

La Teoría de Campo Cristalino (TCC) es un modelo teórico que describe la estructura electrónica de los compuestos de coordinación de los metales de transición.

Esta teoría explica algunas de las propiedades de los complejos de los metales de transición como magnetismo, color, entalpías de hidratación y estructuras de espinela (octaédrica), aunque no acierta a describir las causas del enlace.

La TCC fue desarrollada por los físicos Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck [1] en los años 1930. La TCC fue posteriormente combinada con la Teoría de Orbitales Moleculares para producir la Teoría del Campo de Ligandos que aunque resulta un poco más compleja permite explicar el proceso de formación del enlace químico en los complejos metálicos. La TCC fue originalmente desarrollada para sólidos.



**Hans Albrecht Bethe**  
(1906-2005)

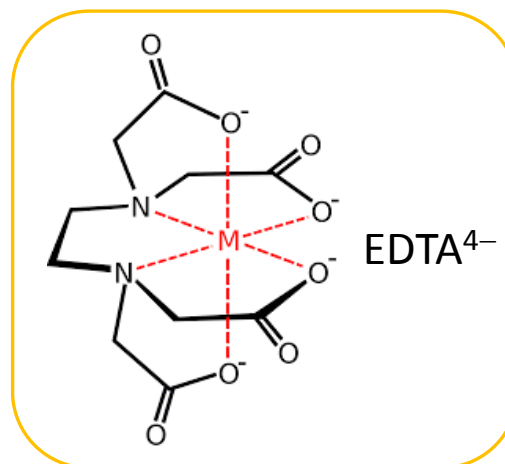
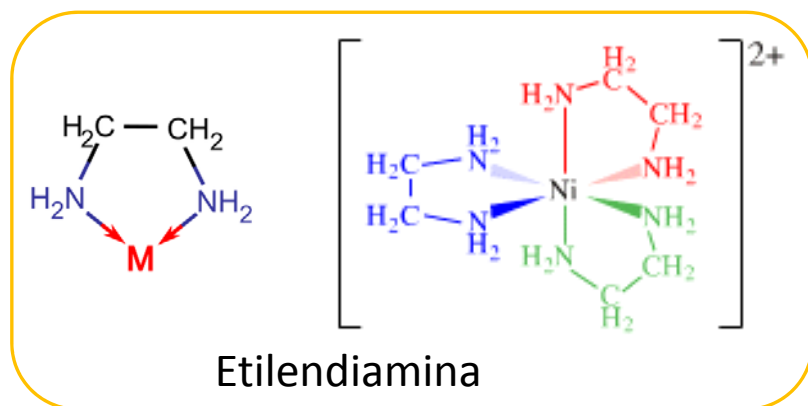


**John Hasbrouck Van Vleck**  
(1899-1980)

[1] J. H. Van Vleck, "Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group", *Phys. Rev.* **41**, 208 - 215 (1932)

### Recordando:

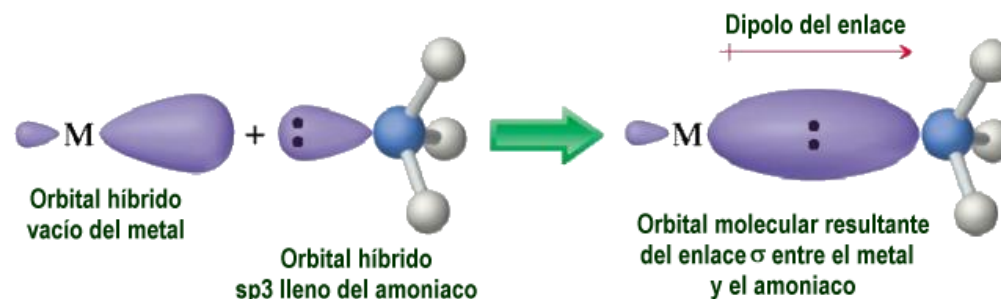
- Los complejos de coordinación contienen iones metálicos (átomo central) unidos a moléculas o aniones (ligandos). El conjunto metal-ligandos constituye la esfera de coordinación del complejo.
- El átomo del ligando unido al metal es el átomo donador y el número de átomos donadores es el número de coordinación.
- Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.
- Las geometrías de coordinación más comunes son tetraédrica, cuadrado plana y octaédrica.
- Los ligandos con un solo átomo donador se llaman ligandos monodentados.
- Los ligandos con varios átomos donadores se llaman ligandos polidentados (bidentados: 2 átomos donadores, ej. Etilendiamina, .... hexadentados: 6 átomos donadores, ej. EDTA<sup>4-</sup> )



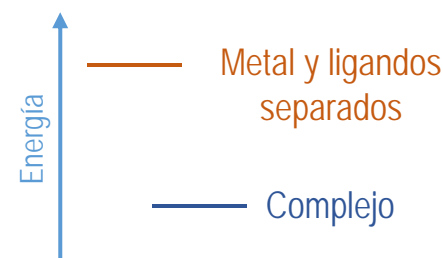
La formación de enlaces entre iones metálicos y ligantes puede verse como una interacción ácido-base de Lewis, donde el ion metálico actúa como ácido (acepta electrones) y los ligandos como bases (donan electrones).

Podemos suponer además que gran parte de la interacción atractiva metal-ligante se debe a las fuerzas electrostáticas entre la carga positiva del centro metálico y las cargas negativas de los ligandos.

Cuando los ligandos son neutros (por ejemplo  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NH}_3$ ) los extremos negativos de estas moléculas polares están orientados hacia el metal, de modo que el ligando dona un par de electrones al metal. En este caso la atracción es tipo ion-dipolo.



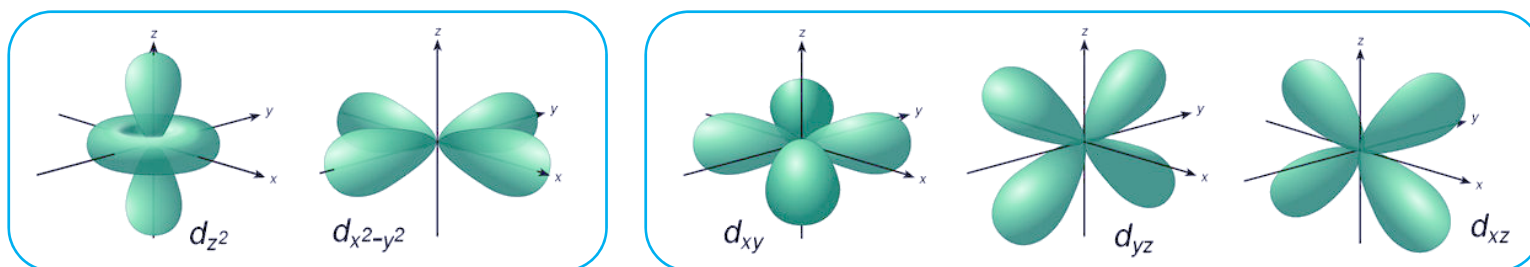
En ambos casos el resultado es el mismo: los ligandos son fuertemente atraídos hacia el centro metálico y el complejo resultante tiene menor energía que los fragmentos separados.



## Teoría del Campo Cristalino (TCC)

La TCC, aplicada a la química de coordinación de metales de transición, establece que en el elemento central (el metal) los electrones de valencia se encuentran en orbitales  $d$  que son degenerados en energía si el metal está aislado (sin ningún ligando coordinado).

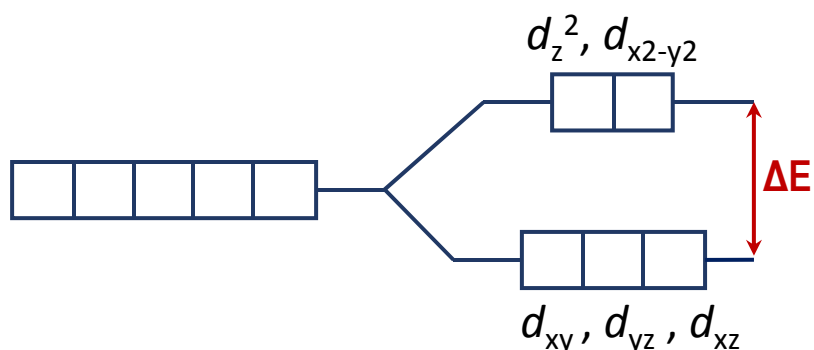
Pero cuando los ligandos se acercan al centro metálico se rompe la degeneración de los 5 orbitales  $d$ . Esto se debe a que no todos los orbitales  $d$  tienen la misma orientación espacial. Consideremos por ejemplo la geometría octaédrica ( $O_h$ ) con los ligandos aproximándose en la dirección de los ejes. Los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  tienen lóbulos orientados a lo largo de los ejes y por lo tanto en la dirección de los ligandos, mientras que los lóbulos de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  están orientados entre los ejes.



Además de las interacciones atractivas (responsables de que la energía del complejo sea menor que la de los fragmentos aislados) en la medida en que los ligandos se acercan al centro metálico también aparecen interacciones repulsivas. Estas son las que ocurren entre los electrones  $d$  del metal (los más externos) y las cargas negativas de los ligandos. Esta interacción se conoce como *campo cristalino*.

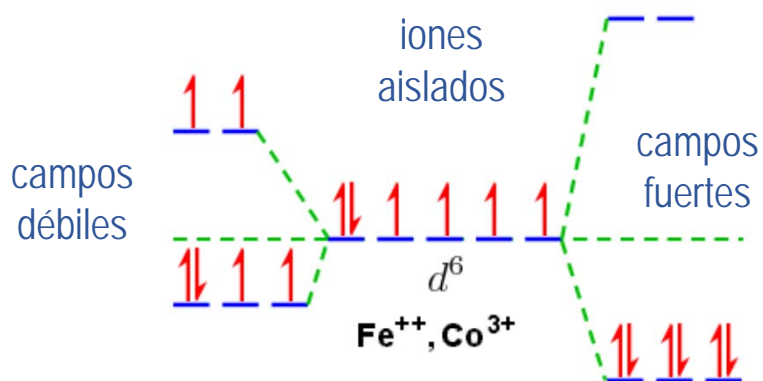
## Teoría del Campo Cristalino (TCC)

El campo cristalino causa que la energía de los electrones  $d$  del metal aumente, pero no de igual manera para todos. Los electrones en orbitales  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  experimentan repulsiones más fuertes que los electrones en orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  debido a su orientación espacial. Esto provoca una separación o desdoblamiento de energía en dos grupos de orbitales (tres de menor energía y dos de mayor energía), la diferencia de energía entre ellos se suele nombrar *energía de desdoblamiento de campo cristalino* y se representa como  $\Delta E$ ,  $10Dq$ ,  $D_0$ , o simplemente  $\Delta$ .



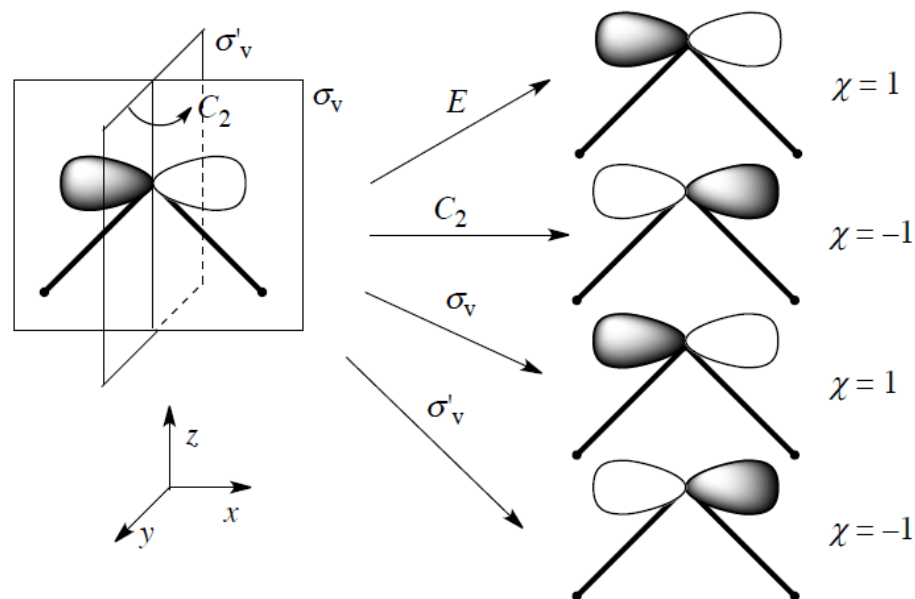
Dependiendo del valor de  $\Delta E$ , los electrones se pueden acomodar de diferente manera. Para valores pequeños (interacciones débiles, desdoblamiento pequeño)  $\Delta E$  es menor que la energía de apareamiento de los electrones y predomina la regla de máxima multiplicidad (*ligandos de campo débil*).

Para valores grandes de  $\Delta E$ , esta es mayor que la energía de apareamiento por lo que los electrones quedarán apareados en los niveles energéticos inferiores (*ligandos de campo fuerte*).



Simetría de Orbitales:

*Caracteres* ( $\chi$ ): Es el número que representa la respuesta de una propiedad dada cuando se le aplica una operación de simetría ( $\chi = 1$  si la propiedad no cambia,  $\chi = -1$  si se invierte). El conjunto de caracteres de una propiedad frente a todas las clases de operaciones de simetría de un grupo define su comportamiento de simetría:

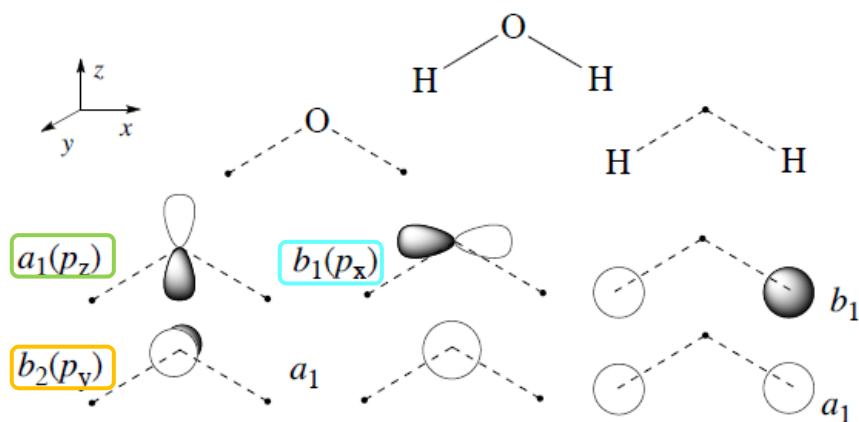


Conjunto de caracteres de un orbital  $2p_x$  en el átomo de O de la molécula de agua (grupo de simetría  $C_{2v}$ ). El conjunto de caracteres (1,-1,1,-1) se corresponde a un comportamiento tipo  $b_1$

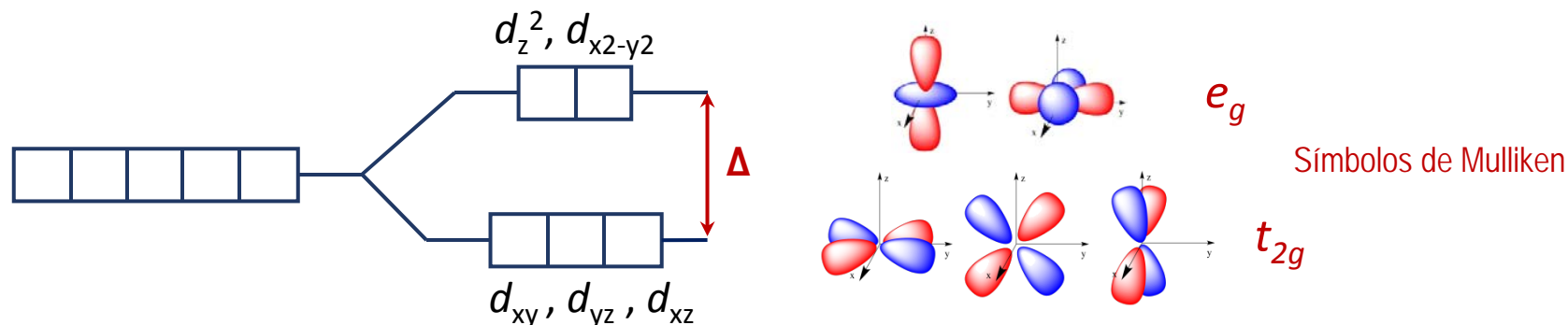
## Teoría del Campo Cristalino (TCC)

La nomenclatura utilizada (símbolos de Mulliken) para describir el comportamiento de simetría sigue las siguientes reglas:

- Las etiquetas  $a$  y  $b$  (o  $A$  y  $B$ ) se asignan a tipos de simetría no degenerados,  $e$  (o  $E$ ) a los doblemente degenerados, y  $t$  (o  $T$ ) a los triplemente degenerados.
- Las etiquetas  $A$  tienen  $\chi = 1$  con respecto al giro en torno al eje principal ( $C_n$ ), mientras que las etiquetas  $B$  tienen  $\chi = -1$  con respecto a este giro.
- Las etiquetas con comillas sencillas (') no cambian al reflejarse con respecto al plano horizontal ( $\sigma_h$ ), mientras que las que tienen comillas dobles (") si cambian.
- El subíndice  $g$  (gerade) indica invarianza con respecto a la inversión ( $i$ ), mientras que el subíndice  $u$  (ungerade) indica cambio de signo.
- Los subíndices  $1$  y  $2$  representan comportamientos simétrico y anti-simétrico, respectivamente, con respecto a la rotación en torno a los ejes  $C_2$  perpendiculares al eje principal ( $C_n$ ). Si no existiera ningún eje  $C_2 \perp C_n$ , los subíndices  $1$  y  $2$  se refieren entonces a comportamientos simétrico y anti-simétrico con respecto a las reflexiones en los planos verticales  $\sigma_v$  y  $\sigma_d$ .



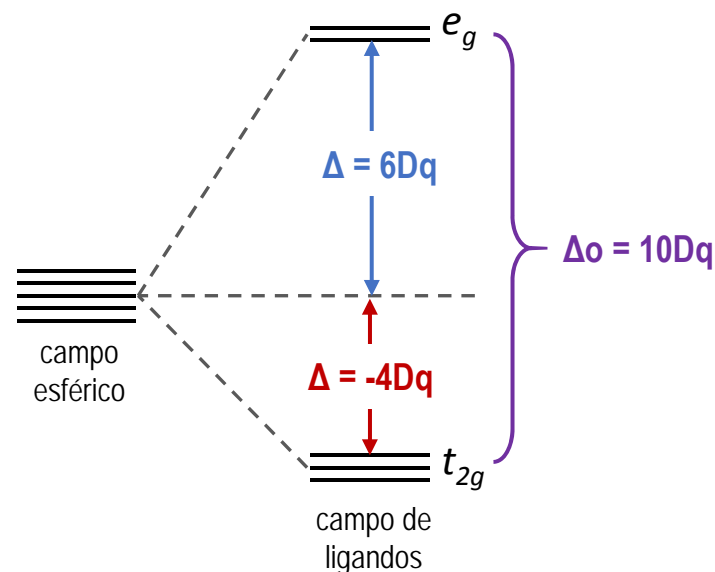
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



**Energía de estabilización del campo cristalino (EECC):** es la estabilidad relativa que resulta de colocar un ion de un metal de transición en un campo cristalino generado por un grupo de ligandos, con respecto a colocar a ese mismo ion en un campo esférico.

Los orbitales atómicos  $d$  se en el campo formado por un grupo de ligandos, algunos terminan con una energía menor (y otros con una energía mayor) que la que tendrían en un campo perfectamente esférico conocido como baricéntrico (donde estarían degenerados los 5).

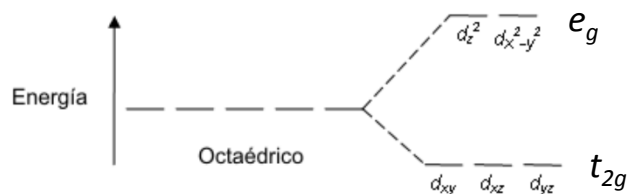
En el caso octaédrico, el grupo  $t_{2g}$  se convierte en un grupo de menor energía que los orbitales en el baricentro, mientras que los orbitales  $e_g$  son de mayor energía.





Efectos del campo cristalino para campos octaédricos débiles y fuertes:

Campo débil

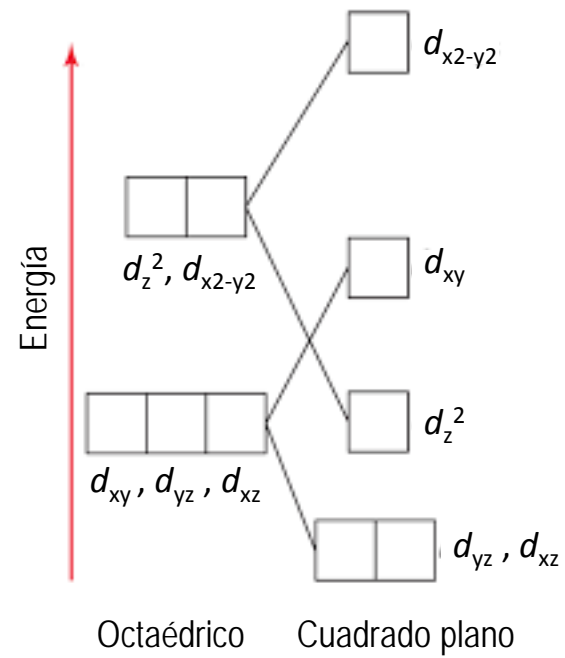
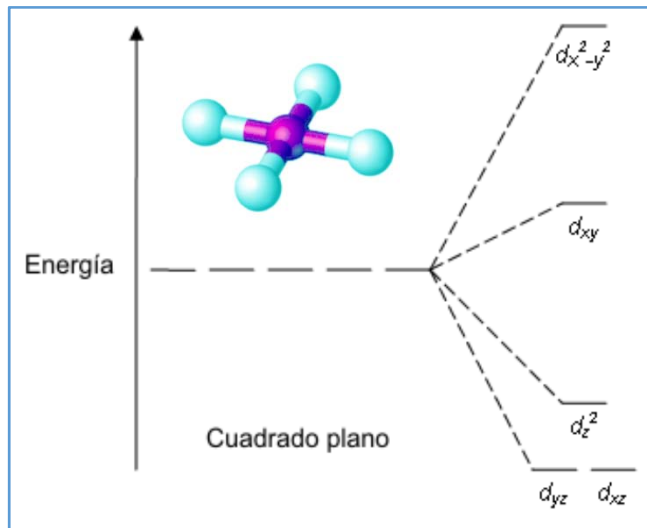
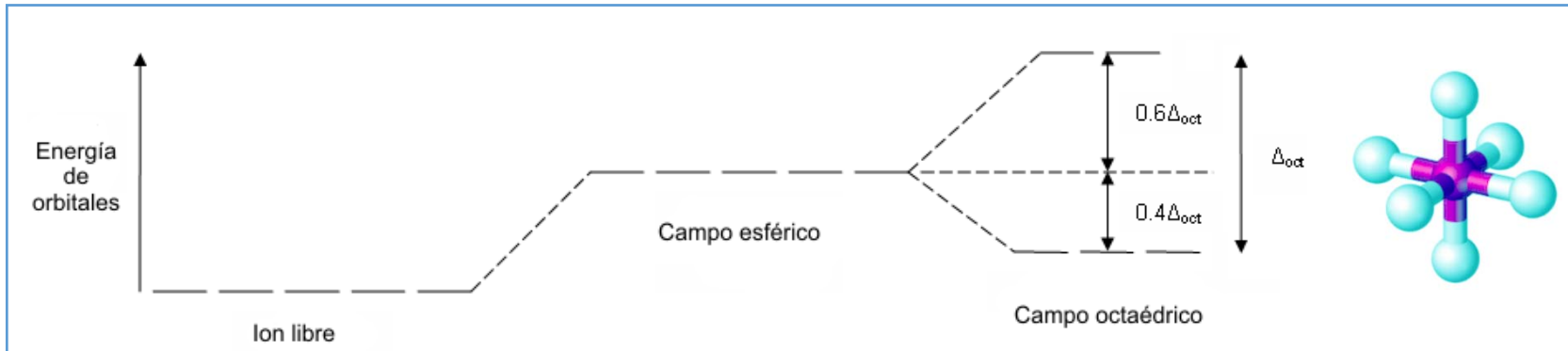


Campo fuerte

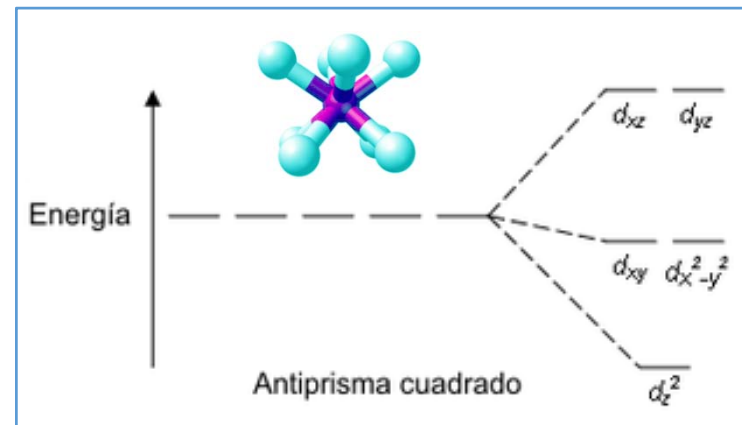
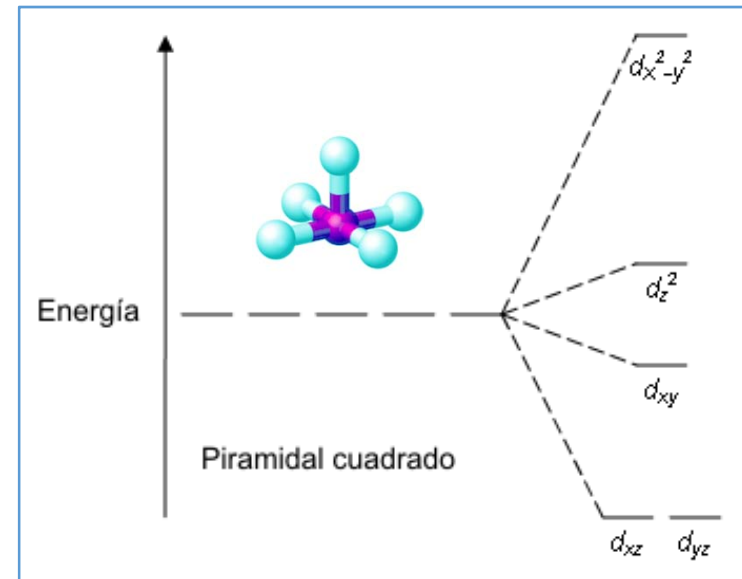
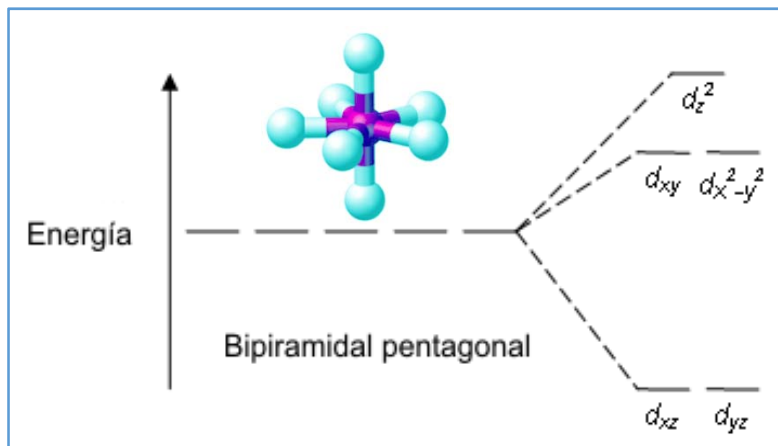
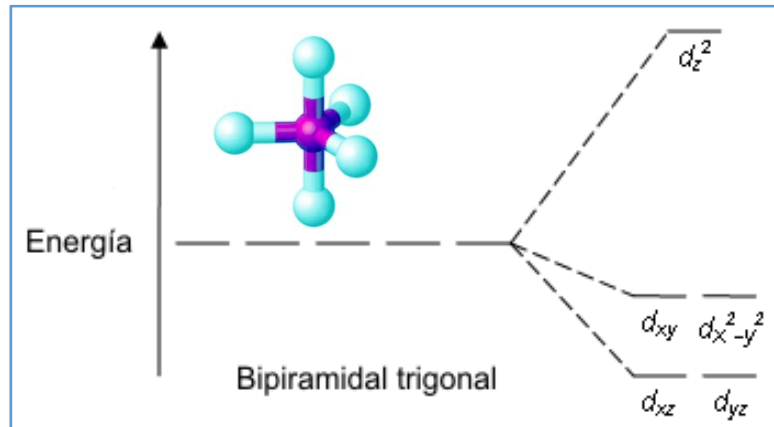
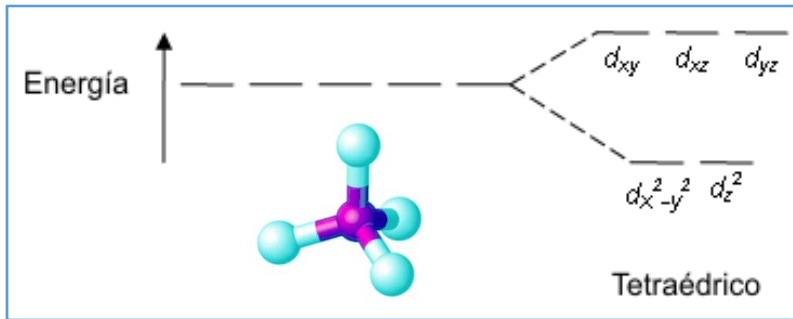
$d^n$	Configuración	$e_{no-ap}$	$par e$	EECC
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	0	$-4Dq$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	0	$-8Dq$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	0	$-12Dq$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	0	$-6Dq$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0	0
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	1	$-4Dq + A$
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	2	$-8Dq + 2A$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	3	$-12Dq + 3A$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	4	$-6Dq + 4A$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	5	5A

$d^n$	Configuración	$e_{no-ap}$	$par e$	EECC
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	0	$-4Dq$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	0	$-8Dq$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	0	$-12Dq$
$d^4$	$t_{2g}^4$	2	1	$-16Dq + A$
$d^5$	$t_{2g}^5$	1	2	$-20Dq + 2A$
$d^6$	$t_{2g}^6$	0	3	$-24Dq + 3A$
$d^7$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	3	$-18Dq + 3A$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	3	$-12Dq + 3A$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	4	$-6Dq + 4A$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	5	5A

# Teoría del Campo Cristalino (TCC)



# Teoría del Campo Cristalino (TCC)

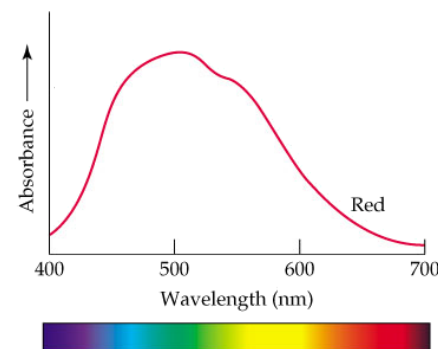
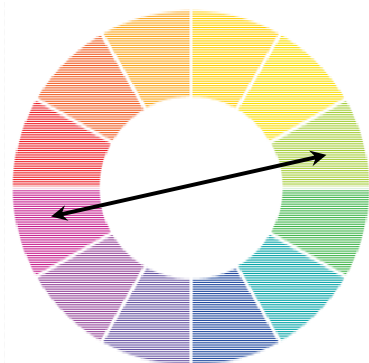


## Teoría del Campo Cristalino (TCC)

El diferente ordenamiento electrónico, dependiendo de que los ligandos sean de campo fuerte o campo débil, tiene implicaciones en las propiedades de los compuestos.

Por ejemplo en su color:

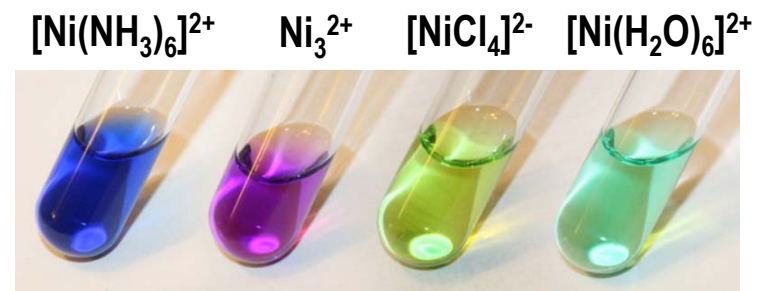
Los valores de  $\Delta E$  son del mismo orden de magnitud que la energía de los fotones de luz visible, por lo que un complejo de metal de transición puede absorber luz visible, lo que causa la excitación de un electrón  $d$  de los niveles de menor energía a los orbitales  $d$  de mayor energía. Un ejemplo sencillo es el del ión  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ya que el Ti(III) tiene un solo electrón en orbitales  $3d$ . En este caso  $\Delta E = 235 \text{ kJ/mol}$ , que se corresponde a una longitud de onda de 510 nm. La absorción de radiación de 510 nm, necesaria para que ocurra la transición, confiere un color púrpura al  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .



## Teoría del Campo Cristalino (TCC)

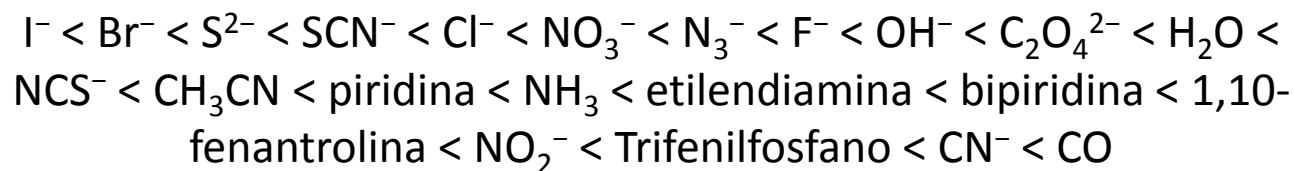
*Enlace Químico*

El valor de  $\Delta E$ , y en consecuencia el color, de un complejo dependen tanto del centro metálico como de los ligandos unidos a él.

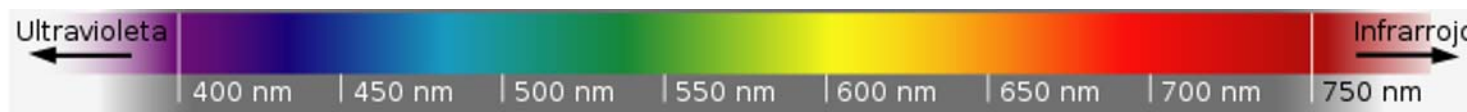
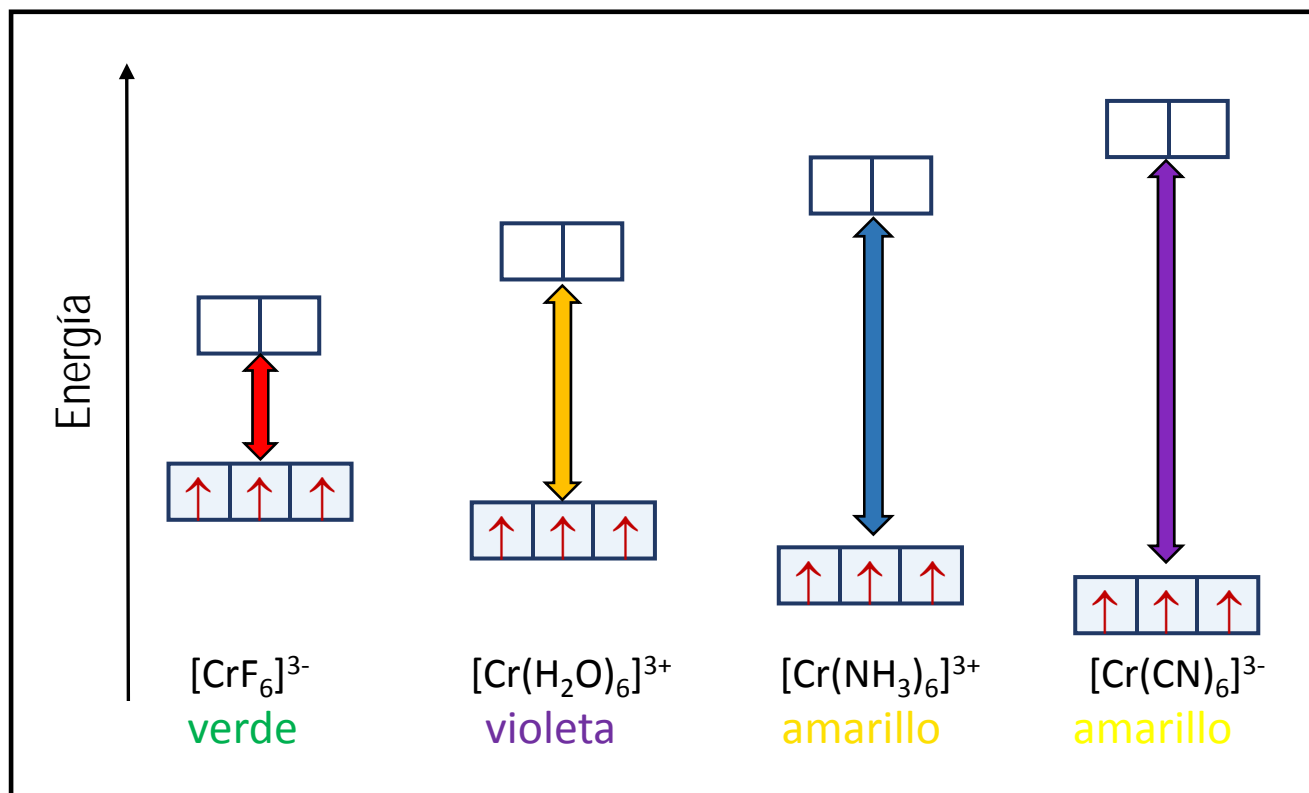


Los centros metálicos aumentan  $\Delta E$  en la medida en que aumenta su tamaño, el número de ocupación de los orbitales d, y el estado de oxidación.

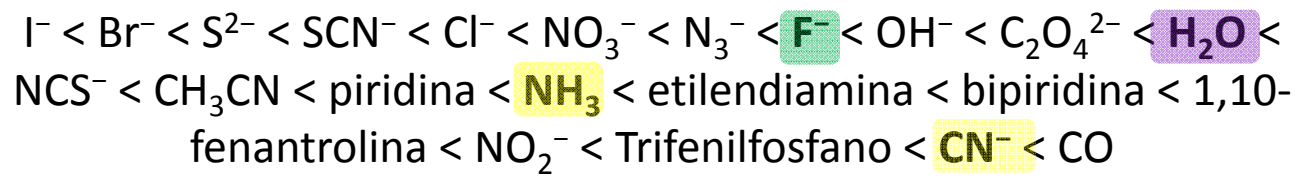
Los ligandos se pueden ordenar según la magnitud de desdoblamiento de campo cristalino que generan (o sea según su capacidad para aumentar  $\Delta E$ ) según:



Esta lista se conoce como serie espectroquímica



serie  
espectroquímica

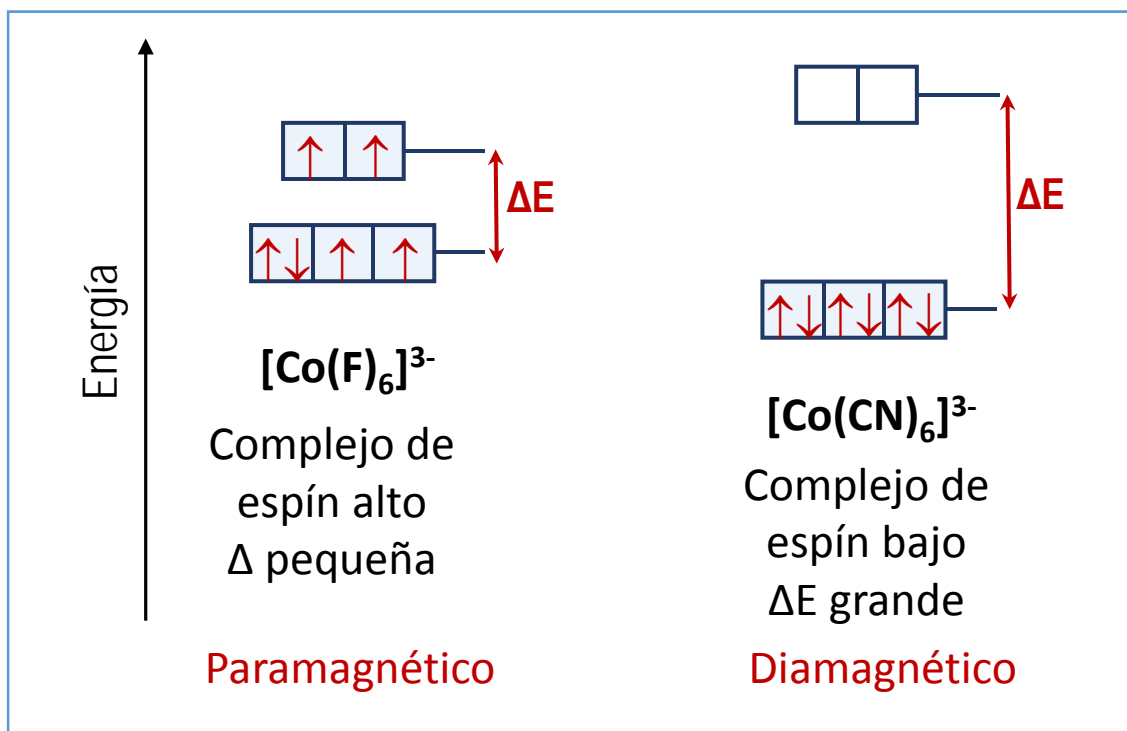
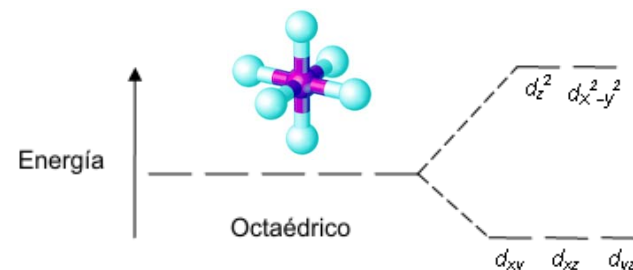


## Teoría del Campo Cristalino (TCC)

La TCC también permite explicar las propiedades magnéticas.

Usemos como ejemplo los complejos de Co con los ligantes  $F^-$  y  $CN^-$ .

Co(0):  $4s^2 3d^7$       Co(III):  $4s^0 3d^6$   
 $F^-$  : ligando de campo débil (o bajo)  
 $CN^-$  : ligando de campo fuerte (o alto)



La fortaleza del campo puede estimarse con mediciones espectroscópicas.