. L., Guggenberger L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**,96,1748-1756.
- 26-Leigh, G. J., *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell, Oxford, **1990**.
- 27- Muller U., *Inorganic Structural Chemistry*, 2^a ed., John Wiley N.Y. **1992**.
- 28-Lima-de Faria, Hellner E., *Acta. Crystallogr.* **1990**, A46, 1.
- 29-Hargittai M., Hargittai I., *The molecular Geometries of Coordination Compounds in the Vapor Phase*. pp 12, Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- 30-Jørgen G., et. al., *Inor. Chem.*, **1976**,15,1399.

VIII. Apéndice.

En este apéndice se presentan los resultados de los cálculos realizados con el MOSA para las geometrías de coordinación *L-2*, *PT-3*, *PC-4*, *T-4*, *PIC-5*, *BPT-5* y *OC-6*. Para cada geometría de coordinación los resultados consisten en:

- El diagrama de OM para ligantes σ, π y σ, π^* . El diagrama de OM para ligantes σ se obtiene a partir del diagrama para ligantes σ, π eliminando los orbitales π de los ligantes y haciendo $e_{\pi}=0$.
- Las expresiones para $E_{\sigma, \pi}$ en función del número de electrones en los orbitales d para ligantes σ, π y σ, π^* , para el caso de ligantes σ la expresión de $E_{\sigma, \pi}$ se obtiene a partir de la expresión para ligantes σ, π haciendo $e_{\pi}=0$.
- Las tablas en las que se indica el llenado de los orbitales d en los diagramas de OM, y los valores de $E_{\sigma, \pi}$ para las configuraciones electrónicas correspondientes. Para ligantes del tipo σ, π^* las geometrías de coordinación *PC-4*, *PIC-5* y *OC-6* los orbitales d presentan los mayores desdoblamientos de energía, por lo que en estos casos el llenado de los orbitales se hizo considerando que la energía de apareamiento es menor que la diferencia de energía al siguiente orbital. Para todos los demás casos se consideró que la energía de apareamiento es mayor que la diferencia de energía al siguiente orbital.
- Una gráfica de $E_{\sigma, \pi}$ contra el número de electrones d para los tres tipos de ligantes considerados.

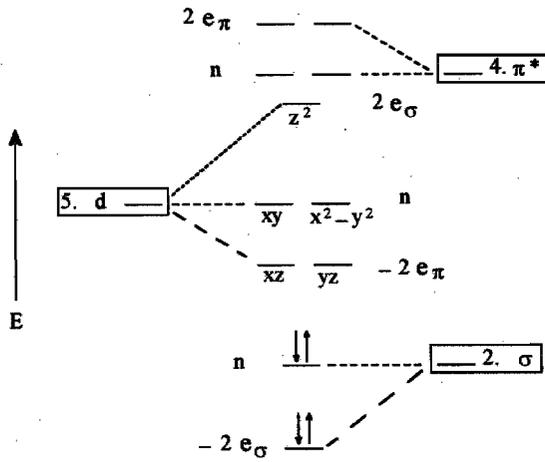
GC L-2
Diagrama de OM. Ligantes σ, π



$$E_{\sigma,\pi} = (2n_{z^2} - 4)e_\sigma + (2n_{xy,yz} - 8)e_\pi$$

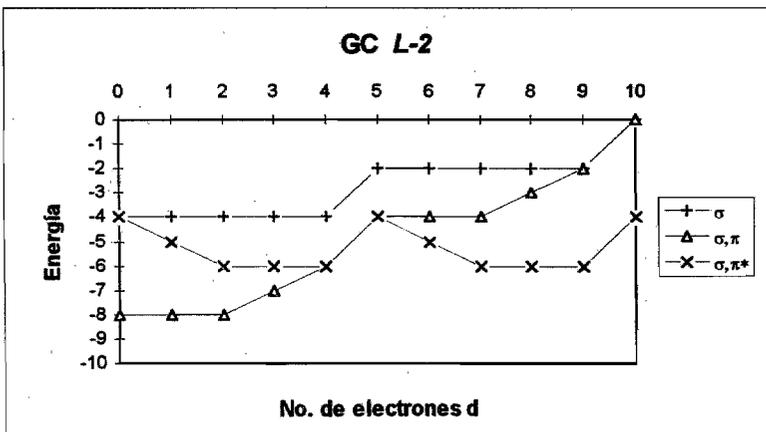
| No. de elec. X^2-Y^2, XY | No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. Z^2 | No. de elec. d | $E_{\sigma,\pi}$ σ | $E_{\sigma,\pi}$ σ, π |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | -4.00 | -8.00 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | -4.00 | -8.00 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | -4.00 | -8.00 |
| 2 | 1 | 0 | 3 | -4.00 | -7.00 |
| 2 | 2 | 0 | 4 | -4.00 | -6.00 |
| 2 | 2 | 1 | 5 | -2.00 | -4.00 |
| 3 | 2 | 1 | 6 | -2.00 | -4.00 |
| 4 | 2 | 1 | 7 | -2.00 | -4.00 |
| 4 | 3 | 1 | 8 | -2.00 | -3.00 |
| 4 | 4 | 1 | 9 | -2.00 | -2.00 |
| 4 | 4 | 2 | 10 | 0.00 | 0.00 |

GC L-2
Diagrama de OM. Ligantes σ, π^*



$$E_{\sigma,\pi} = (2n_{z^2} - 4)e_{\sigma} + (2n_{xy,yz})e_{\pi}$$

| No. de elec. X^2-Y^2, XY | No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. Z^2 | No. de elec. d | $E_{\sigma,\pi}$ |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | -4.00 |
| 0 | 1 | 0 | 1 | -5.00 |
| 0 | 2 | 0 | 2 | -6.00 |
| 1 | 2 | 0 | 3 | -6.00 |
| 2 | 2 | 0 | 4 | -6.00 |
| 2 | 2 | 1 | 5 | -4.00 |
| 2 | 3 | 1 | 6 | -5.00 |
| 2 | 4 | 1 | 7 | -6.00 |
| 3 | 4 | 1 | 8 | -6.00 |
| 4 | 4 | 1 | 9 | -6.00 |
| 4 | 4 | 2 | 10 | -4.00 |



GC PT-3

Diagrama de OM. Ligante σ, π

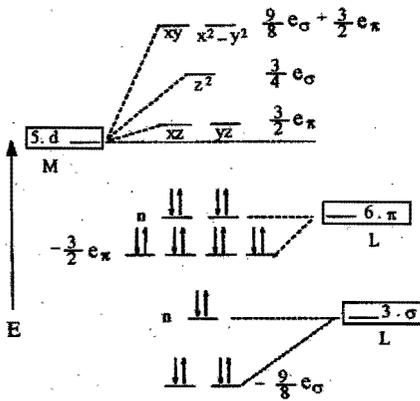
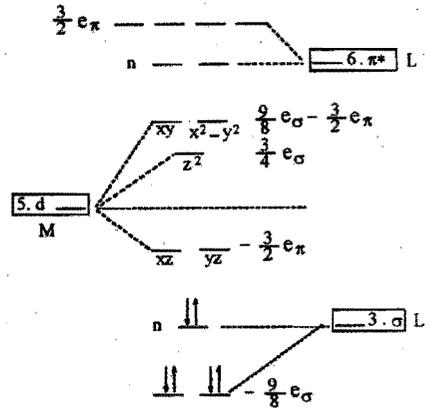


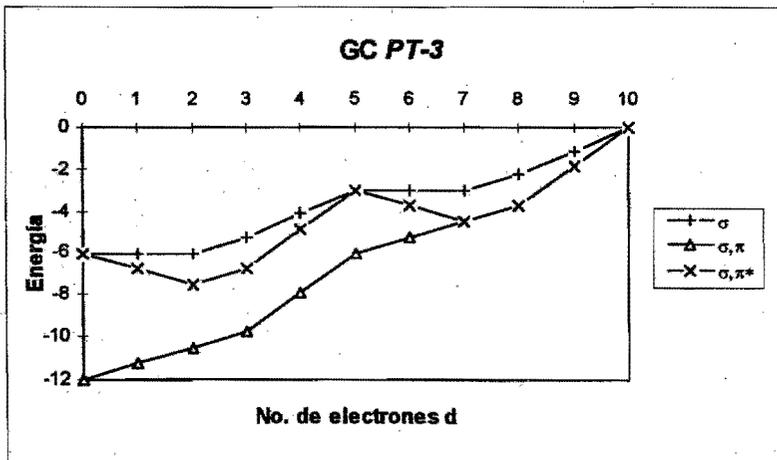
Diagrama de OM. Ligante σ, π^*



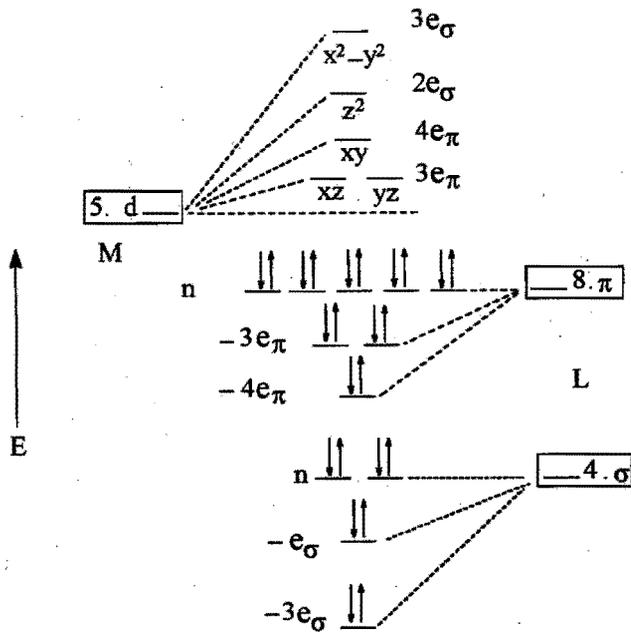
$$E_{\sigma, \pi} = (3/4n_z + 9/8n_{xy,yz} - 6)e_{\sigma} + (3/2n_{xy,yz} + n_{xy,x^2-y^2} - 12)e_{\pi}$$

$$E_{\sigma, \pi^*} = (3/4n_z + 9/8n_{xy,yz} - 6)e_{\sigma} - (3/2n_{xy,yz} + n_{xy,x^2-y^2})e_{\pi}$$

| No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. Z ² | No. de elec. X ² -Y ² , XY | No. de elec. d | E σ | E σ, π | E σ, π^* |
|---------------------|-----------------------------|--|----------------|------------|-----------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | -6.00 | -12.00 | -6.00 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | -6.00 | -11.25 | -6.75 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | -6.00 | -10.50 | -7.50 |
| 2 | 1 | 0 | 3 | -5.25 | -9.75 | -6.75 |
| 2 | 1 | 1 | 4 | -4.13 | -7.88 | -4.88 |
| 2 | 1 | 2 | 5 | -3.00 | -6.00 | -3.00 |
| 3 | 1 | 2 | 6 | -3.00 | -5.25 | -3.75 |
| 4 | 1 | 2 | 7 | -3.00 | -4.50 | -4.50 |
| 4 | 2 | 2 | 8 | -2.25 | -3.75 | -3.75 |
| 4 | 2 | 3 | 9 | -1.13 | -1.88 | -1.88 |
| 4 | 2 | 4 | 10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |



GC PC-4
Diagrama de OM. Ligante σ, π

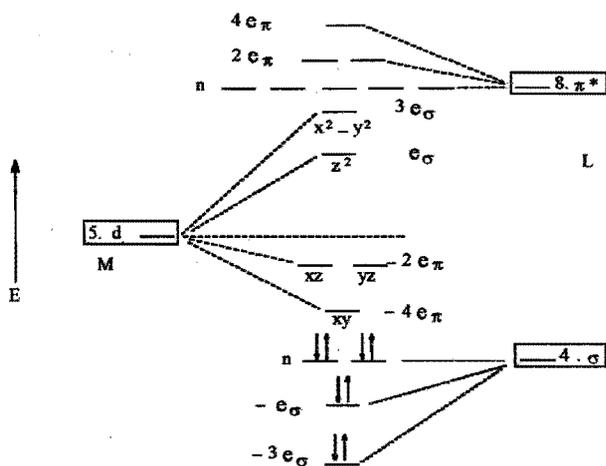


$$E_{\sigma,\pi} = (n_z^2 + 3n_{x^2-y^2} - 8)e_{\sigma} + (2n_{xz,yz} + 4n_{xy} - 16)e_{\pi}$$

| No. de elec. X^2-Y^2 | No. de elec. Z^2 | No. de elec. XY | No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. d | $E_{\sigma,\pi}$ σ | $E_{\sigma,\pi}$ σ, π |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -8.00 | -16.00 |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -8.00 | -15.00 |
| 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | -8.00 | -14.00 |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | -8.00 | -12.00 |
| 0 | 1 | 1 | 2 | 4 | -7.00 | -11.00 |
| 1 | 1 | 1 | 2 | 5 | -4.00 | -8.00 |
| 1 | 1 | 1 | 3 | 6 | -4.00 | -7.00 |
| 1 | 1 | 1 | 4 | 7 | -4.00 | -6.00 |
| 1 | 1 | 2 | 4 | 8 | -4.00 | -4.00 |
| 1 | 2 | 2 | 4 | 9 | -3.00 | -3.00 |
| 2 | 2 | 2 | 4 | 10 | 0.00 | 0.00 |

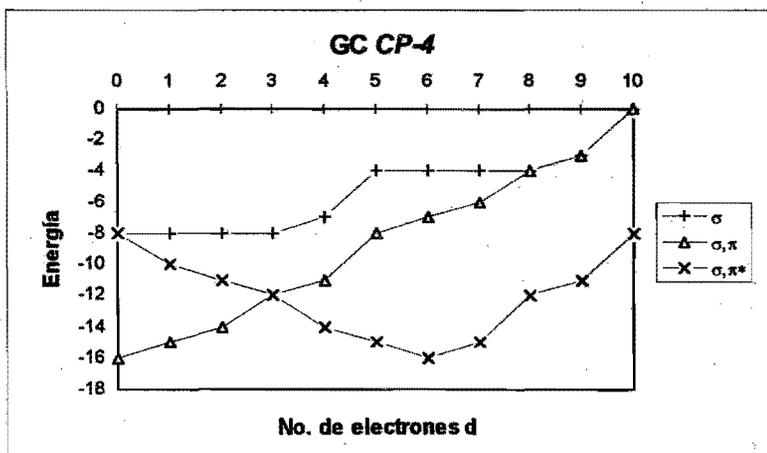
GC PC-4

Diagrama de OM. Ligantes σ , π^*



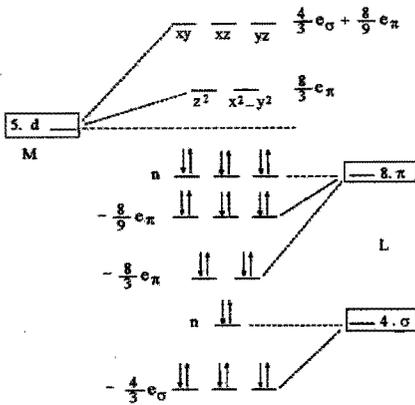
$$E_{\sigma,\pi} = (n_z^2 + 3n_{x^2-y^2} - 8)e_{\sigma} - (2n_{xz,yz} + 4n_{xy})e_{\pi}$$

| No. de elec. X^2-Y^2 | No. de elec. Z^2 | No. de elec. XY | No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. d | $E_{\sigma,\pi}$ σ, π^* |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -8.00 |
| 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | -10.00 |
| 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | -11.00 |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | -12.00 |
| 0 | 0 | 2 | 2 | 4 | -14.00 |
| 0 | 0 | 2 | 3 | 5 | -15.00 |
| 0 | 0 | 2 | 4 | 6 | -16.00 |
| 0 | 1 | 2 | 4 | 7 | -15.00 |
| 1 | 1 | 2 | 4 | 8 | -12.00 |
| 1 | 2 | 2 | 4 | 9 | -11.00 |
| 2 | 2 | 2 | 4 | 10 | -8.00 |

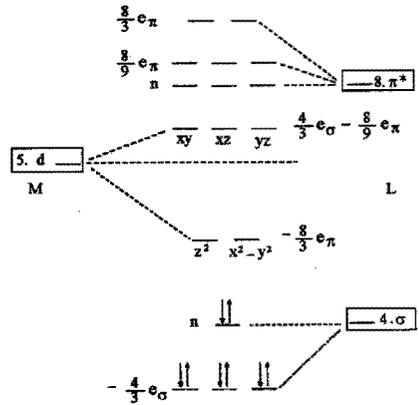


GC T-4
Diagramas de OM.

Ligantes σ, π



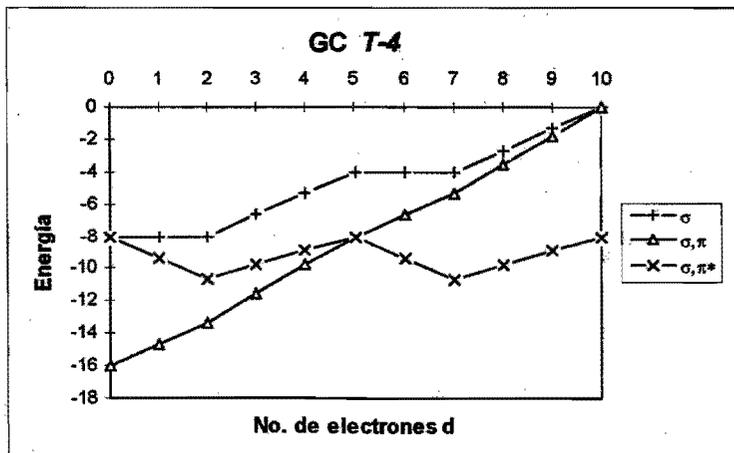
Ligantes σ, π^*



$$E_{\sigma,x} = (4/3n_{xz,yz,xy} - 8)e_{\sigma} + (8/3n_{z^2,x^2-y^2} + 8/9n_{xz,yz,xy} - 16)e_{\pi}$$

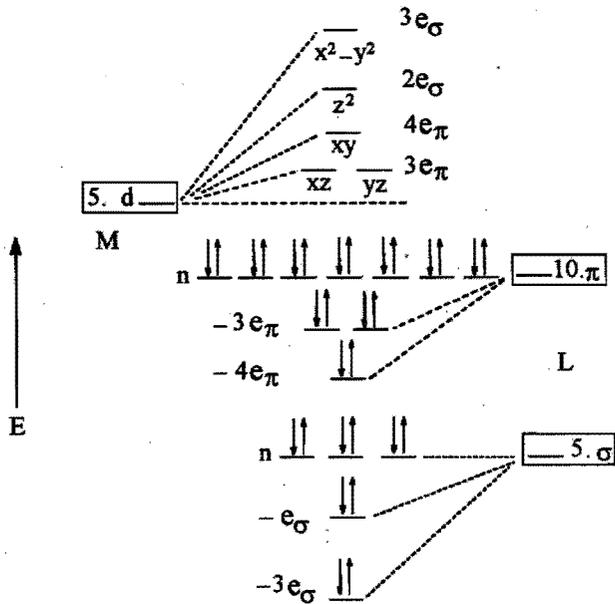
$$E_{\sigma,x} = (4/3n_{xz,yz,xy} - 8)e_{\sigma} - (8/3n_{z^2,x^2-y^2} + 8/9n_{xz,yz,xy})e_{\pi}$$

| No. de elec. XZ, YZ, XY | No. de elec. Z ² , X ² -Y ² | No. de elec. d | E _{σ,x} σ | E _{σ,x} σ, π | E _{σ,x} σ, π* |
|----------------------------|---|-------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0 | 0 | 0 | -8.00 | -16.00 | -8.00 |
| 0 | 1 | 1 | -8.00 | -14.67 | -9.33 |
| 0 | 2 | 2 | -8.00 | -13.33 | -10.67 |
| 1 | 2 | 3 | -6.67 | -11.56 | -9.78 |
| 2 | 2 | 4 | -5.33 | -9.78 | -8.89 |
| 3 | 2 | 5 | -4.00 | -8.00 | -8.00 |
| 3 | 3 | 6 | -4.00 | -6.67 | -9.33 |
| 3 | 4 | 7 | -4.00 | -5.33 | -10.67 |
| 4 | 4 | 8 | -2.67 | -3.56 | -9.78 |
| 5 | 4 | 9 | -1.33 | -1.78 | -8.89 |
| 6 | 4 | 10 | 0.00 | 0.00 | -8.00 |



GC PIC-5

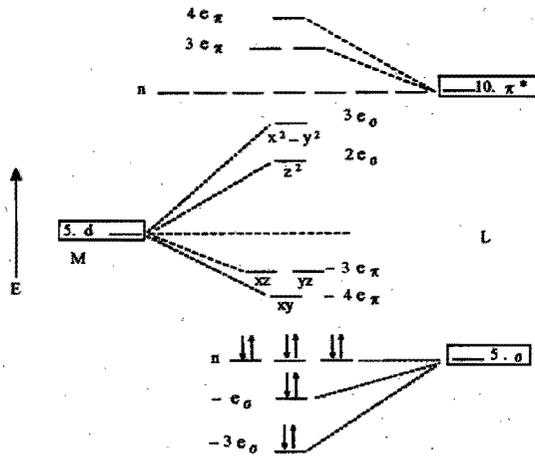
Diagrama de OM. Ligantes σ , π



$$E_{\sigma,\pi} = (2n_{z^2} + 3n_{x^2-y^2} - 10)e_\sigma + (3n_{xz,yz} - 4n_{xy} - 20)e_\pi$$

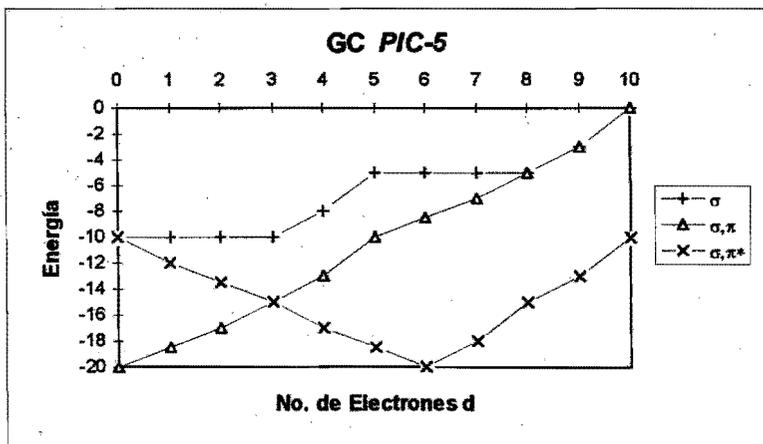
| No. de elec. X^2, Y^2 | No. de elec. Z^2 | No. de elec. XY | No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. No. de e, d | $E_{\sigma,\pi}$ σ | $E_{\sigma,\pi}$ σ, π |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -10.00 | -20.00 |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -10.00 | -18.50 |
| 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | -10.00 | -17.00 |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | -10.00 | -15.00 |
| 0 | 1 | 1 | 2 | 4 | -8.00 | -13.00 |
| 1 | 1 | 1 | 2 | 5 | -5.00 | -10.00 |
| 1 | 1 | 1 | 3 | 6 | -5.00 | -8.50 |
| 1 | 1 | 1 | 4 | 7 | -5.00 | -7.00 |
| 1 | 1 | 2 | 4 | 8 | -5.00 | -5.00 |
| 1 | 2 | 2 | 4 | 9 | -3.00 | -3.00 |
| 2 | 2 | 2 | 4 | 10 | 0.00 | 0.00 |

GC PIC-5
Diagrama de OM. Ligantes σ, π^*



$$E_{\sigma, \pi} = (2n_{z^2} + 3n_{x^2-y^2} - 10)e_{\sigma} - (3n_{xz,yz} - 4n_{xy})e_{\pi}$$

| No. de elec. X^2-Y^2 | No. de elec. Z^2 | No. de elec. XY | No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. No. de e d | $E_{\sigma, \pi}$ |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------|
| | 0 | 0 | 0 | 0 | -10.00 |
| 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | -12.00 |
| 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | -13.50 |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | -15.00 |
| 0 | 0 | 2 | 2 | 4 | -17.00 |
| 0 | 0 | 2 | 3 | 5 | -18.50 |
| 0 | 0 | 2 | 4 | 6 | -20.00 |
| 0 | 1 | 2 | 4 | 7 | -18.00 |
| 1 | 1 | 2 | 4 | 8 | -15.00 |
| 1 | 2 | 2 | 4 | 9 | -13.00 |
| 2 | 2 | 2 | 4 | 10 | -10.00 |



GC BPT-5

Diagrama de OM. Ligantes σ, π

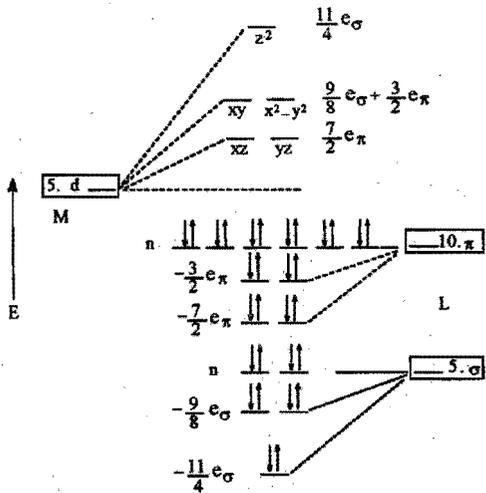
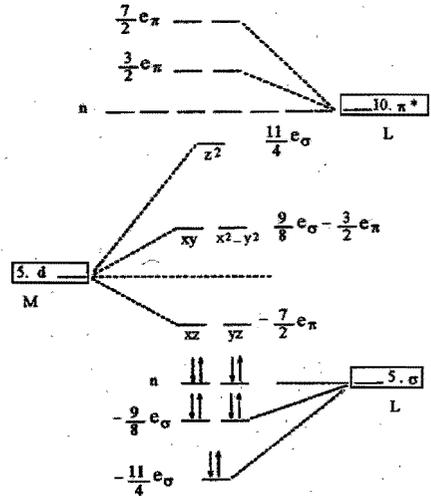


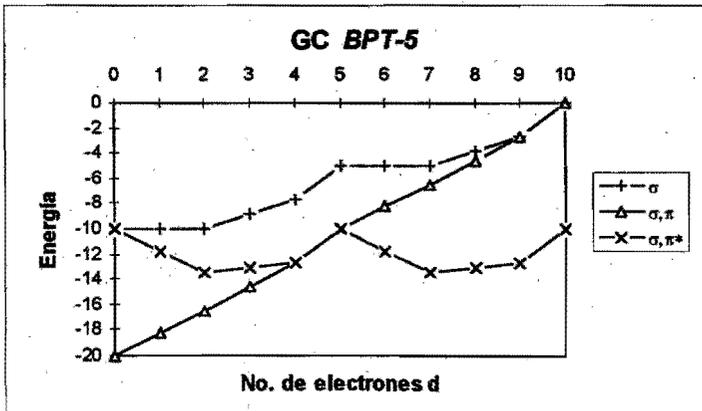
Diagrama de OM. Ligantes σ, π^*



$$E_{\sigma,\pi} = (9/8n_{xy,x^2-y^2} + 11/4n_z - 10)e_{\sigma} + (7/2n_{z,yz} + n_{xy,x^2-y^2} - 20)e_{\pi}$$

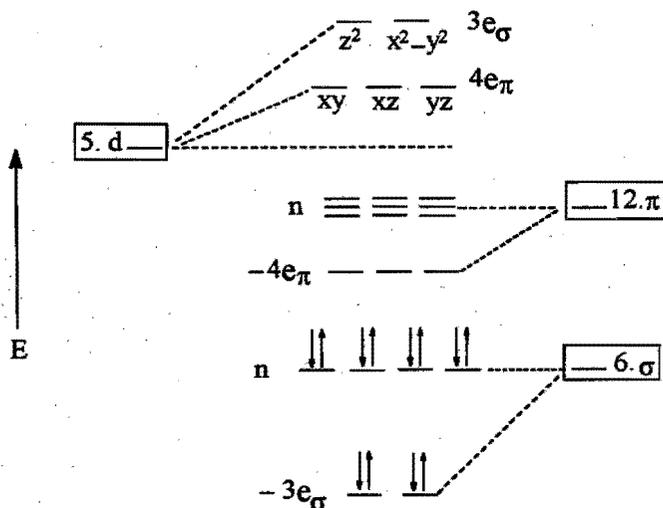
$$E_{\sigma,\pi^*} = (9/8n_{xy,x^2-y^2} + 11/4n_z - 10)e_{\sigma} - (7/2n_{z,yz} + n_{xy,x^2-y^2})e_{\pi}$$

| No. de elec. XZ, YZ | No. de elec. Z ² | No. de elec. X ² -Y ² , XY | No. de elec. d | E _{σ,π} | E _{σ,π} | E _{σ,π*} |
|---------------------|-----------------------------|--|----------------|------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | -10.00 | -20.00 | -10.00 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | -10.00 | -18.25 | -11.75 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | -10.00 | -16.50 | -13.50 |
| 2 | 0 | 1 | 3 | -8.88 | -14.63 | -13.13 |
| 2 | 0 | 2 | 4 | -7.75 | -12.75 | -12.75 |
| 2 | 1 | 2 | 5 | -5.00 | -10.00 | -10.00 |
| 3 | 1 | 2 | 6 | -5.00 | -8.25 | -11.75 |
| 4 | 1 | 2 | 7 | -5.00 | -6.50 | -13.50 |
| 4 | 1 | 3 | 8 | -3.88 | -4.63 | -13.13 |
| 4 | 1 | 4 | 9 | -2.75 | -2.75 | -12.75 |
| 4 | 2 | 4 | 10 | 0.00 | 0.00 | -10.00 |



GC OC-6

Diagrama de OM. Ligantes σ , π

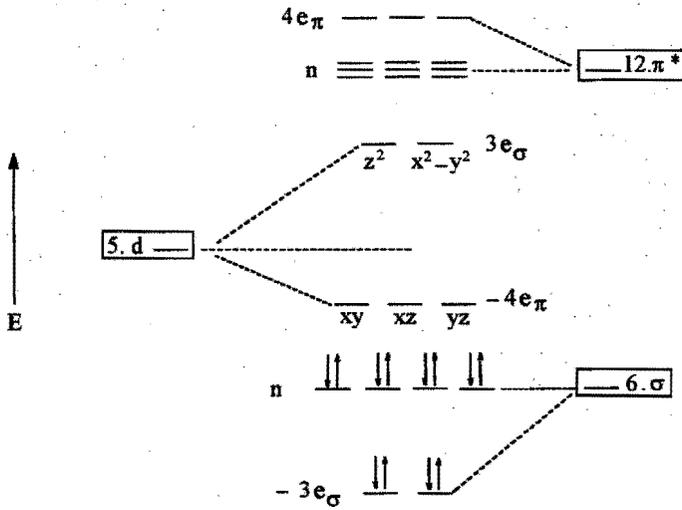


$$E_{\sigma,\pi} = (3n_{z^2, x^2-y^2} - 12)e_{\sigma} + (4n_{xy, xz, yz} - 24)e_{\pi}$$

| No. de elec. XZ, YZ, XY | No. de elec. Z ² , X ² -Y ² | No. de elec. d | E _{σ,π} σ | E _{σ,π} σ, π |
|----------------------------|---|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| 0 | 0 | 0 | -12.00 | -24.00 |
| 1 | 0 | 1 | -12.00 | -22.00 |
| 2 | 0 | 2 | -12.00 | -20.00 |
| 3 | 0 | 3 | -12.00 | -18.00 |
| 3 | 1 | 4 | -9.00 | -15.00 |
| 3 | 2 | 5 | -6.00 | -12.00 |
| 4 | 2 | 6 | -6.00 | -10.00 |
| 5 | 2 | 7 | -6.00 | -8.00 |
| 6 | 2 | 8 | -6.00 | -6.00 |
| 6 | 3 | 9 | -3.00 | -3.00 |
| 6 | 4 | 10 | 0.00 | 0.00 |

Nota. los electrones de los orbitales π de los ligantes no se colocaron en el diagrama por falta de espacio.

GC OC-6
Diagrama de OM. Ligantes σ , π^*



$$E_{\sigma,\pi} = (3n_{z^2, x^2-y^2} - 12)e_{\sigma} - 4n_{xy, yz, xz}e_{\pi}$$

| No. de elec. XZ, YZ, XY | No. de elec. Z ² , X ² -Y ² | No. de elec. d | E _{σ,π} σ, π* |
|----------------------------|---|-------------------|---------------------------|
| 0 | 0 | 0 | -12.00 |
| 1 | 0 | 1 | -14.00 |
| 2 | 0 | 2 | -16.00 |
| 3 | 0 | 3 | -18.00 |
| 4 | 0 | 4 | -20.00 |
| 5 | 0 | 5 | -22.00 |
| 6 | 0 | 6 | -24.00 |
| 6 | 1 | 7 | -21.00 |
| 6 | 2 | 8 | -18.00 |
| 6 | 3 | 9 | -15.00 |
| 6 | 4 | 10 | -12.00 |

