

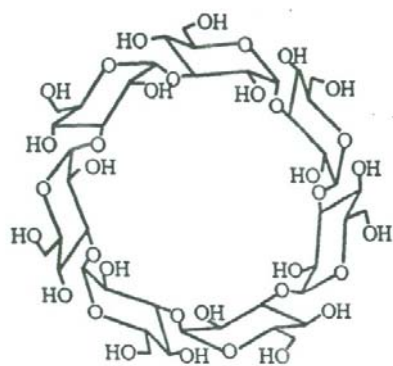
ANTECEDENTES

Ligandos Macrocíclicos y sus Complejos.

Los compuestos macrocíclicos son estructuras cíclicas que contienen nueve o más átomos en el anillo incluyendo al menos tres heteroátomos y generalmente poseen cavidades estables y bien definidas⁽³⁻⁵⁾

Los complejos con ligandos macrocíclicos se distinguen por un ordenamiento espacial específico de sitios de unión, los cuales controlan su ambiente de coordinación y estereoquímica. Esto hace que tengan una buena estabilidad y selectividad, aun cuando en muchos casos los grupos donadores de los macrociclos implicados coordinen débilmente cuando se encuentran de manera individual. Además, se pueden presentar cambios significativos en las propiedades de la especie enlazada como consecuencia de la complejación. Esta combinación de alta especificidad e inusuales propiedades químicas ha conducido a una amplia gama de aplicaciones en los sistemas químicos y biológicos⁽⁶⁾. En la actualidad se han sintetizado o aislado de fuentes naturales una amplia variedad de compuestos macrocíclicos capaces de complejar cationes, aniones y especies neutras tales como aminoácidos, bases nitrogenadas y carbohidratos^(3-5, 7-15). El interés generado por estos compuestos y sus complejos es tal, que el estudio de sus propiedades químicas y biológicas constituye uno de los principales aspectos del *Reconocimiento Molecular*.

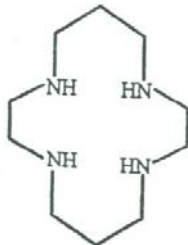
Existe una amplia variedad de compuestos macrocíclicos tanto sintéticos como naturales. Este tipo de compuestos participan directamente en muchos de los procesos que se llevan a cabo en el organismo tales como la catálisis enzimática, las reacciones antígeno-anticuerpo y la actividad hormonal, entre otros. Algunos ejemplos importantes de compuestos macrocíclicos son las ciclodextrinas, éteres corona, macrociclos poliaza y ciclofanos, de los cuales, los últimos tres se encuentran entre los macrociclos sintéticos. En la Figura 1 pueden verse estructuras de macrociclos representativos.



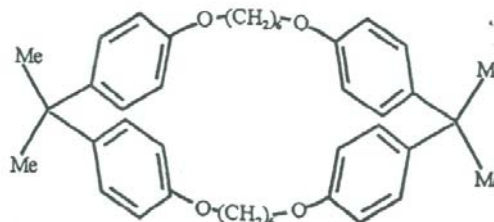
β -ciclodextrina



Éter Corona: 18-Corona-6(18C6)



Poliaza: Ciclam



Ciclofano

Figura 1. Estructuras representativas de algunos ligandos macrocíclicos.

Los ligandos macrocíclicos tradicionalmente se han dividido en dos clases, aquellos con oxígenos donadores, tales como éteres corona y criptandos, descubiertos por Pedersen y Lehn, y macrociclos con nitrógenos donadores, estudiados por Curtis y Busch entre otros⁽¹⁾. Los macrociclos que tienen átomos de azufre como donadores presentan propiedades de coordinación muy similares a las de aquellos con nitrógenos, por lo que generalmente son agrupados con ellos. Los macrociclos que tienen átomos de oxígeno como donadores tienden a complejar bien con iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos y con los iones que se ubican después de los metales de transición, tales como Pb(II), Ti(I) o Hg(II). Los macrociclos nitrógeno-donadores complejan bien con iones metálicos de transición, así como los que se encuentran posteriores a estos. Los ligandos con azufre, complejan débilmente a todos los iones metálicos, pero compleja mejor con los metales de transición.

Efecto Macrocíclico.

El principal interés por los ligandos macrocíclicos es la estabilidad adicional mostrada por sus complejos, comparada con aquella que presentan sus análogos de cadena abierta, lo cual corresponde al equilibrio:

El efecto macrocíclico fue observado por primera vez por Cabbiness y



Margerum⁽¹⁶⁾ en complejos de macrocíclicos tetraaza y sus correspondientes complejos con ligandos de cadena abierta. Ellos concluyeron que este efecto surge completamente de una contribución entálpica favorable. Sin embargo se ha observado que el hecho de que el efecto macrocíclico se origine de una contribución entrópica, entálpica o de una mezcla de ambas, depende de la elección del ligando análogo de cadena abierta, ya que la cantidad de tensión estérica presente en los complejos es un aspecto importante a considerar. Por ejemplo, una de las primeras mediciones de la

entalpía de formación de complejos de un macrociclo tetraaza se hizo para Cu(II) con 12-aneN₄ y se comparó con el ligando 2,2,2-tet (ver Figura 2). En este caso se encontró que el efecto macrocíclico fue enteramente entrópico. Sin embargo, se debe tener cuidado al considerar la tensión estérica del complejo resultante. Por ejemplo, cuando

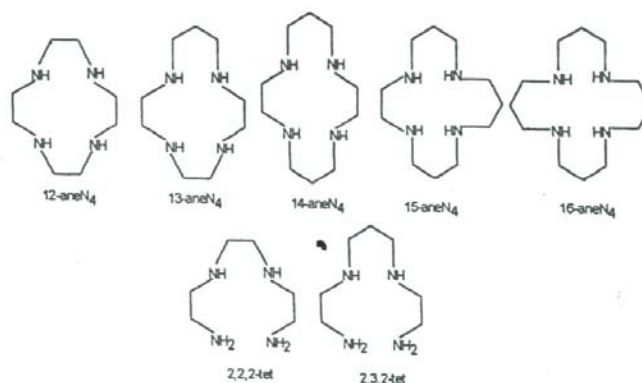


Figura 2. Estructura de algunos compuestos poliaza de cadena cerrada y abierta.

el ion Cu(II) se coordina con un ligando como 12-aneN₄, resulta con gran tensión estérica, y no puede adquirir la geometría de coordinación preferida, plano cuadrado, la cual es posible para el complejo del ligando menos tensionado estéricamente 2,2,2-tet. Dado lo anterior, *no se puede comparar un complejo de baja tensión estérica (2,2,2-tet con Cu(II)) con uno de alta tensión (12-aneN₄ con Cu(II)) como la base del análisis del macrocíclico o cualquier otro efecto, a menos que la tensión se interprete dentro de la definición del efecto macrocíclico*. Dicho de otro modo, se debe intentar encontrar complejos de baja tensión estérica. Para los tetraazamacrociclos la mejor comparación parece ser la de complejos de Cu(II) y Ni(II) con 2,3,2-tet y 14-aneN₄. En la Tabla 1 se muestra como el efecto macrocíclico es enteramente entálpico cuando se comparan

complejos de baja tensión estérica. Para Zn(II), se observa que la contribución al efecto macrocíclico es entrópica, lo cual puede reflejar el hecho de que el 14-aneN₄ no tiene una cavidad de tamaño adecuado para Zn(II), ya que el valor de log K₁ para complejos de Zn(II) de macrociclos mas pequeños como 12-aneN₄ es mas grande.

Tabla 1. Contribuciones termodinámicas al efecto macrocíclico en complejos de tetraazamacrociclos⁽¹⁾

		Ion Metálico		
		Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
log K ₁	14-aneN ₄	26.5	19.4	15.5
	2,3,2-tet	23.2	15.9	12.6
	Δlog K (MAC)	3.3	3.5	2.9
ΔH(kcal/mol)	14-aneN ₄	-32.4	-24.1	-14.8
	2,3,2-tet	-27.7	-18.6	-11.9
	ΔH (MAC)	-4.7	-5.5	-2.9
ΔS(cal/deg.mol)	14-aneN ₄	13	8	21
	2,3,2-tet	13	10	18
	ΔS (MAC)	0	-2	3

Independientemente de si la reacción de complejación es conducida por el factor entálpico o por el entrópico, se ha observado que generalmente el efecto macrocíclico tiende a incrementar la fuerza del enlace ligando-metal.

Existen diversas sugerencias sobre el origen del efecto macrocíclico; los factores que se ha considerado que desempeñan un papel importante son:

- (1) *la preorganización del ligando*, en el sentido de que el ligando libre tiene un número limitado de conformeros, algunos de los cuales tienen estructura similar a la del conformero requerido para complejar al ion metálico.
- (2) desolvatación de los átomos donadores en el espacio confinado de la cavidad del macrociclo.
- (3) efectos de basicidad intrínseca, debido al efecto inductivo de los puentes etileno entre los átomos donadores; y
- (4) la repulsión impuesta entre los electrones de los átomos donadores en la cavidad del macrociclo, la cual se libera con la formación del complejo.

De estos puntos, el más importante para que se de una eficiente complejación es *la preorganización del ligando*^(5,17,18). Esto significa que con el objetivo de minimizar la energía necesaria para el rearrreglo conformacional sufrido durante la complejación, la conformación del ligando en el estado libre debe parecerse lo más posible a la conformación del ligando en el complejo. En general, los macrociclos son ligandos más preorganizados que sus análogos de cadena abierta, y se cree que ésta es la razón principal por la que se presenta el efecto macrocíclico. De hecho, cuando ocurre la complejación, se presume que un ligando multidentado converge sus grupos funcionales ligantes: todos los grupos donadores empiezan a acercarse y cada uno de sus pares de electrones no enlazantes se orientan al punto central. Previo a la complejación (en el estado libre) dicha conformación es poco probable debido a las fuerzas repulsivas de los electrones no enlazantes y a las interacciones electrostáticas. De esta manera, los ligandos de cadena abierta libres tienden a adoptar la forma de zig-zag. En el caso de los macrociclos, éstos se encuentran restringidos para adoptar la conformación zig-zag, por lo que ya se encuentran pre-tensionados en su forma libre como se muestra en la Figura 3.

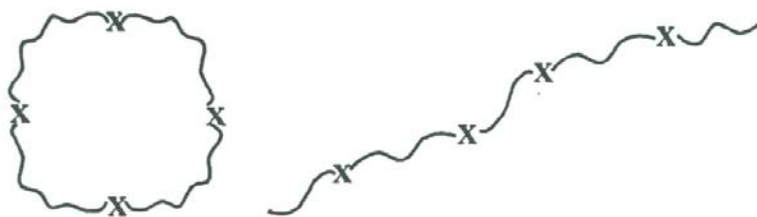


Figura 3. Conformación de los ligandos macrocíclicos y de cadena abierta en el estado libre.

El rol de la preorganización en el efecto macrocíclico ha sido bien elucidado por numerosos estudios estructurales y teóricos. Por ejemplo, el enlace de 18corona6 con Na^+ , K^+ y Ba^{2+} es de 3 a 4 órdenes de magnitud más fuerte que el de su análogo de cadena abierta⁽⁵⁾, con los mismos metales. Las estructuras del ligando 18corona6 y su análogo de cadena abierta se muestran en la Figura 4.

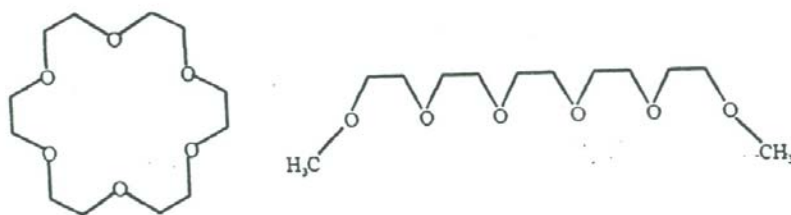


Figura 4. Ligandos utilizados para observar el rol de la preorganización en el efecto macrocíclico.

Efecto Quelato.

El efecto quelato señala que es mayor la estabilidad de un complejo que contiene en su estructura un número mayor de anillos quelantes, con respecto a otro complejo similar que contiene menos o ningún anillo. Por ejemplo, considérese los dos complejos de níquel de la figura 5; la estabilidad del complejo II, el cual tiene tres anillos quelato, es casi 10^{10} veces mayor que la del complejo I en el que no hay ningún anillo⁽¹⁹⁾.

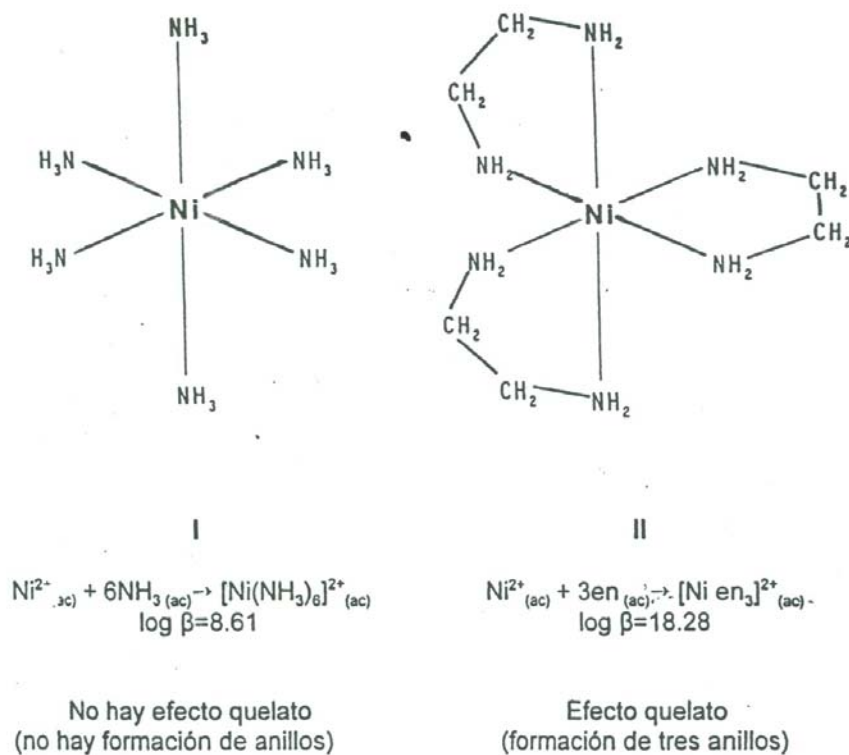


Figura 5. Efecto quelato: Comparación de estabildades de complejos.

Puede considerarse que el efecto quelato se debe principalmente al incremento en la entropía del sistema. Una forma sencilla de representarlo es imaginar al agente quelante como si ya estuviera unido por un extremo al ion metálico, necesariamente el otro extremo no puede estar situado muy lejos y la probabilidad de que también termine unido al ion metálico es mayor que la que tendría otra molécula distinta. Resulta importante señalar que el efecto quelato se presenta cuando los anillos que se forman son de cinco o seis miembros y que la mayor estabilidad entre estos anillos depende del tamaño de los iones que sean complejados.

Geometría del anillo quelato y tamaño ideal del ion metálico.

Regularmente, en el caso de iones metálicos pequeños, el cambio de un anillo quelato de cinco miembros a uno de seis resulta en un incremento en la estabilidad del complejo. Esto es fácil de entender si se toma como referencia la conformación de menor energía del ciclohexano. Este compuesto presenta, en su conformación de silla, la mínima tensión posible para un cicloalcano: todos los ángulos torsionales son de 60° y los ángulos de enlace C-C-C son todos del valor ideal 109.5° (Figura 6). Si se toma ahora como ejemplo al compuesto 1,3-diaminopropano ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), vemos que es posible formar un anillo quelato de seis miembros, que adoptaría una conformación análoga a la silla del ciclohexano (en donde se verían reemplazados tres átomos de carbono por dos nitrógenos y un ion metálico). Este podría llegar a ser también la conformación de menor energía, siempre y cuando el ion metálico tenga tamaño y geometría similares a aquellos que presenta un carbono con hibridación sp^3 . De esta manera el ion metálico ideal para coordinar con 1,3-diaminopropano será aquel que forme un ángulo de enlace N-M-N de 109.5° y una longitud de enlace de $1.6 \text{ \AA}^{(1)}$.

El tamaño ideal de un ion metálico para un anillo de cinco miembros también puede deducirse a partir del confórmero de silla del ciclohexano. La remoción de dos átomos de carbono adyacentes en el ciclohexano y la conversión de los siguientes dos

átomos de carbono a nitrógenos (Figura 6), da como resultado un anillo con un mínimo de energía del compuesto etilendiamina ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). La extrapolación de los electrones libres en los dos átomos de nitrógeno enfocados hacia un punto a 2.5 \AA y ajustando de manera que este punto quede situado en el mismo plano de los electrones de los nitrógenos, da lugar a un anillo quelato de cinco miembros con un mínimo de energía presentando longitudes de enlace M-N de 2.5 \AA y ángulos N-M-N de aproximadamente 70° (lo cual fue confirmado por cálculos de mecánica molecular).

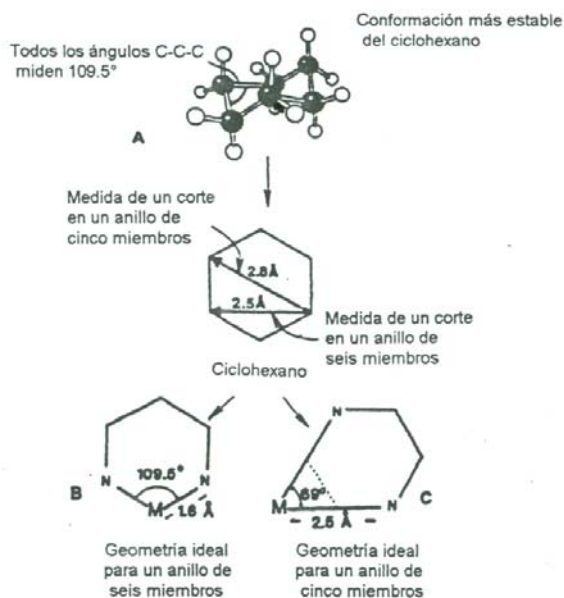


Figura 6. Relación entre la conformación de silla del ciclohexano y los requerimientos geométricos de un ion metálico para formar un anillo quelato de tensión mínima. (A) Conformación de silla del ciclohexano. (B) requerimientos para un mínimo de tensión del anillo quelato de seis miembros de 1,3-propanodiamina. (C) requerimientos para el anillo quelato de cinco miembros de etilendiamina⁽¹⁾.

En general, los iones metálicos pequeños tienden a tener números de coordinación bajos, lo que ocasiona que la longitud de enlace se vaya haciendo más pequeña y los ángulos de enlace más grandes. Al contrario, cuando el ion metálico es grande, su número de coordinación tiende a ser más alto por lo que éste tendrá ángulos de enlace N-M-N más pequeños y longitudes M-N más grandes. Éste parece ser el parámetro que gobierna la selectividad hacia iones metálicos en ligandos de cadena abierta, es decir, *selectividad de acuerdo al tamaño*.

Selectividad de Ligandos Macrocíclicos Hacia Iones Metálicos.

La idea predominante sobre los patrones de selectividad que exhiben los macrociclos hacia iones metálicos se ha basado en el tamaño de las especies. Esto significa que un ion metálico coordinará a su máxima estabilidad con el miembro de una serie de macrociclos en el que ajuste mejor los tamaños del ion metálico y de la cavidad del macrociclo.

En la Figura 7 se muestra la variación de $\log K$ para la serie de macrociclos tetraaza 12-aneN₄ hasta 16-aneN₄, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2. La variación se expresa de manera relativa con los valores de $\log K$ de 12-aneN₄ como $\Delta \log K$, esto es, $\log K(X\text{-aneN}_4) - \log K(12\text{-aneN}_4)$ para cada ion metálico, donde X es el número de átomos que forman el esqueleto del anillo macrocíclico. En esta figura puede observarse que el comportamiento no va conforme a la idea de la selectividad de acuerdo al tamaño. Por ejemplo, el ion Pb(II) es muy grande y exhibe un fuerte decremento en $\Delta \log K$ a medida que el tamaño del anillo macrocíclico se incrementa y el complejo más fuerte que forma es con 12-aneN₄, que es el ligando con la cavidad más pequeña.

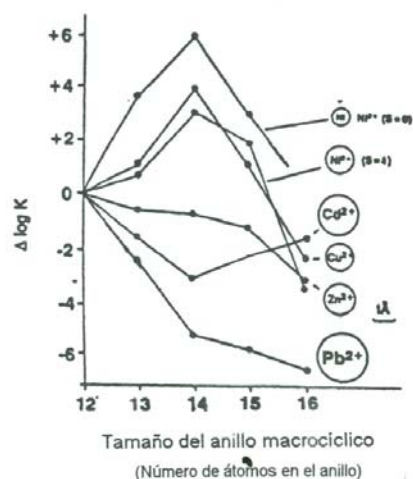


Figura 7. Cambios en la estabilidad del complejo ($\Delta \log K$) con respecto a 12-aneN₄, conforme aumenta el anillo macrocíclico en la serie de ligandos de 12-aneN₄ hasta 16-aneN₄, para una variedad de iones metálicos. $\Delta \log K$ es la diferencia de $\log K_1$ del complejo del macrocíclico en particular menos $\log K_1$ del complejo de 12-aneN₄. El tamaño de los iones metálicos se indica con círculos de tamaño proporcional al radio iónico.

De acuerdo a estas observaciones, la selectividad de los macrociclos tetraaza hacia iones metálicos no puede ser explicada por la idea de selectividad de acuerdo al tamaño, sino que deben considerarse las diferentes conformaciones que puede adoptar el macrociclo. En complejos de tetraaza macrocíclicos, es común encontrar las conformaciones *trans*-III (++-), *trans*-I (++++) y *cis*-V (+-+), las cuales se muestran en la Figura 8. En cálculos de mecánica molecular (MM) realizados por Busch y colaboradores⁽¹⁾, se observa que sobre cierto intervalo de longitudes de enlace los conformeros *trans*-I o *cis*-V pueden tener energía más baja que el conformero *trans*-III y si un ion metálico no ajusta dentro de la cavidad de este último, puede evitarse la alta

tensión estérica si se adoptan las primeras dos conformaciones. Esto se aprecia en la Figura 9 para los conforméros *trans*-I y *trans*-III de 12-aneN₄. Los cálculos MM demuestran que aun cuando el conforméro *trans*-III de 12-aneN₄ tiene una cavidad pequeña, tiene una energía mucho más alta para todas las longitudes M-N que el conforméro *trans*-I.

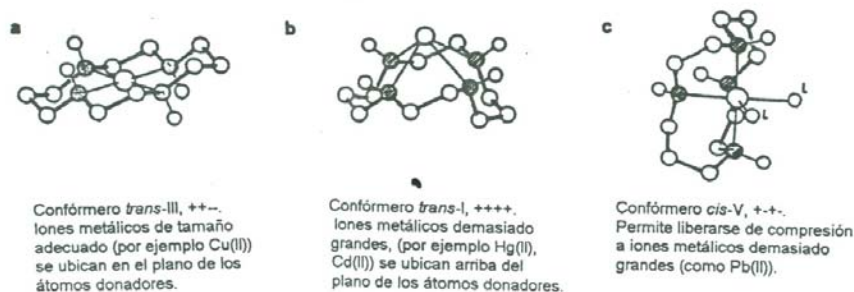


Figura 8. Conformaciones importantes de complejos de macrocíclicos tetraaza. Como ejemplo se dibujan los conforméros de 14-aneN₄ (a) *trans*-III (++--), (b) *trans*-I (++++) y (c) *cis*-V (+--+). Los nombres de los conforméros son los que Bosnich y colaboradores le asignaron en sus trabajos⁽¹⁾. Los signos + y - indican cual de los átomos de hidrógeno N-H está por encima del plano del macrociclo.

La Figura 10 muestra la variación de la tensión (U) con la longitud M-N de los conforméros *trans*-I y *trans*-(III) de complejos 14-aneN. En este caso, el comportamiento es diferente: en vez de que el conforméro *trans*-III sea siempre el de mayor energía, ahora en la región entre 1.9 y 2.3 Å, este adopta menor energía que el conforméro *trans*-I. Por ejemplo, en el caso de Cu(II) con una longitud de enlace cercana a 2.0 Å, tiene una conformación *trans*-III (para 14-aneN₄) mientras que los complejos de Hg(II) con longitudes M-N de 2.37 Å adoptan la conformación *trans*-I.

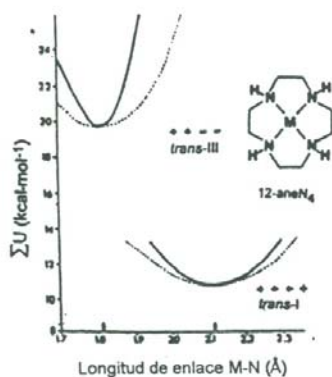


Figura 9. Variación en la tensión total como función de la energía minimizada de la longitud de enlace M-N inicial (línea sólida) y final (línea punteada) calculada para los conformeros *trans*-I (++++) y *trans*-III (+---) de complejos de 12-aneN₄⁽¹⁾.

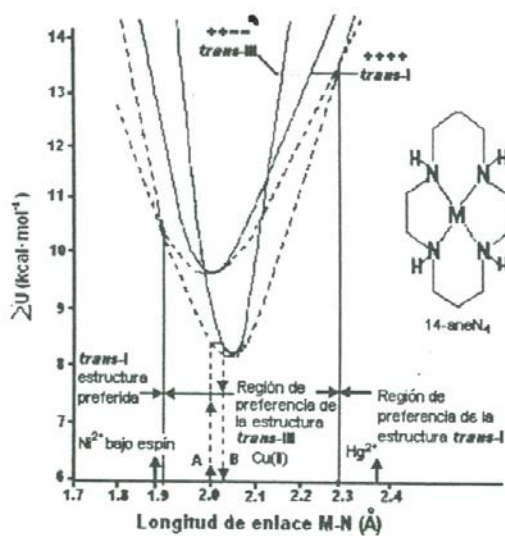


Figura 10. Variación en la tensión total como función de la energía minimizada de la longitud de enlace M-N inicial (línea sólida) y final (línea punteada) calculada para los conformeros *trans*-I (++++) y *trans*-III (+---) de complejos de 14-aneN₄. Las flechas indican la longitud de enlace libre de tensión de Cu(II) (adoptando la conformación *trans*-III) y Hg(II) (adoptando la conformación *trans*-I).

Los cálculos MM demuestran que cuando se tienen iones metálicos con un tamaño inadecuado para coordinar dentro de la cavidad de un macrociclo determinado, es posible que al llevar a cabo la coordinación, los iones se queden situados fuera del plano de los átomos de nitrógeno donadores (como en los conformeros *trans*-I y *cis*-V). En esta posición, la selectividad del ion metálico está gobernada por los mismos factores que controlan la selectividad en poliaminas de cadena abierta, es decir, el tamaño del anillo quelato. Esto se observa en la figura 11, donde se grafica la diferencia en la estabilidad de los complejos ($\Delta \log K$) formados inicialmente con 12-aneN₄ y posteriormente con 13-aneN₄ contra el radio iónico del metal. Esta gráfica sugiere que los factores dominantes en el control de la selectividad del macrociclo hacia el ion metálico no es el tamaño de la cavidad del mismo sino el tamaño del anillo quelato.

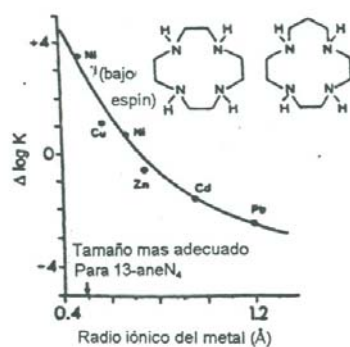


Figura 11. Cambio en la estabilidad del complejo, $\Delta \log K$ producido por el incremento del tamaño del anillo quelato: de cuatro anillos de cinco miembros en complejos de 12-aneN₄ a tres anillos de cinco y uno de seis miembros en complejos de 13-aneN₄ graficados en función del radio iónico del metal.

Macrocíclicos Tipo Ciclofano

Un importante grupo de ligandos macrocíclicos está constituido de los compuestos conocidos como *ciclofanos*. Estos compuestos se distinguen por sus propiedades químicas y sus características estructurales especiales.

En el año de 1951, Cram y Steinberg⁽²⁰⁾ reportaron la síntesis del compuesto mostrado como **1** en la figura 12, en el cual dos anillos de benceno se encuentran unidos cara a cara por puentes metileno y fue nombrado como [2.2]paraciclofano⁽¹⁷⁾.

La atractiva denominación del compuesto **1** como [2.2]paraciclofano condujo al desarrollo de la nomenclatura ciclofano para compuestos que contengan unidades aromáticas en puente, como por ejemplo los compuestos **2-4** de la Figura 12. De acuerdo a este sistema *todo macrociclo con al menos un anillo aromático unido en puente por un grupo alifático de n-miembros puede ser llamado ciclofano⁽¹⁾*.

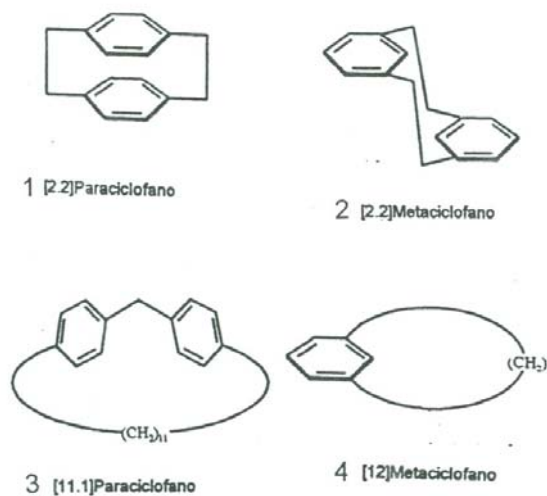


Figura 12. Estructuras representativas de ciclofanos.

Los ciclofanos presentan varias propiedades físicas y químicas muy interesantes; de éstas, existe un particular interés en la deformación molecular y los efectos trans-anulares, los cuales son mayormente notables en [2.2]paraciclofano, uno de los ciclofanos más pequeños. Éstas son propiedades anormales que están relacionadas con varios tipos de interacciones intramoleculares y son exclusivas de ciclofanos pequeños, en los que los anillos aromáticos están situados en relaciones espaciales adecuadas.

A diferencia de los ciclofanos pequeños, los ciclofanos grandes, por lo general, son completamente normales en la planaridad de sus anillos de benceno y en su reactividad química, por lo que no resultan interesantes en este respecto. Sin embargo, estos compuestos tienen una característica estructural que sus análogos mas pequeños no tienen: poseen cavidades intramoleculares de considerable tamaño, como las que se muestran en la Figura 13. Estas características estructurales le confieren a los ciclofanos grandes propiedades importantes que no son exhibidas en los ciclofanos pequeños.

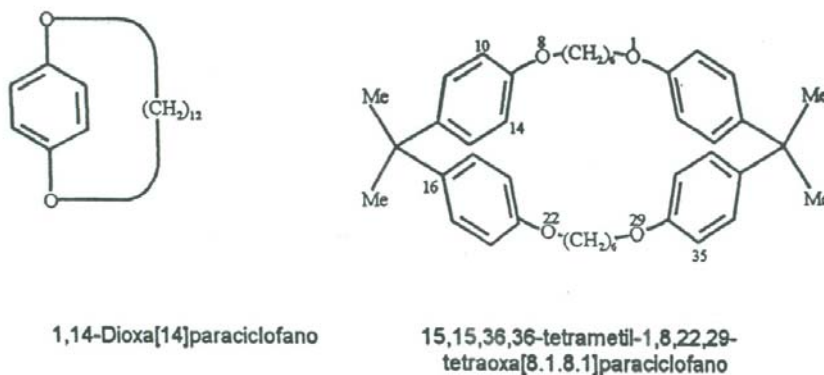


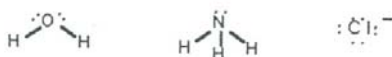
Figura 13. Estructura de macrociclos de tipo ciclofano.

Una molécula externa (sustrato) puede acomodarse en la cavidad de un ciclofano y se habrá formado un complejo de inclusión. Esta propiedad, exclusiva de ciclofanos grandes, no está relacionada con las interacciones intramoleculares, sino con las intermoleculares, desarrollando así un nuevo campo para la química de ciclofanos⁽²²⁾.

Los avances en las investigaciones sobre las aplicaciones potenciales de los ciclofanos (y de otros macrociclos) son muy prometedores. Existen muchos ejemplos en los que se demuestra que estos compuestos son capaces de reconocer moléculas de sustratos o iones y funcionar como transportadores, agentes catalíticos, metaloreceptores, sensores moleculares, entre otros^(2,7,12,13,17,22).

Complejos Metálicos del Bloque *d*

Los complejos metálicos son una amplia clase de compuestos en los que un átomo o ion metálico actúa como un ácido de Lewis, formando enlaces con diversas bases de Lewis a las que se denomina ligandos⁽²³⁾, del latín *ligare* que significa "enlazar". Una base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones⁽²⁴⁾, por lo que cada ligando debe tener al menos un par electrónico de valencia no compartido como en los siguientes ejemplos:



Dependiendo del número de átomos donadores presentes en la molécula o ion, los ligandos pueden clasificarse como monodentados, bidentados o polidentados. Ligandos tales como H_2O y NH_3 son monodentados ya que tienen solo un átomo donador por ligando. Un ligando bidentado muy común es la etilendiamina, en el cual los dos átomos de nitrógeno pueden coordinar con un metal como se muestra en la Figura 14.

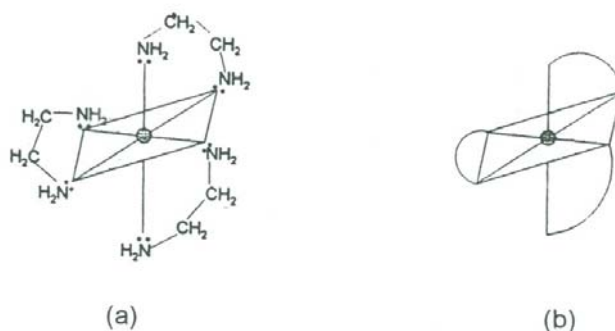


Figura 14. (a) Estructura del complejo metal-etilendiamina. (b) Estructura simplificada del mismo compuesto

El ion etilendiaminotetraacetato (EDTA) es un ligando polidentado (Figura 15), ya que contiene seis átomos donadores: dos átomos de nitrógeno y cuatro de oxígeno.

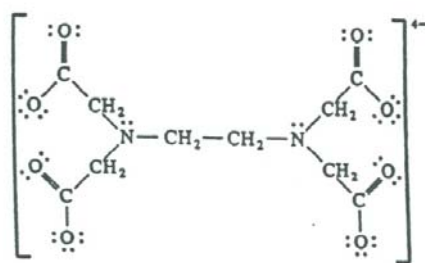


Figura 15. Ion etilendiaminotetraacetato (EDTA).

A los ligandos bi y polidentados también se les conoce como quelatos o agentes quelantes⁽²⁴⁾, término que deriva del griego *chele* que significa "pinza"⁽²⁵⁾ ya que parecen "atrapar" en forma de pinza al ion metálico.

Los ligandos unidos directamente al centro metálico constituyen lo que se conoce como esfera de coordinación. El número de ligandos en esta esfera de coordinación es llamado número de coordinación (NC) del complejo y puede ser desde

1 hasta 12 dependiendo de la estructura y naturaleza química tanto del metal como de los ligandos; en este trabajo se describirán principalmente los complejos con números de coordinación 4 y 6, en virtud de que son los más comunes y de suma importancia en esta investigación.

Estructura y Simetría.

Número de coordinación 4:

Si el átomo central de un complejo es pequeño o los ligandos son grandes (tales como Cl^- , Br^- y I^-) entonces se ven favorecidos complejos tetracoordinados sobre los complejos con NC más altos, debido a que el impedimento estérico que se presenta impide la formación de más enlaces metal-ligando⁽²³⁾.

Éste es un número de coordinación muy importante que se presenta en cientos de miles de compuestos, los cuales pueden adoptar principalmente dos geometrías: tetraédrica y plano cuadrada.

Los complejos tetraédricos son casi el único tipo de tetracoordinación que forman elementos que no constituyen parte del grupo de los metales de transición. Siempre que el átomo central contiene solo los cuatro pares de electrones para formar enlaces con los ligandos, estos enlaces se disponen en forma de un tetraedro⁽¹⁹⁾.

La coordinación tetraédrica es común para oxoaniones de metales en estados de oxidación elevados y para halocomplejos de iones metálicos divalentes (M^{2+}) de la primera fila del bloque *d*. Algunos ejemplos son $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{MnO}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ y $[\text{OsO}_4]$.

Alfred Werner estudió una serie de complejos tetracoordinados de Pt(II) formados por las reacciones de PtCl_2 con NH_3 y HCl . Como Werner logró aislar dos complejos isómeros de fórmula $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, dedujo entonces que no podían tener geometría tetraédrica sino plano cuadrada, teniendo uno de los isómeros a dos de sus ligandos en esquinas adyacentes para dar el isómero *cis* mientras que el otro tiene a dos de sus ligandos en esquinas opuestas para dar el isómero *trans* (Figura 16). La

isomería geométrica es muy importante, tanto por interés académico como por sus aplicaciones prácticas. Por citar un ejemplo, algunos complejos de Pt son utilizados para quimioterapia contra el cáncer, y se encontró que sólo los isómeros *cis*-Pt(II) son capaces de unir las bases del DNA. Se han observado estructuras plano cuadradas para complejos de iones metálicos d^8 : Rh⁺, Ir⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Au⁺ y algunas veces Ni²⁺.⁽²³⁾

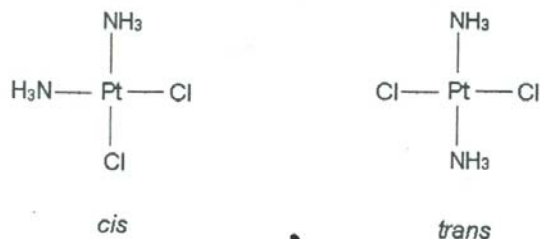


Figura 16. Isómeros geométricos del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Para ligandos sencillos, solamente los iones metálicos con configuraciones d^8 favorecen la geometría cuadrado plana sobre la tetraédrica. Los elementos de la segunda y tercera fila del bloque d con esta configuración que forman complejos tetracoordinados son casi invariablemente de geometría plana cuadrada.

Número de Coordinación 6:

La hexacoordinación es la más importante para los complejos formados por elementos con configuraciones d^1 - d^9 del bloque d , pero mucho menos común para complejos formados por elementos del bloque f . Ejemplos representativos de complejos hexacoordinados son $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{RhCl}_6]^{3-}$; algunos haluros de los elementos del bloque f pueden exhibir hexacoordinación.

En los complejos donde la esfera de coordinación está formada con seis ligandos idénticos es común observar una simetría octaédrica perfecta (O_h); sin

embargo, para configuraciones d^8 (como en los complejos de Cu^{2+}) se presentan considerables distorsiones de la simetría O_h , aun cuando los seis ligandos son idénticos.

El octaedro regular es importante porque es el punto de inicio para la discusión de complejos con simetría más baja como aquellos que se muestran en la Figura 17. La distorsión más sencilla de la simetría O_h es la tetragonal (D_{4h}) y se presenta cuando dos ligandos son significativamente diferentes de los otros cuatro. Las distorsiones rómbica (D_{2h}) y trigonal (D_{3d}) también son comunes. La distorsión trigonal da lugar a una gran familia de estructuras intermedias entre el octaedro regular y el prisma trigonal (D_{3h}).

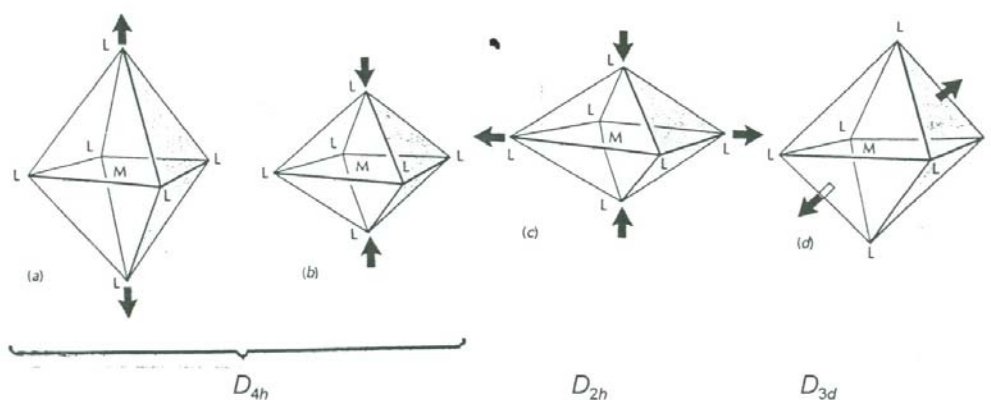


Figura 17. Distorsiones de un octaedro regular: (a) y (b) tetragonal (simetría D_{4h}); (c) rómbica (D_{2h}) y (d) trigonal (D_{3d}). La última puede transformarse a prisma trigonal por rotación de 60° de las caras que contienen las flechas.

Teorías Sobre la Coordinación Metálica

El estudio de los complejos se inició en el siglo XIX. Se observó que muchos de los compuestos formados con elementos de transición diferían de aquellos con los cuales los químicos estaban familiarizados. Se consideró que estos compuestos

presentaban una "constitución compleja", de donde surge el término "complejo" y que en la actualidad también se conocen como compuestos de coordinación.

La explicación sobre la naturaleza del enlace metal-ligando en el complejo debe considerar: 1) la estabilidad de los complejos de los metales de transición, 2) sus características electrónicas y magnéticas, y 3) la variedad de colores llamativos que presentan estos compuestos

En los años treinta se elaboraron varias teorías para explicar las propiedades de los complejos metálicos: teoría del enlace de valencia (TEV), teoría del campo cristalino (TCC) y teoría del orbital molecular (TOM); estas teorías dieron explicaciones viables del enlace en compuestos de coordinación. La TCC considera que la interacción M-L es exclusivamente electrostática, mientras que la TEV la considera debida al solapamiento entre los orbitales atómicos híbridos y originales adecuados; la TOM construye orbitales moleculares polinucleares similares a los orbitales atómicos mononucleares. A la TCC se le hizo una modificación en la que el enlace admite cierto carácter covalente la cual recibe el nombre de teoría de campo ligando (TCL) y que resulta ser la más adecuada para explicar el enlace en los compuestos de coordinación⁽²⁵⁾.

Teoría del Campo Cristalino (TCC).

Esta primera teoría sobre la estructura electrónica de los complejos se desarrolló para explicar las propiedades de los iones metálicos *d* en un cristal iónico. La teoría explica satisfactoriamente el número de electrones desapareados en el ion, así como las propiedades espectrales, la estabilidad y las propiedades magnéticas de los complejos.

Complejos hexacoordinados.

En el modelo de un complejo octaédrico usado en la teoría de campo cristalino, los seis ligandos se encuentran situados sobre los ejes cartesianos a la misma distancia del origen, en donde se ubica el ion metálico (Figura 18).

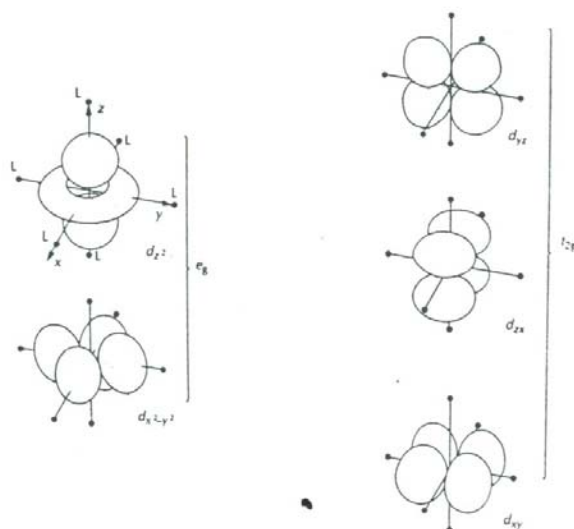


Figura 18. Orientación de los cinco orbitales d con respecto a los ligandos de un complejo octaédrico: (a) los dos orbitales e_g degenerados entre sí; (b) los tres orbitales t_{2g} degenerados entre sí.

Los electrones de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (ambos de simetría e_g), los cuales se dirigen directamente hacia los ligandos, son repelidos con más fuerza por las cargas negativas de los ligandos, que los electrones de los tres orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (de simetría tipo t_{2g}), los cuales se apuntan en dirección ubicada entre las posiciones de los ligandos.

La teoría de grupos demuestra que los orbitales e_g son doblemente degenerados y los orbitales t_{2g} son triplemente degenerados. En un diagrama de energía el grupo de orbitales t_{2g} se encuentra más bajo en energía que el grupo e_g (Figura 19) y a la separación entre los orbitales se le llama parámetro de desdoblamiento de campo ligando, Δ_o .

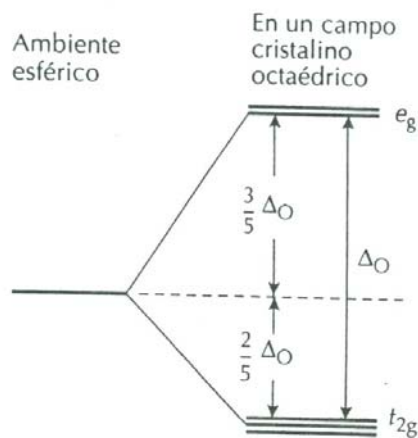
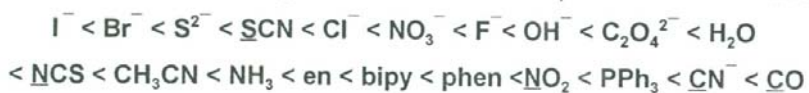


Figura 19. Energías relativas de orbitales d en campo octaédrico.

Parámetro de desdoblamiento de campo ligando (Δ_o). El químico japonés R. Tsuchida observó que para una serie de ligandos, la energía de las transiciones electrónicas (y por lo tanto Δ_o) varía sistemáticamente de acuerdo a la identidad del ligando⁽²³⁾. De esta manera estableció lo que se conoce como serie espectroquímica de ligandos, en la que sus miembros están ubicados en orden creciente de la energía de las transiciones que pueden ocurrir cuando los ligandos están presentes en un complejo (el átomo donador en ligandos bidentados es el que se encuentra subrayado):



Por ejemplo, la serie indica que un complejo hexaciano absorberá mucha mayor energía que un complejo hexacloro del mismo ion metálico. Es importante remarcar que la serie es válida para los complejos de un mismo ion metálico, ya que los valores de Δ_o también dependen de la naturaleza del metal.

Energía de Estabilización de Campo Ligando. La redistribución de los orbitales d es la responsable de una estabilidad adicional de los complejos y se conoce como

energía de estabilización de campo ligando (EECL). La magnitud de la estabilización depende del número y distribución de los electrones del complejo en los orbitales d , y puede ser explicada de la forma que se indica a continuación:

Por convención la energía de los orbitales d se toma como cero. En vista de que los orbitales t_{2g} son tres y los e_g son dos, entonces los orbitales t_{2g} se sitúan $\frac{2}{5}\Delta_o$ por debajo de la energía promedio ($-0.4\Delta_o$) y los orbitales e_g quedan a $\frac{3}{5}\Delta_o$ por encima de la energía promedio ($+0.6\Delta_o$) (Figura 20). Para una configuración $t_{2g}^x e_g^y$ la energía de estabilización está dada por la ecuación:

$$EECL = (-0.4x + 0.6y)\Delta_o$$

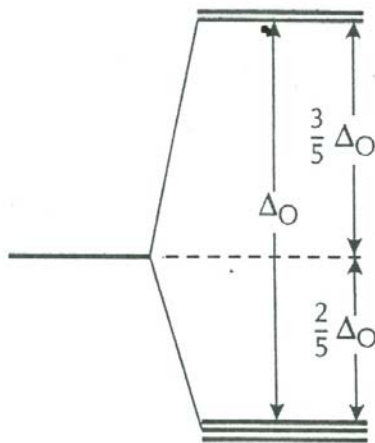


Figura 20. Diagrama de niveles de energía de orbitales usado en la teoría de campo cristalino.

Como puede apreciarse en la Tabla 2, los iones d^4 , d^6 , d^7 y d^8 presentan dos valores diferentes de EECL en campo octaédrico; la razón es la siguiente. Tomando

como ejemplo el caso de un ion d^4 , vemos que tiene dos posibilidades de adoptar su configuración electrónica; en ambas, los primeros tres electrones ocuparán, de acuerdo a la regla de Hund, los tres orbitales de menor energía (t_{2g}) con espines paralelos. El cuarto electrón tiene ahora dos opciones, la primera es ocupar uno de los orbitales t_{2g} y aparearse con uno de los electrones que ya estaban presentes. La experiencia ha demostrado que esto origina una fuerte repulsión coulombica llamada **energía de apareamiento** P . Alternativamente, el electrón puede ocupar uno de los orbitales e_g y, aunque con esto elimina el problema de la energía de apareamiento, tiene que alcanzar el valor de Δ_o al ocupar un orbital más energético. En el primer caso (configuración t_{2g}^4), la EECL es $4(0.4)\Delta_o$, la energía de apareamiento es P y la estabilización neta es $1.6\Delta_o - P$. En el segundo caso ($t_{2g}^3e_g^1$), la EECL es $3(0.4\Delta_o) - 0.6\Delta_o = 0.6\Delta_o$, y aquí no se considera la energía de apareamiento. La configuración adoptada dependerá de cuál de las dos distribuciones posibles proporciona la estabilización neta mayor.

Si $\Delta_o < P$, se dice que es un *caso de campo débil* (Figura 21a) y entonces será más favorable ocupar un orbital más alto en energía ya que así se minimiza la repulsión electrónica y el complejo adopta la configuración $t_{2g}^3e_g^1$. Si $\Delta_o > P$, a lo que se llama *caso de campo fuerte* (Figura 21b) es más favorable el apareamiento, a pesar de la repulsión, debido a que es energéticamente más costoso ocupar un orbital de mayor energía; entonces la configuración adoptada es t_{2g}^4 . Por ejemplo, la configuración en estado basal del ion complejo $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ es $t_{2g}^3e_g^1$, mientras que la del ion complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ es t_{2g}^4 .

Cuando es posible tener configuraciones alternativas, la configuración con el número más pequeño de electrones con espines paralelos es llamada *configuración de bajo espín*, y el complejo con el mayor número de electrones con espines paralelos se le llama *configuración de alto espín*.

Tabla 2-- Energías de estabilización de campo ligando

d^n	Ejemplo	Campo octaédrico				Campo tetraédrico		
			N	EECL		N	EECL	
d^0	Ca ²⁺ , Sc ³⁺		0	0		0	0	
d^1	Ti ³⁺		1	0.4		1	0.6	
d^2	V ³⁺		2	0.8		2	1.2	
d^3	Cr ³⁺ , V ²⁺		3	1.2		3	0.8	
		Campo fuerte			Campo débil			
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	2	1.6		4	0.6	4	0.4
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	1	2.0		5	0.0	5	0
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	0	2.4		4	0.4	4	0.6
d^7	Co ²⁺	1	1.8		3	0.8	3	1.2
d^8	Ni ²⁺		2	1.2		2	0.8	
d^9	Cu ²⁺		1	0.6		1	0.4	
d^{10}	Cu ⁺ , Zn ²⁺		0	0		0	0	

* N es el número de electrones desapareados; EECL está dada en Δ_o para campo octaédrico y en Δ_T para campo tetraédrico; la relación calculada es $\Delta_T \approx 0.45\Delta_o$.

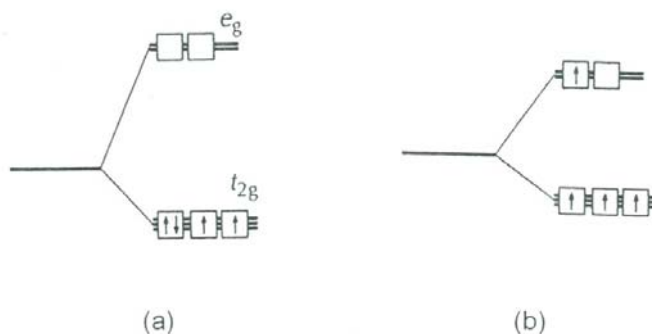


Figura 21. Configuraciones de un complejo d^4 (a) de campo fuerte, de bajo espín t_{2g}^4 (b) de campo débil, de alto espín $t_{2g}^3 e_g^1$

Correlaciones termoquímicas. La energía de estabilización puede comprobarse experimentalmente a partir de la de las entalpías de hidratación de iones M^{2+} .



La Figura 22 muestra el incremento en los valores de entalpía de hidratación conforme avanzan los elementos de la serie 3d (círculos negros). Este comportamiento es aproximadamente lineal y corresponde a un decremento en el radio iónico del átomo central y consecuentemente, a una interacción mas fuerte con los ligandos. La desviación tipo onda (círculos blancos) son las entalpías de hidratación reales y reflejan una variación similar a las de EECL. De hecho, los valores de la línea recta se calcularon restando la EECL a los valores ΔH_H calculados a partir de valores espectroscópicos de $\Delta_o^{(22)}$. Como lo muestra la Tabla 2, la EECL se incrementa de d^1 a d^3 para decrecer hasta d^5 y después vuelven a aumentar hasta d^6 (El caso d^8 es una situación especial que se revisará mas adelante).

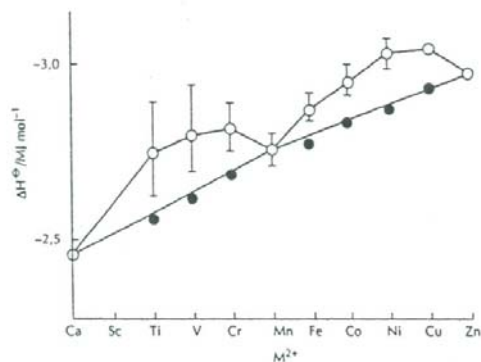


Figura 22. Entalpías de hidratación de iones M^{2+} de la primera fila del bloque d . Los círculos negros muestran la tendencia de los valores de ΔH_H cuando la EECL se restó de los valores observados.

Complejos tetracoordinados.

Los únicos complejos que superan en abundancia a los octaédricos, son los tetracoordinados: tetraédricos y plano cuadrados. La geometría tetraédrica es común para complejos tetracloro, tetrabromo y tetraiodo de iones metálicos $3d$ con número de oxidación 2^+ , como $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Los complejos plano cuadrado son comunes para complejos con configuraciones $4d^8$ y $5d^8$ como $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Complejos con geometría tetraédrica. En un campo tetraédrico, los orbitales d también se desdoblan en dos grupos los cuales son doble y triplemente degenerados. La principal diferencia con los complejos octaédricos es el orden inverso de los dos grupos: en un campo cristalino tetraédrico el grupo doblemente degenerado se encuentra por debajo del grupo triplemente degenerado. Esta diferencia puede entenderse al analizar el arreglo espacial de los orbitales bajo esta situación (Figura 23): los dos orbitales e apuntan entre las posiciones de los ligandos y sus cargas parciales negativas, mientras que los tres orbitales t_2 apuntan más directamente hacia los ligandos.

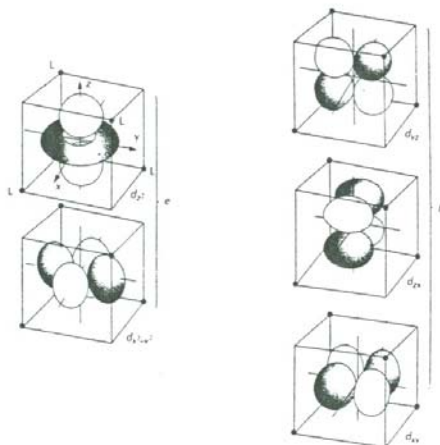


Figura 23. Efecto de un campo tetraédrico sobre un grupo de orbitales d dividido en dos grupos; el par de orbitales e (que apuntan menos directamente a los ligandos) tienen menor energía que los tres orbitales t_2 .

Una diferencia secundaria es que el parámetro de desdoblamiento de campo ligando, Δ_T , en un complejo tetraédrico es menor a Δ_O como se esperaría para complejos con menor número ligandos ($\Delta_T < \frac{4}{9}\Delta_O$). De aquí que solamente son comunes los complejos tetraédricos de campo débil y solo ellos serán considerados.

La EECL puede calcularse de la misma forma que para complejos octaédricos, siendo la única diferencia el orden de ocupación (e primero que t_2) y la contribución de cada orbital a la energía total ($-\frac{3}{5}\Delta_T$ para un electrón e y $+\frac{2}{5}\Delta_T$ para un electrón t_2).

Complejos con geometría plano cuadrada. La geometría plano cuadrada se considera como una distorsión extrema de la geometría octaédrica, por lo que es conveniente tomar el octaedro regular como punto de inicio para explicar la existencia de complejos con coordinación plano cuadrado.

Una distorsión tetragonal, la cual corresponde a la extensión a lo largo del eje z y la compresión sobre los ejes x y y, reduce la energía del orbital d_{z^2} pero incrementa la del orbital $d_{x^2-y^2}$ (Figura 24). De esta manera, si uno, dos o tres electrones ocupan los orbitales e_g (como en los complejos d^7 , d^8 y d^9) la distorsión tetragonal puede tener una ventaja energética. Por ejemplo, en un complejo d^8 (con configuración $t_{2g}^6 e_g^2$) la distorsión conduce a dos electrones estables y uno inestable.

La distorsión de complejos d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$) puede ser lo suficientemente grande para favorecer que los dos electrones e_g se apareen en el orbital d_{z^2} . La distorsión entonces es ahora tan grande que se pierden los ligandos sobre el eje z y se forman complejos plano cuadrado d^8 tales como aquellos que forman Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II) y Au(III). Cuando un ligando ocupa un lugar alto en la serie espectroquímica, la EECL es lo bastante grande para favorecer la formación de un complejo plano cuadrado, como por ejemplo con $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

El desdoblamiento de orbitales d para complejos plano cuadrado se muestra en la Figura 25. La suma de los tres desdoblamientos diferentes se denota como Δ_{cp} . Esta

suma es más grande que Δ_0 ; una teoría sencilla predice que $\Delta_{CP} = 1/3\Delta_0$ para complejos con ligandos iguales.

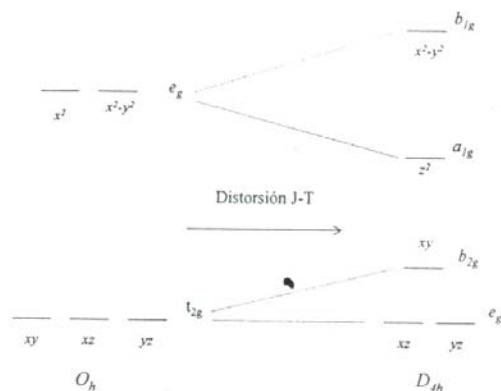


Figura 24. Efecto de la distorsión tetragonal (compresión sobre los ejes x y y y extensión sobre el eje z) sobre la energía de los orbitales d . La configuración corresponde a un complejo d^9 .

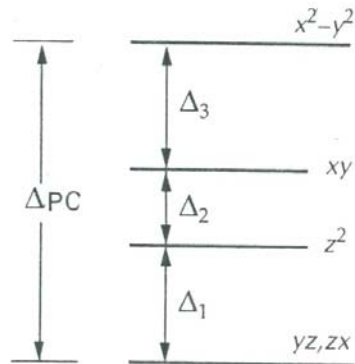


Figura 25. Parámetros de desdoblamiento de orbitales para un complejo plano cuadrado.

Teoría de Campo Ligando.

La teoría de campo cristalino proporciona un modelo conceptual sencillo y se puede utilizar para interpretar espectros siempre y cuando solamente se empleen valores empíricos de Δ_o . Sin embargo, para un estudio más profundo la teoría no funciona; por ejemplo, un ligando CO origina un gran desdoblamiento aun cuando no tiene carga y apenas un momento dipolar pequeño. La teoría de campo ligando, que es una aplicación de la teoría de orbital molecular, supera este problema y ofrece una explicación de Δ_o satisfactoria.

La estrategia general para describir los orbitales moleculares de un complejo metálico es identificar los orbitales de valencia del metal y los ligandos para después, utilizando energías empíricas y considerando traslapamientos, estimar las energías relativas de los orbitales moleculares.

Enlace σ .

La discusión sistemática de la teoría de campo ligando parte de un complejo octaédrico en el cual cada ligando tiene un orbital de valencia individual dirigido hacia el átomo metálico central con simetría local σ alrededor del eje M-L. Ejemplos de tales ligandos son la molécula de NH_3 y el ion F^- .

En un ambiente octaédrico (O_h) los orbitales del metal se dividen por simetría en cuatro grupos:

Orbital atómico del metal	Marcador de simetría
s	a_{1g} (no degenerado)
p_x, p_y, p_z	t_{1u} (triplemente degenerado)
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g} (triplemente degenerado)
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g (doblemente degenerado)

Haciendo combinaciones lineales de los orbitales de los ligandos, de modo que se combinen adecuadamente con los orbitales del metal, resultan seis formas

diferentes, las cuales son esquematizadas en la Figura 26. No existe ninguna combinación adecuada de los orbitales de los ligandos que interactúe con la simetría de los orbitales t_{2g} del metal, por lo que estos no participan en los enlaces σ .

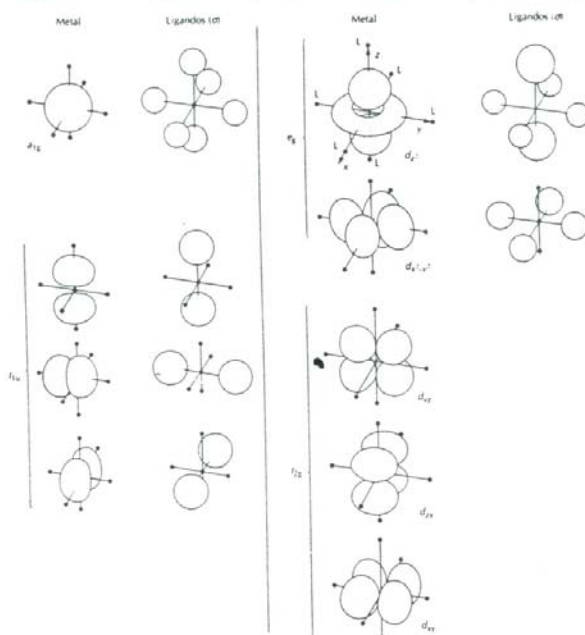


Figura 26. Combinaciones de simetría de ligandos con orbitales σ (representados con esferas) en un complejo octaédrico.

Ahora se da la formación de orbitales moleculares por las combinaciones permitidas por la simetría de los orbitales de ligandos y metal. Las energías calculadas resultantes se resumen en el diagrama de niveles de energía de orbitales de la Figura 27. Las combinaciones lineales de energía más baja tienen el carácter de los orbitales atómicos de energía más baja que contribuyen a ellas. Así pues, los seis orbitales moleculares enlazantes del complejo tienen principalmente carácter de ligando. En estos seis orbitales enlazantes se acomodan los 12 electrones proporcionados por los

ligandos. El número de electrones adicionales a estos 12 depende del número de electrones d proporcionados por el ion metálico. Estos electrones adicionales ocupan los orbitales d no enlazantes (orbitales t_{2g}) y los orbitales de antienlace formados por la combinación de los orbitales e_g del metal con los orbitales antienlazantes de los ligandos. Ambos grupos de orbitales tienen carácter fundamentalmente de metal, por lo que los electrones del ion central permanecen con su carácter metálico.

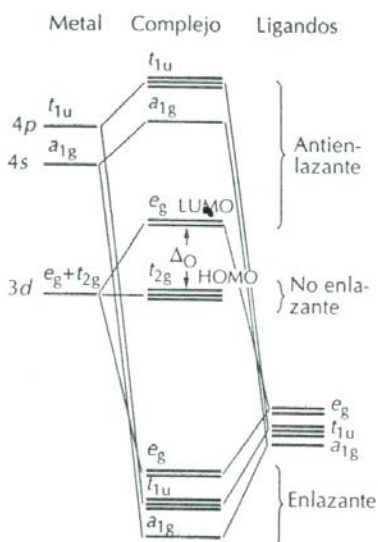


Figura 27. Niveles de energía de orbitales moleculares de un complejo octaédrico típico. Los orbitales frontera, se indican en el recuadro central.

En el diagrama de la Figura 27, el parámetro de desdoblamiento de campo ligando octaédrico, Δ_O , es la separación entre los orbitales HOMO-LUMO y es aproximadamente equivalente al desdoblamiento de los orbitales d metálicos causado por los ligandos en la teoría del campo cristalino.

Enlace π .

Si en un complejo los ligandos tienen orbitales con simetría π respecto al eje M-L (como los orbitales p de un ligando haluro) entonces pueden formar orbitales moleculares π con los orbitales t_{2g} del metal (Figura 28). El efecto del enlace π sobre el valor de Δ_o depende de si el ligando actúa como donador o aceptor de electrones. Dos principios generales deben tomarse en cuenta para el análisis: (1) cuando los orbitales atómicos se traslapan fuertemente los orbitales moleculares enlazantes que resultan son significativamente más bajos en energía, mientras que los orbitales moleculares de antienlace son significativamente más altos en energía que los orbitales atómicos. (2) los orbitales atómicos con energías similares interactúan fuertemente, mientras que aquellos con energías muy diferentes interactúan ligeramente aun cuando el traslapamiento sea grande.

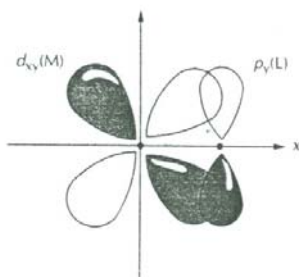


Figura 28. Traslapeamiento π que puede ocurrir entre un orbital p de un ligando, perpendicular al eje M-L y un orbital metálico d_x

Un ligando **donador** π es aquel que tiene orbitales llenos con simetría π alrededor del eje M-L. Además, la energía de estos orbitales es similar a la de los orbitales d del metal y no poseen orbitales π de baja energía vacíos (como Cl^- , I^- y H_2O ; estos ligandos ocupan posiciones bajas en la serie espectroquímica). Los orbitales π llenos de los ligandos tienen una energía más baja que los orbitales d del metal parcialmente llenos. Así, cuando forman orbitales moleculares con los orbitales t_{2g} del

ion metálico central, la combinación enlazante resulta más baja que los orbitales de los ligandos y la combinación antienlazante queda con mayor energía que los orbitales d del ion libre (Figura 29a). Los electrones provenientes de los ligandos ocupan los orbitales enlazantes, y los electrones d del metal ocupan los orbitales de antienlace t_{2g} .

El efecto neto es que los orbitales t_{2g} del ion metálico, que en ligandos sin orbitales π son orbitales de no enlace, se convierten en orbitales de antienlace, provocando que se acerquen más en energía a los orbitales de antienlace e_g . Esto trae como consecuencia que *las interacciones de ligandos donadores π hacen decrecer el valor de Δ_o .*

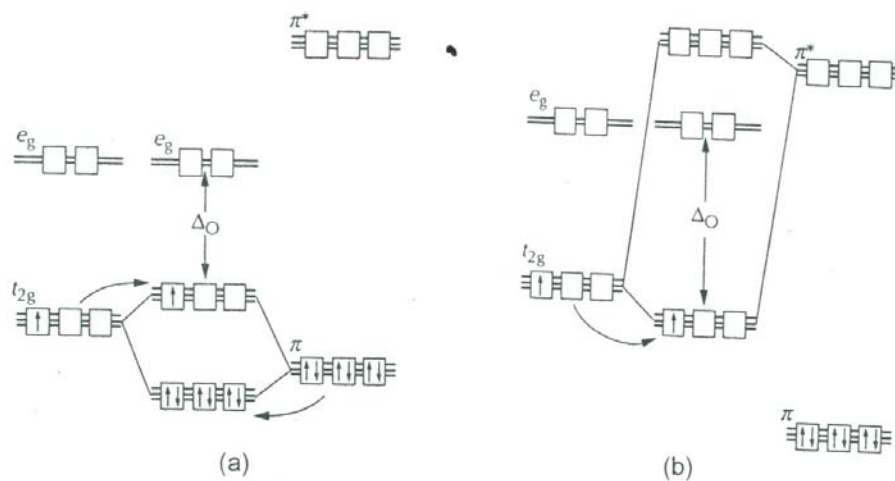


Figura 29. Efecto de un enlace π sobre el parámetro de desdoblamiento de campo ligando. (a) ligandos que actúan como donadores π hacen decrecer el valor de Δ_o . (b) ligandos que actúan como aceptores π incrementan el valor de Δ_o .

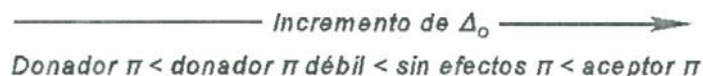
Un ligando **aceptor** π es aquel que normalmente tiene orbitales π llenos a energías más bajas que los orbitales metálicos t_{2g} , así como orbitales π de baja energía

vacíos (estos ligandos, ocupan lugares altos en la serie espectroquímica) disponibles para ser ocupados. Generalmente, los orbitales π aceptores son orbitales de antienlace (π^*) vacantes en el ligando y son más energéticos que los orbitales d del metal. Cuando estos orbitales π^* vacantes se encuentran cercanos a la energía a los orbitales t_{2g} y el traslapamiento metal-ligando π es fuerte, una pequeña parte de densidad electrónica será deslocalizada del metal al ligando.

Ya que en la mayoría de los ligandos los orbitales aceptores π son más energéticos que los orbitales d metálicos, estos forman orbitales moleculares con el metal en los cuales los orbitales t_{2g} de carácter principalmente metálico son de más baja energía (Figura 29b). El resultado neto es que Δ_o se incrementa por la interacción del aceptor π .

Sobre la base de las consideraciones descritas en los párrafos anteriores, la teoría del campo de ligando explica la serie espectroquímica de la siguiente manera:

El orden de los ligandos en la serie depende parcialmente de la fuerza con la cual el ligando participa en el enlace σ M—L. Por ejemplo, CH_3^- y H^- se encuentran muy alto en la serie espectroquímica debido a que son donadores σ muy fuertes. Cuando el enlace π es importante tiene una fuerte influencia sobre Δ_o , y es el responsable de que CO (aceptor π fuerte) se encuentre muy arriba en la serie, mientras que OH^- (donador π fuerte) se encuentra abajo en la serie. El orden general en la serie espectroquímica puede interpretarse en términos generales por el dominio de los efectos π (con pocas pero importantes excepciones) y en general puede interpretarse como sigue:



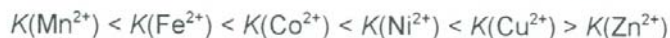
Algunos ligandos representativos que pertenecen a estas clases son:



Se presentan notables excepciones cuando los efectos del enlace σ son claramente importantes, incluyendo a los ligandos CH_3^- y H^- ninguno de los cuales son donadores ni aceptores π .

Serie de Irving-Williams.

En la década de los 1940's los científicos Irving y Williams investigaron el efecto de la variación del ion metálico central sobre la estabilidad de los complejos de metales de transición⁽²⁶⁾. Ellos observaron que, independientemente del ligando utilizado, la magnitud de la constante de estabilidad varía de acuerdo a la siguiente serie:



En la Figura 30 se muestran algunas constantes de estabilidad típicas que ilustran este efecto. La secuencia es conocida como **serie de Irving-Williams**. Los datos que se presentan en la figura son los valores de $\log K_1$ para cada ligando con iones metálicos divalentes de alto espín. Esto refleja algunas propiedades de los cationes. Primero, se aprecia que a medida que el radio iónico decrece, las interacciones metal-ligando aumentan su magnitud y se incrementa la estabilidad del complejo. La disminución de estabilidad al final de la serie está asociada con el incremento del radio iónico.

La segunda observación es sobre la EECL asociada con la configuración electrónica del ion metálico. Estos datos se presentan en la Figura 31. Entre más grande es la EECL, más estable debe ser el complejo. Sin embargo, considerando tanto en términos de radio iónico o de EECL, ambos factores predicen que la máxima estabilidad está asociada con los complejos de níquel(II), contrario a lo que realmente se observa que es un máximo para los complejos de cobre(II). La explicación es la siguiente: los iones Cu(II) tienen una configuración d^9 y, como ya se explicó, se sabe que esta sufre distorsión tetragonal (Figura 24). Si consideramos el reemplazo de cuatro moléculas de agua por otros cuatro ligandos de campo fuerte, se espera que

estos formen enlaces cobre-ligando cortos (y por lo tanto fuertes). El resultado es que la distorsión tetragonal provoca enlaces más cortos y fuertes de los que podrían esperarse en base al "radio iónico" isotrópico de cobre(II). Este comportamiento describe lo que se conoce como *Efecto de Jahn-Teller* el cual será explicado con mayor profundidad más adelante.

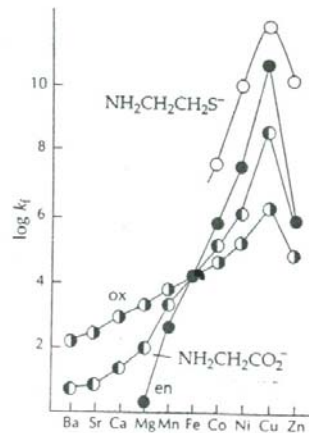


Figura 30. Variación en los valores de $\log K_1$ para una serie de iones metálicos de transición divalentes.

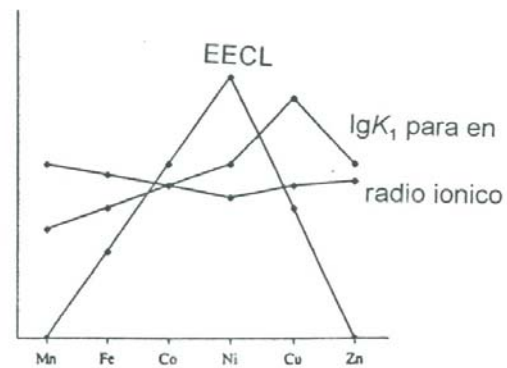


Figura 31. Correlación del radio iónico y EECL con los valores de $\log K_1$ para los complejos de iones metálicos de transición divalentes con 1,2-diaminoetano.

Los complejos de cobre usualmente se alejan considerablemente de la simetría octaédrica y tienen energías más bajas que las de estabilización de campo ligando puramente octaédrico.

Espectros Electrónicos De Los Complejos Metálicos

Los espectros electrónicos de los complejos metálicos son observados en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La Figura 32 muestra el espectro electrónico del complejo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, el cual presenta tres bandas de absorción, que se deben a los tipos de transiciones características en los complejos metálicos.

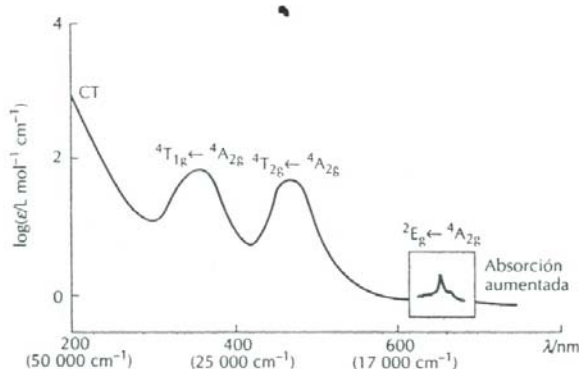


Figura 32. Espectro electrónico del complejo d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Las dos bandas de menor intensidad se deben a la transición HOMO - LUMO. Debido a que ambos orbitales son predominantemente de carácter metálico (orbitales d del metal), este tipo de transición se denomina **transición $d - d$ o transición de campo de ligando**. La posición del máximo de las bandas corresponde a la separación energética de los orbitales entre los cuales se da la transición, lo cual está dado por la fuerza del parámetro de desdoblamiento de campo ligando Δ .

La banda de mayor intensidad es muy sensible a las substituciones del ligando y a la polaridad del solvente, lo cual implica que la transición es acompañada de una redistribución sustancial de la carga, por lo que recibe el nombre de **transición de transferencia de carga**. En este tipo de transiciones un electrón se mueve de los orbitales que son predominantemente de carácter de ligando a orbitales que son predominantemente de carácter metálico, y por lo tanto recibe la denominación de transición de transferencia de carga ligando-metal (TCLM). En algunos complejos la transición electrónica ocurre en sentido contrario y en ese caso se denomina transición de transferencia de carga metal-ligando (TCML). Generalmente las bandas de transferencia de carga son de mucho mayor intensidad que las bandas d — d.

En complejos donde el ligando contiene un grupo cromóforo, en el espectro también se observan las bandas correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y/o $n \rightarrow \pi^*$ entre los orbitales predominantemente del ligando. Estas bandas son aun de mayor intensidad que las bandas de transferencia de carga.

Transiciones d — d.

Las transiciones electrónicas entre los orbitales t_{2g} y e_g de los complejos metálicos no pueden ser explicadas considerando sólo dos grupos de orbitales de diferente energía. El espectro de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ muestra dos bandas para la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$ del complejo, lo que indica dos tipos de absorciones de diferente energía donde en principio cabría esperar sólo transiciones de la misma energía.

De acuerdo a la configuración electrónica del estado basal (t_{2g}^3), la transición HOMO — LUMO debe ser una transición $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$. De hecho, debido a que existen tres orbitales t_{2g} y dos orbitales e_g , hay seis transiciones posibles debido a que cualquiera de los tres electrones t_{2g} puede promoverse a cualquiera de los dos orbitales e_g . En ausencia de repulsiones electrónicas las seis transiciones posibles requieren la

misma energía. Sin embargo, debido a las repulsiones electrónicas, la energía depende de cuáles orbitales específicamente están involucrados en la transición.

La teoría del campo de ligando explica la presencia de dos bandas d — d de la siguiente manera: la transición $d_z^2 \leftarrow d_{xy}$ promueve un electrón del plano xy a la dirección z que ya es rica en electrones (debido a que los orbitales d_{zx} y d_{yz} están ocupados); sin embargo, la transición $d_z^2 \leftarrow d_{zx}$ solamente relocaliza un electrón que ya se encuentra concentrado a lo largo del eje z. De esta manera, las dos transiciones manifiestan una repulsión electrónica diferente dando por resultado que ambas transiciones $e_g \leftarrow t_{2g}$ posean energías diferentes. Todas las demás transiciones posibles caen en uno o en otro de los casos indicados, de tal manera que tres transiciones caen en un grupo y las otras tres en el segundo grupo.

El análisis cuantitativo del efecto de la repulsión electrónica sobre la energía de las diferentes configuraciones electrónicas, tanto del estado basal como del estado excitado de los complejos metálicos, y en consecuencia del número y la energía de las transiciones electrónicas que dan origen a las bandas espectroscópicas, requiere utilizar algunos conceptos importantes, los cuales revisaremos brevemente a continuación.

Microestados de la Configuración .

Para indicar el arreglo que toman los electrones en los átomos no es suficiente dar su **configuración** electrónica. Por ejemplo, en la configuración $2p^2$, los dos electrones podrían ocupar orbitales con diferentes orientaciones de su momento orbital angular (es decir con diferentes valores de m_l , en donde las posibilidades son +1, 0, -1 cuando $l = 1$). Así mismo, la configuración electrónica no nos indica la orientación del espín de los dos electrones ($m_s = +1/2$ ó $-1/2$). De hecho, un átomo puede tener varios estados diferentes del total del momento angular orbital, y cada uno corresponde a una ocupación de orbitales con diferentes valores de m_l y m_s . Las diferentes formas en las

que los electrones pueden ocupar los orbitales especificados por la configuración son llamados **microestados** de la configuración. Por ejemplo, un microestado de una configuración $2p^2$ es $(1^+, 1^-)$; esta notación indica que ambos electrones ocupan un orbital $2p$ con $m_l=+1$ pero con espines opuestos (el superíndice + indica $m_s=+1/2$ y - indica $m_s=-1/2$).

Los microestados de una configuración dada tienen la misma energía únicamente si se ignoran las repulsiones interelectrónicas; sin embargo, éstas son fuertes y no pueden ignorarse. Como resultado, los microestados que corresponden a diferentes distribuciones espaciales de los electrones tienen diferentes energías.

Una configuración $2p^2$ tiene 15 microestados posibles, de los cuales algunos poseen diferentes energías debido a las repulsiones interelectrónicas y otros siguen teniendo la misma energía aun tomándolas en cuenta (son degenerados). Si estos últimos son agrupados se obtienen niveles de energía espectroscópicamente distinguibles llamados **términos**⁽²²⁾. De hecho, como se revisará más adelante, las absorciones en los espectros electrónicos de los complejos son transiciones entre los diferentes términos de una configuración dada. De esta manera, podemos explicar satisfactoriamente los espectros de los complejos metálicos si tenemos los términos de una configuración e identificamos las transiciones entre ellos en el espectro.

Términos Espectroscópicos de un Ion Libre.

Los términos son funciones de onda que poseen, al igual que los orbitales atómicos, las características de momento angular orbital y de momento angular espín⁽²⁶⁾. Estas dos propiedades definen la energía que posee cada término.

El momento angular orbital total L , es la suma vectorial de los momentos orbitales de los electrones:

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots$$

Su magnitud se describe por el número cuántico L :

$$\text{Magnitud de } L = [L(L + 1)]^{(1/2)} \hbar$$

Por analogía con la notación s, p, d, de los orbitales atómicos con $l = 0, 1, 2, \dots$, el momento angular orbital total de un término se denota de la siguiente manera:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$S, P, D, F, G, H, \dots$$

Asociado con cada valor de L existen $(2L + 1)$ valores de M_L , refiriéndose a la componente en z del momento orbital angular.

De igual manera, el espín total S de un término es la suma vectorial de los momentos angulares de espín de los electrones individuales:

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots$$

El número cuántico del espín total (S) de un átomo normalmente es reportado como la multiplicidad del término, que está dado por el valor de $2S + 1$:

$$S = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

$$2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

Asociado a cada valor de S existen $(2S + 1)$ valores de M_S para la componente en z del momento angular de espín donde M_S toma valores de $S, S-1, \dots, -S$.

Para especificar un término, se utiliza lo que se conoce como *símbolo del término*, en el que están descritos los momentos angulares de orbital y de espín como ^{2S+1}L . Así, por ejemplo, 3P denota un término (una colección de estados de energía degenerados) con $L = 1$ y $S = 1$, el cual se pronuncia triplete P.

La clave en el análisis es determinar los términos que contienen las diferentes configuraciones electrónicas, las energías de dichos términos y las transiciones electrónicas permitidas entre ellos. Por ejemplo, la Tabla 3 presenta los 15 microestados de una configuración p^2 y los términos que agrupan esos microestados.

Tabla 3. Valores permitidos de m y m_s para la configuración p^2

	$m=+1$	0	-1	M_s	M_L	Símbolo del Término
1	↑↓			0	2	1D
2			↑↓	0	-2	1D
3		↑↓		0	0	} $^3P, ^1D, ^1S$
4	↑		↓	0	0	
5	↓		↑	0	0	
6	↑	↓		0	1	} $^3P, ^1D$
7	↓	↑		0	1	
8		↑	↓	0	-1	} $^3P, ^1D$
9		↓	↑	0	-1	
10	↑	↑		1	1	3P
11	↑		↑	1	0	3P
12		↑	↑	1	-1	3P
13	↓	↓		-1	1	3P
14	↓		↓	-1	0	3P
15		↓	↓	-1	-1	3P

Términos moleculares.

Las energías de los términos de los iones libres se ven afectados por el campo de ligando durante la formación del complejo metálico. Así, un término ^{2S+1}D en un ión libre se desdobla en los términos $^{2S+1}T_{2g}$ y $^{2S+1}E_g$ en un medio octaédrico. Los símbolos T_{2g} y E_g tienen el mismo significado que t_{2g} y e_g , excepto que el uso de letras mayúsculas indica que, al igual que el término D del ion libre, describen funciones de onda de varios electrones.

Los efectos de un campo octaédrico sobre los términos de estado basal para las configuraciones d^n se muestran en la Figura 33.

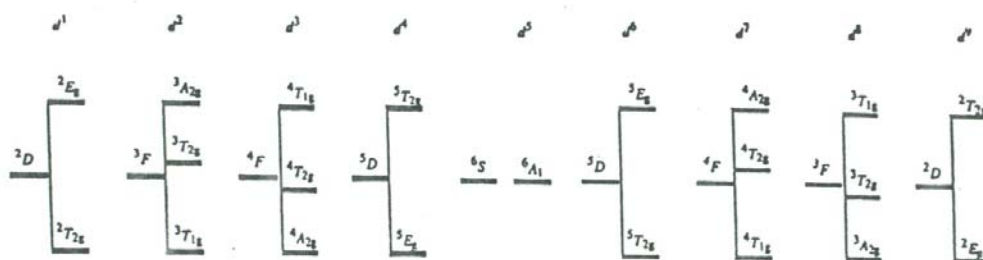


Figura 33. Patrones de simetría del desdoblamiento de términos del estado basal en simetría octaédrica.

Ahora estamos en condiciones de explicar porqué las dos bandas en el espectro de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Figura 32) se etiquetaron como ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (a 21 550 cm^{-1}) y ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (a 28 500 cm^{-1}). En este caso, 4F es el término del estado basal del Cr^{3+} (configuración d^3); en un campo octaédrico el término 4F se desdobla en tres términos moleculares: ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$ y ${}^4T_{1g}$. El término ${}^4A_{2g}$ representa el término molecular de menor energía, con los tres electrones en cada uno de los orbitales t_{2g} ; ${}^4T_{2g}$ y ${}^4T_{1g}$ representan términos moleculares de la configuración excitada $t_{2g}^2 e^1_g$.

Una descripción completa de los efectos de un campo cristalino sobre un ion d^n debe incluir un análisis de todos los términos correspondientes a la configuración d^n . El diagrama de la Figura 34 (conocido como diagrama de Tanabe-Sugano) muestra las **energías** de todos los términos que surgen de la configuración d^n en un campo octaédrico en funciones de Δ_o y B (B es un parámetro de repulsión interelectrónica que puede ser calculado empíricamente por espectroscopia). Por convención, los niveles de energía son graficados con respecto al término del estado basal. Con ayuda de

estos diagramas podemos calcular la energía (E) (y de ahí la longitud de onda) a la cual se lleva a cabo una transición electrónica. Existe un diagrama diferente para cada tipo de configuración.

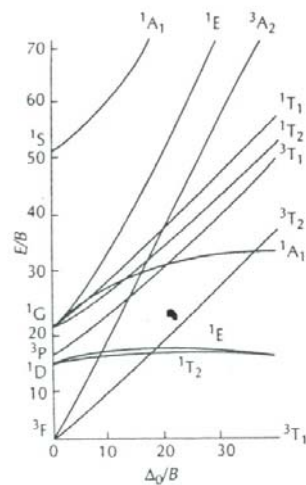
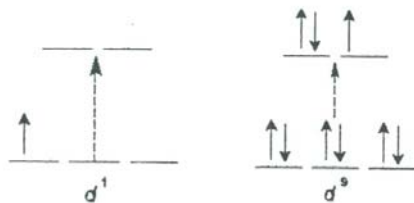


Figura 34. Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^2 .

Efecto de Jahn-Teller

Las configuraciones de los iones metálicos d^1 y d^9 se dice que son "de un electrón", ya que ambas tienen un sólo electrón desapareado; debido a esto, sería de esperarse que en los dos casos se presente una banda de absorción correspondiente a la excitación de un electrón del orbital t_{2g} al e_g :



Sin embargo, esto es tan sólo una simplificación excesiva ya que examinando los espectros de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1) y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^9) (Figura 35) se puede observar que estos compuestos de coordinación exhiben dos bandas de absorción tan cercanas que se encuentran traslapadas aparentando sólo una.

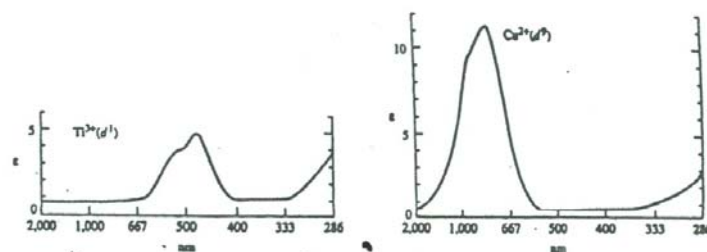


Figura 35. Espectros UV-Visible de los complejos $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1) y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^9)

Para explicar el desdoblamiento aparente de bandas en estos ejemplos es necesario recordar que, como se mencionó anteriormente, algunas configuraciones pueden ocasionar que los complejos se distorsionen. En 1937 Jahn y Teller demostraron que *moléculas no lineales con un estado electrónico degenerado deben distorsionarse para disminuir la simetría de la molécula y así reducir la degeneración*; esto es comúnmente llamado *teorema de Jahn-Teller*⁽²⁷⁾. Por ejemplo, un metal d^9 en un complejo octaédrico tiene la configuración $t_{2g}^6 e_g^3$; de acuerdo al teorema de Jahn-Teller, este complejo debe sufrir distorsión. Si la distorsión toma la forma de una elongación a lo largo del eje z (la más común observada experimentalmente), se ven afectados los orbitales t_{2g} y e_g como se muestra en la figura 36.

La distorsión de la simetría O_h a la D_{4h} , da como resultado la estabilización de la molécula: dos electrones e_g se estabilizan mientras que uno se desestabiliza en la misma magnitud.

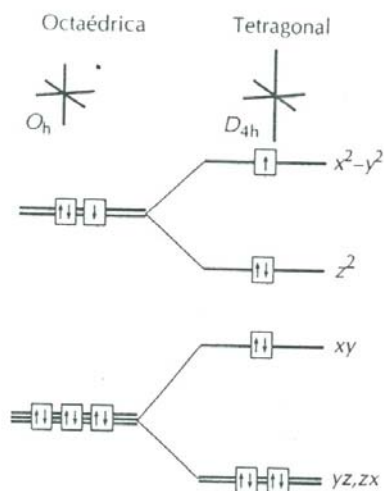
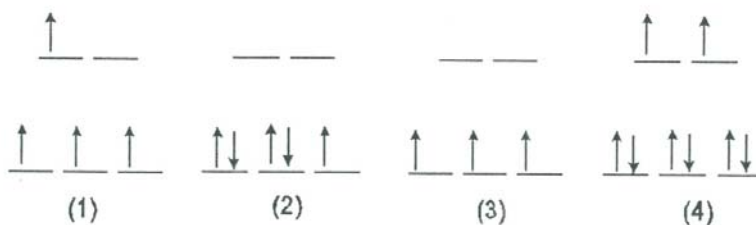


Figura 36. Efecto de la distorsión de Jahn-Teller sobre los orbitales d de complejos octaédricos.

La distorsión de Jahn-Teller es común cuando los orbitales degenerados son ocupados asimétricamente. Por ejemplo, las primeras dos configuraciones siguientes deben dar distorsiones pero las segundas dos no:



En la práctica, las únicas configuraciones electrónicas para la simetría O_h que dan una distorsión de Jahn-Teller apreciable, son aquellas que tienen orbitales e_g ocupados asimétricamente tal como la configuración d^4 de alto espín. El teorema de Jahn-Teller no predice qué tipo de distorsión ocurrirá, pero se ha observado que la distorsión más común es la elongación sobre el eje z . Aunque el teorema de Jahn-Teller predice que las configuraciones que tienen orbitales t_{2g} ocupados

asimétricamente deben distorsionarse, tal como el caso d^8 de bajo espín, la distorsión que estos sufren es demasiado pequeña para ser apreciable en muchos casos.

El efecto de Jahn-Teller sobre un espectro puede ser visto fácilmente en el ejemplo de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, un complejo d^9 . En la Figura 36 que muestra el efecto sobre los orbitales d de distorsión de la geometría O_h a D_{4h} , se puede ver el desdoblamiento adicional de orbitales que acompaña a la reducción de la simetría.

Las configuraciones electrónicas tienen símbolos que indican su degeneración como sigue:

		Ejemplos	
T	designa un estado ocupado asimétricamente triplemente degenerado		
E	designa un estado ocupado asimétricamente doblemente degenerado		
A	designa un estado no degenerado. Cada grupo de niveles en un estado A está ocupado simétricamente		

Cuando un término 2D para d^9 es desdoblado por un campo ligando octaédrico, resultan dos configuraciones:



La configuración de energía más baja está doblemente degenerada en los orbitales e_g (la ocupación de los orbitales e_g puede ser $\uparrow\downarrow \uparrow$ ó $\uparrow \uparrow\downarrow$) y se designa como 2E_g ; la configuración de energía más alta está triplemente degenerada en los niveles t_{2g} (existen tres ordenamientos posibles en estos niveles: $\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$, $\uparrow \uparrow\uparrow\uparrow$ ó $\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$) y se designa como ${}^2T_{2g}$. Así, la configuración de energía más baja es

la 2E_g , y la de energía más alta es la ${}^2T_{2g}$, como se muestra en la Figura 37. Esto es opuesto al orden de energías de orbitales (t_{2g} más bajo que e_g) mostrado en la Figura 36.

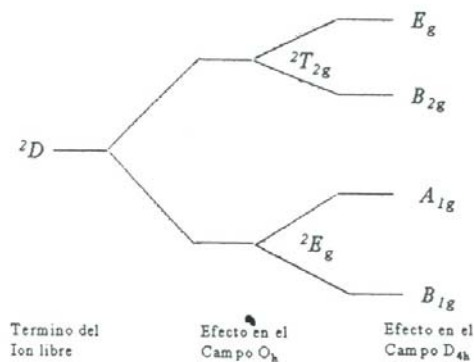


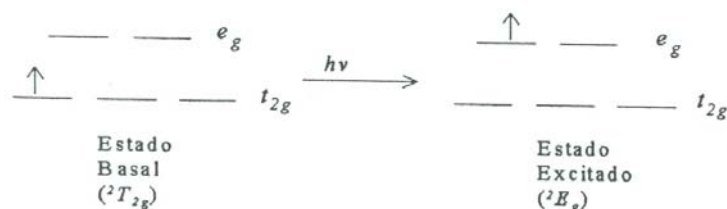
Figura 37. Desdoblamiento de los términos de un ion en ambiente octaédrico por la distorsión de Jahn-Teller para una configuración d^9 .

Similarmente, para la distorsión a D_{4h} el orden de energía de los orbitales en la Figura 36 es contrario al orden de los símbolos de las configuraciones en la Figura 37.

Para una configuración d^9 el estado basal en simetría octaédrica es un término 2E_g y el estado excitado es ${}^2T_{2g}$. En la distorsión a geometría D_{4h} estos términos se desdoblan como se muestra en la Figura 37. En un complejo octaédrico d^9 se esperaría una excitación del estado 2E_g al ${}^2T_{2g}$ en una sola banda de absorción. La distorsión del complejo a geometría D_{4h} desdobla el nivel ${}^2T_{2g}$ en dos niveles, el E_g y el B_{2g} . La excitación entonces puede ocurrir del estado basal (ahora el estado B_{1g}) hacia el estado A_{1g} , B_{2g} o E_g (los desdoblamientos están exagerados en la Figura 35). La transición $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ es bastante baja en energía para ser observada en el espectro visible. Si la distorsión es lo suficientemente fuerte, se pueden observar dos bandas de absorción

separadas en la región visible correspondientes a las transiciones a los niveles E_g y B_{2g} (o una banda ancha con un ligero desdoblamiento, como en $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

Para un complejo d^1 se podría esperar una sola banda de absorción correspondiente a la excitación de un electrón t_{2g} a un orbital e_g :



Sin embargo, el espectro de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, un ejemplo de un complejo d^1 , muestra aparentemente, dos bandas traslapadas en vez de una sola. ¿Como es esto posible? Una explicación utilizada comunmente es que el estado excitado sufre la distorsión de Jahn-Teller. Como en el ejemplo considerado anteriormente, la ocupación asimétrica de orbitales e_g puede desdoblar estos orbitales en dos de energías ligeramente diferentes (de simetría A_{1g} y B_{1g}). La excitación puede ocurrir ahora del nivel t_{2g} a cualquiera de estos orbitales. Así pues, como en el caso de la configuración d^9 , ahora existen dos estados excitados con ligera diferencia de energía. La consecuencia puede ser un ensanchamiento de una banda en el espectro que presenta dos picos pequeños, como en $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, o en algunos casos en dos picos más claramente definidos.

Bandas de Transferencia de Carga.

La Figura 38 muestra el espectro UV-Vis del complejo $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, en el que se aprecia una fuerte banda en el ultravioleta cercano (240 nm) que representa un ejemplo de una transición de *Transferencia de Carga Ligando-Metal* (TCLM) en la que un electrón disponible del Cl^- es promovido a un orbital predominantemente metálico.

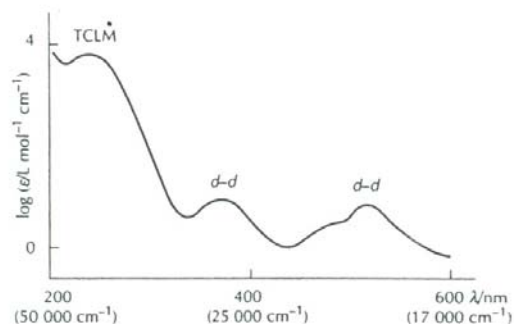


Figura 38. Espectro de absorción del complejo $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. El pico correspondiente a la transición ${}^2E \leftarrow {}^4A$ no es visible en esta figura.

La Figura 39 resume las transiciones clasificadas como transferencia de carga. Estas bandas generalmente son muy intensas, comparadas con las transiciones de campo ligando (Figura 36). Las bandas TCLM en la región visible del espectro pueden suceder si los ligandos tienen pares de electrones disponibles de energía relativamente alta (como en sulfuro y selenio), o si el metal tiene orbitales vacíos de baja energía. Por ejemplo, el HgS es rojo como resultado de la transición $\text{Hg}^{2+} (6s) \leftarrow \text{S}^{2-} (\pi)$.⁽²¹⁾

Una transición de *Transferencia de Carga Metal-Ligando* (TCML) es observada más comúnmente en complejos con ligandos que tienen orbitales llenos de alta energía con carácter fundamentalmente de metal (como metales con estados de oxidación bajos: M^{2+} , M^{3+}) y orbitales π^* vacíos de baja energía como los ligandos con grupos aromáticos.

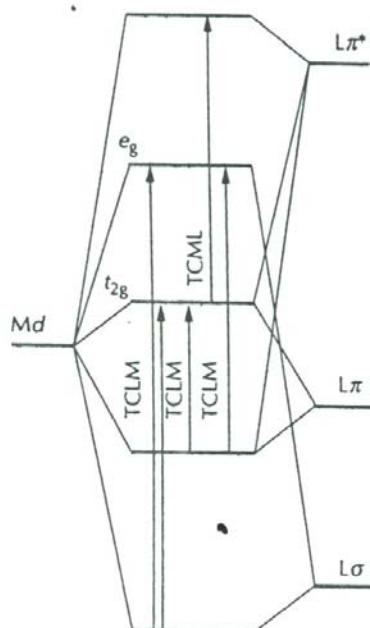


Figura 39. Resumen de las transiciones de transferencia de carga en un complejo octaédrico.

Reglas de Selección e Intensidades.

El contraste en la intensidad entre las bandas de transferencia de carga típicas y las de campo ligando hace pensar en cuáles son los factores que controlan la intensidad de las bandas de absorción. En un complejo aproximadamente octaédrico o plano cuadrado, el coeficiente de absorción molar máximo ϵ_{\max} (una medida de la intensidad de la absorción) para una transición de campo ligando, generalmente es menor o aproximadamente $100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En complejos tetraédricos ϵ_{\max} podría exceder los $250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En cualquiera de los casos anteriores, las bandas de transferencia de carga tienen ϵ_{\max} de entre 1000 y $50\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La intensidad de las bandas depende de la probabilidad de que se lleve a cabo una transición en particular, lo cual está gobernado por las reglas de selección.

Regla de Selección de Laporte.

Esta regla establece que en una molécula o ion centrosimétricos, las únicas transiciones permitidas son aquellas que van acompañadas de un cambio en su paridad. Esto es, las transiciones entre términos g y u son permitidas, pero un término g no se puede combinar con otro término g y un término u no puede combinarse con otro término u:



En un complejo centrosimétrico, las transiciones *d-d* de campo ligando son *g-g* y por lo tanto están *prohibidas por simetría*. Tomando en cuenta esta regla se explica que las bandas *d-d* sean tan poco intensas, comparadas con las de los complejos tetraédricos en donde la regla de Laporte no prohíbe las transiciones, debido a que los complejos tetraédricos no tienen centro de simetría.

La pregunta ahora es: ¿por qué ocurre la transición *d-d* aunque sea débilmente?. La regla de selección de Laporte puede relajarse de dos maneras. Primero, un complejo puede sufrir desviaciones de la simetría octaédrica perfecta debido a distorsiones impuestas por el empaquetamiento cristalino o a una asimetría de los ligandos. La otra forma es por vibraciones asimétricas que destruyen temporalmente el centro de inversión. En ambos casos, una banda *d-d* prohibida por Laporte tiende a ser mucho más intensa que una transición prohibida por espín, la cual revisaremos a continuación.

Reglas de Selección de Espín.

La regla de selección de espín establece que el campo electromagnético de la radiación incidente no puede cambiar la orientación relativa de los espines de electrones en un complejo. Por ejemplo, un par inicialmente antiparalelo $\uparrow\downarrow$ no puede

ser convertido a $\uparrow\uparrow$; así, un singlete ($S=0$) no puede experimentar una transición a un triplete ($S=1$). Esta restricción se resume por la regla $\Delta S=0$ para **transiciones permitidas por espín**.

El acoplamiento del momento angular orbital y de espín puede relajar la regla de selección de espín, pero aquellas transiciones **prohibidas por espín** ($\Delta S \neq 0$) generalmente son mucho más débiles que las que sí son permitidas.

La Tabla 4 muestra las intensidades típicas de transiciones electrónicas de complejos de la primera serie de elementos d .

Tabla 4. Intensidades de bandas espectroscópicas en complejos $3d$

Tipo de banda	$\epsilon_{\max}/(\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Prohibidas por espín	< 1
$d-d$ prohibidas por Laporte	20-100
$d-d$ permitidas por Laporte	≈ 250
Permitidas por simetría (como las TC)	1000-50 000