

Serie N°1

Simetría y Estructura Electrónica de Compuestos de Coordinación

Objetivos Generales:

- Analizar las propiedades de simetría de un compuesto y de sus OA relevantes.
- Interpretar el diagrama de OM de un compuesto de coordinación.
- Comparar la validez de los modelos de CC y OM en la descripción de las propiedades de los complejos.

Objetivos Específicos:

- Identificar los elementos de simetría de una molécula.
- Asignarle el grupo de simetría puntual correspondiente.
- Señalar a qué representación irreducible pertenece cada orbital o conjunto de orbitales.
- Predecir la configuración electrónica de un compuesto de coordinación.
- Interpretar el diagrama de OM de un complejo de metal de transición.

Contenidos:


Elementos de simetría. Operaciones de simetría. Grupos de simetría. Representaciones irreducibles. Tabla de caracteres. Orbitales adaptados por simetría. Clasificación de los OM en grupos irreducibles para distintas geometrías. Teoría de Campo Ligando.

Bibliografía

- Espectros Electrónicos de los complejos de los metales de transición. D. Sutton. Ed. Reverté.
- M. Orchin y H.H. Jaffé. *J. Chem. Ed.* **47** (1970) 246-252, 372-377, 510-516.

Problema 1:

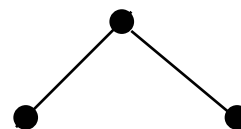
Identifique los elementos de simetría que caracterizan a los siguientes objetos:

- | | |
|--|---|
| i) una mesa rectangular de cuatro patas, | ii) un par de anteojos,  |
| iii) un florero sin asas | iv) un florero con asas |
| v) un cubo | vi) un octaedro |
| vii) un tetraedro. | |

Problema 2:

Describa los elementos de simetría de la siguiente figura:

- i) Indique sus operaciones de simetría.
- ii) Muestre que el conjunto de operaciones constituye un grupo.
- iii) Construya su tabla de caracteres. Explique la utilidad de la misma.
- iv) Identifique las distintas representaciones y asígneles la notación espectroscópica.



Problema 3:

Asigne el grupo de simetría a cada uno de los siguientes compuestos:

- | | |
|---|--|
| i) benceno | ii) cada uno de los tribromobenzenos |
| iii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | iv) BF_3 , NF_3 |
| v) H_2O , H_2Te | vi) CH_4 , CH_2Cl_2 |

Problema 4:

Analice la simetría de los OA relevantes para el enlace en el ion ICl_4^- . Para ello:

- Asigne el grupo de simetría puntual de la especie.
- Comience el análisis por el átomo central. ¿A qué representación irreducible pertenecen los OA s y p?
- ¿A qué representación irreducible pertenecen las siguientes combinaciones lineales adaptadas por simetría (CLAS)?:

$$\chi_A^\sigma = 1/2 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$$

$$\chi_B^\sigma = 1/2 (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)$$

$$\chi_C^\sigma = 1/2 (p_{x1} - p_{y2} + p_{x3} - p_{y4})$$

$$\chi_D^\sigma = 1/2 (p_{x1} + p_{y2} - p_{x3} - p_{y4})$$

$$\chi_E^\sigma = 1/2 (p_{x1} - p_{y2} - p_{x3} + p_{y4})$$

$$\chi_F^\pi = 1/2 (p_{y1} + p_{x2} + p_{y3} + p_{x4})$$

- Complete el análisis para todas las CLAS de los OA s y p de los cloruros (16 en total).
- ¿Qué combinaciones $\text{OA}_{\text{central}}/\text{CLAS}$ podrán construirse, sobre la base de argumentos de simetría? ¿Qué OM resultarían eventualmente?

Problema 5:

¿A qué representación irreducible pertenecen los orbitales p de los cloruros y los orbitales d del metal en el compuesto $[\text{PtCl}_4]^{2-}$? Verifique sus resultados observando las tablas de caracteres que posee en el set de tablas de la materia.

Problema 6:

- Describa el desdoblamiento de orbitales d de un metal en un complejo octaédrico y en uno tetraédrico. ¿Cómo se relaciona Δ_{Td} con Δ_{Oh} ?
- En general, ¿Cómo es este desdoblamiento para un complejo cuadrado-plano? ¿Qué vinculación tiene con los desdoblamientos descritos en el punto anterior?

Problema 7:

Indique la cantidad de electrones desapareados y la energía de estabilización de campo ligando para cada uno de los siguientes compuestos

- | | | | |
|------------------------------------|---|------------------------------------|--|
| a) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | b) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ | c) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ | d) $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ |
| e) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ | f) PtCl_6^{2-} | g) Cr_2O_3 | h) Fe_2O_3 i) CoCl_4^{2-} |

Problema 8:

- La teoría de campo cristalino predice que los ligandos negativos debieran dar un campo más intenso que los neutros. Sin embargo, existen muchas excepciones de esta tendencia ¿a qué se deben?
- Describa, mediante la teoría de OM, el efecto que produce sobre Δ un ligando de tipo π acceptor y un ligando de tipo π donor.
- ¿Por qué los complejos tetraédricos no presentan configuraciones de bajo espín? ¿Y los complejos de los metales de la segunda y tercer serie de transición?

Problema 9:

Indique en cuál de los siguientes compuestos el metal posee un mayor Δ . Justifique.

- | | |
|--|---|
| a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | b) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ |
| c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ | d) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y Fe_2O_3 |