An abstract background featuring vibrant blue and white light trails and streaks that create a sense of dynamic movement and energy against a solid black background. The light patterns are concentrated on the left side of the image, with some trails extending towards the center.

Dicroísmo Circular en complejos Inorgánicos y el caso del $[\text{Co}(\text{en})_3]$

by Martín Pérez Comisso



Nociónes Historica

Las propiedades quiropticas de los complejos tipo Wegner fueron tema de investigacion en 1930 por Jaeguer, Mathieu, Lowry y Kunh

La primera molécula en determinarse completamente sus caracterisaticas quirales fue el $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ por medio del metodo de scattering anomalo de rayos X.

Moffit intródujo la primera teoria mecanocúantica sobre la actividad óptica en complejos de metales de transición.

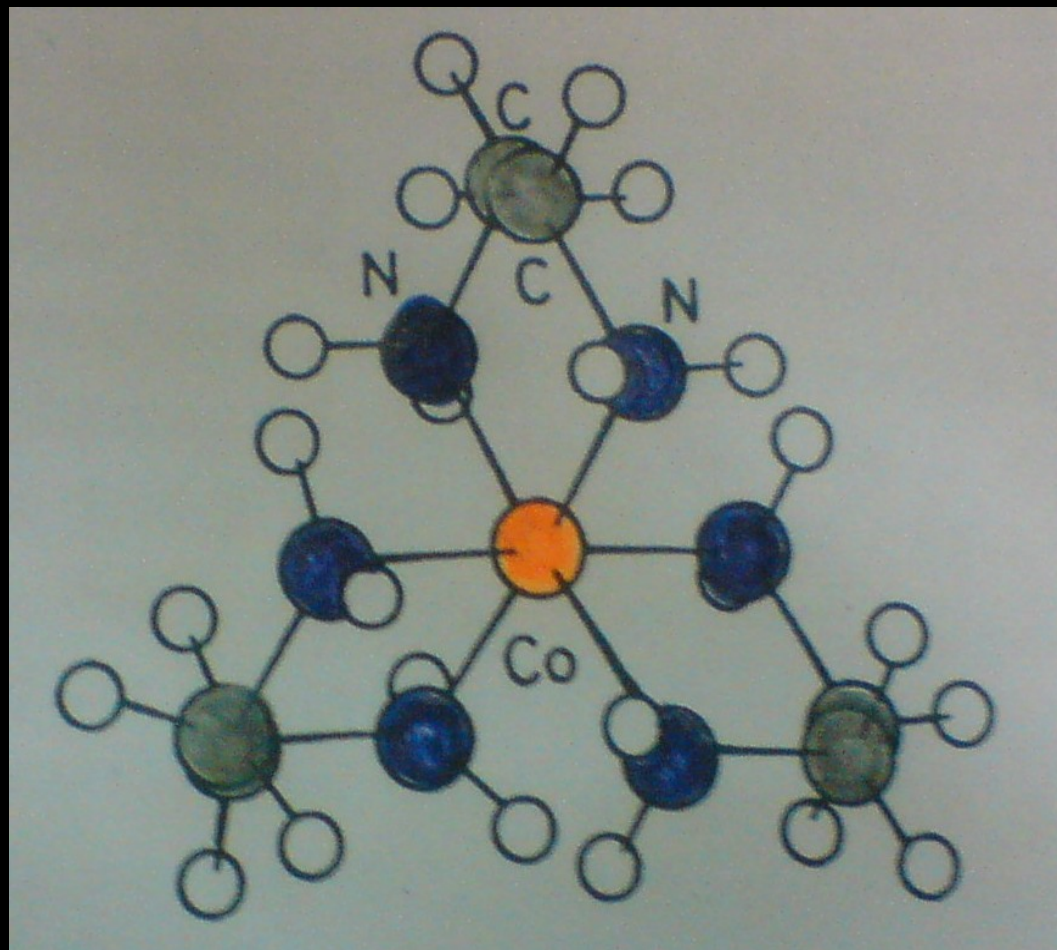


Objeto de Estudio

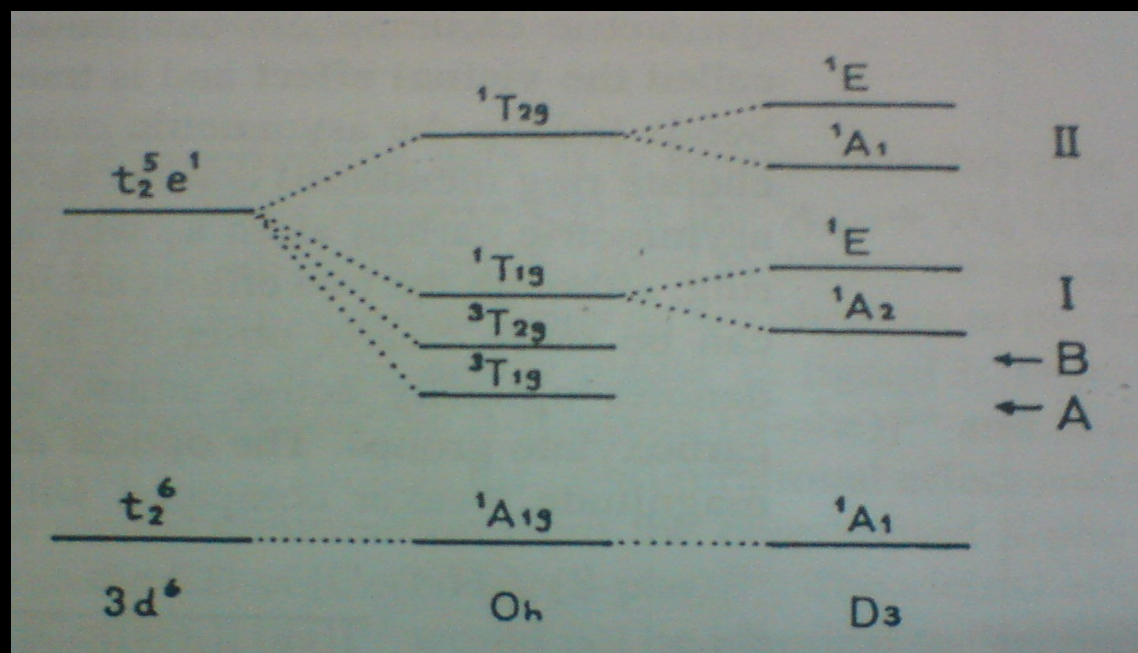
Los principales compuestos que se estudian son los complejos octaédricos del tipo $[M(AA)_3]^{n+}$ y $\text{cis-}[MX_2(AA)_2]^{n+}$ donde la actividad óptica aumenta a causa del arreglo helicoidal de los anillos de ligando que se forman por los ligantes AA.

Los metales más estables son los de configuración electrónica d6 y d3 como el Co(III) Cr(III) Rh(III) y Pt (IV) AA denota un ligante diamina o un dicarboxilato.

El Tris(etilendiamino)cobalto (III) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



Son muy estudiados debido a que son uno de los compuestos con iones bidentados mas comunes. El isomero Λ es dextrogiro con respecto a la linea D del sodio, presenta simetria D3, como el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. El complejo tiene orbitales no degenerados en su estado basal del ion de tipo t_2^6 al excitarse queda como $t_2^5 e^1$



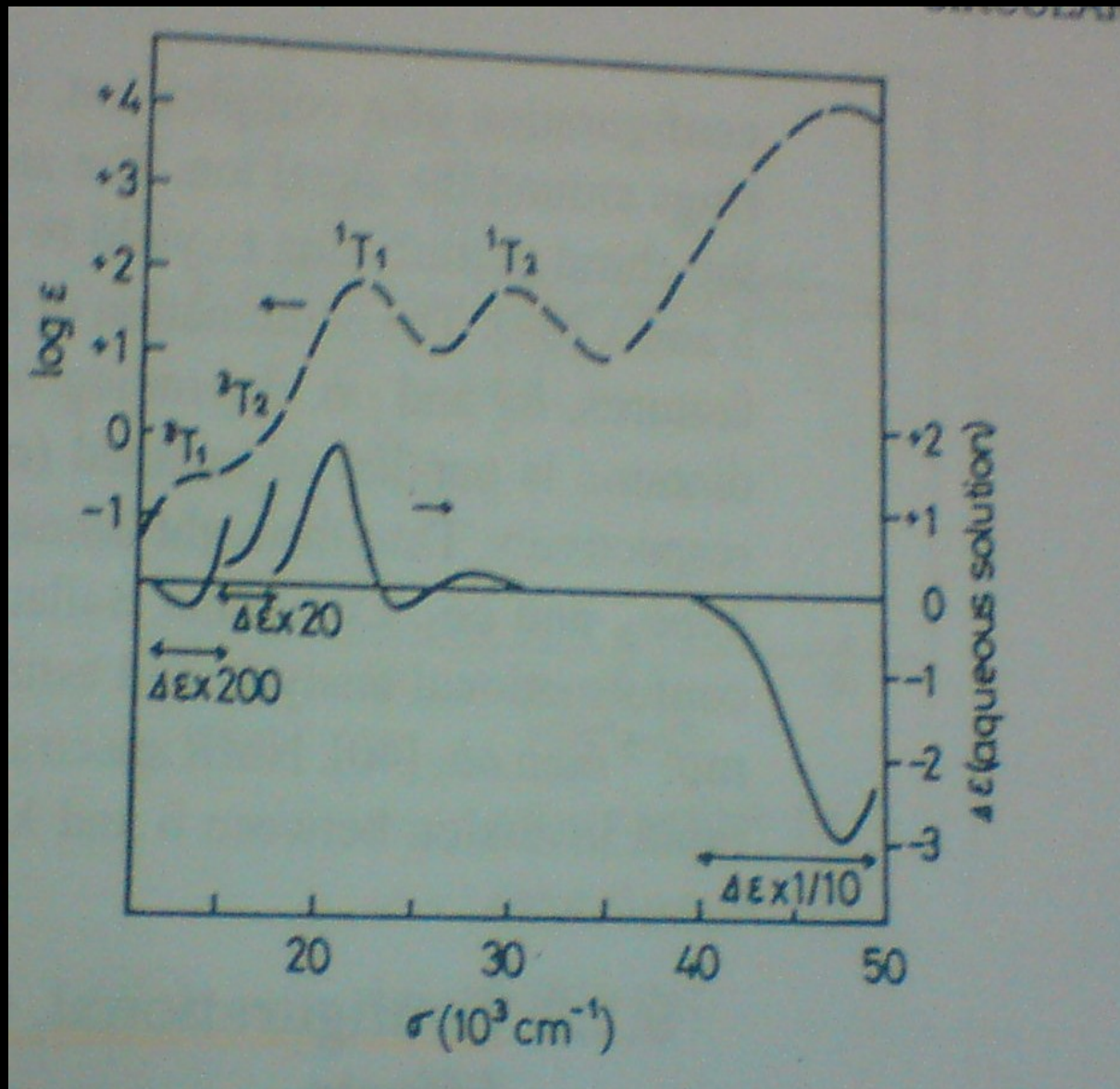


El Espectro de absorcion consiste en 5 bandas de 3 grupos:

A) 2 absorciones debiles en el infrarojo lejano provenientes de los saltos de $^1A_{1g}$ al $^3T_{2g}$ y un salto con spin prohibido en $^3T_{2g}$.

B) 2 bandas moderadas dentro del visible y el UV cercano las cuales se relacionan con las transiciones de spin permitidas $^1A_{1g}$ a $^1T_{1g}$ y $^1A_{1g}$ a $^1T_{2g}$

C) Una gran banda en la region ultravioleta de muchas otras transiciones.



Efectos Conformacionales

Existen 8 ismeros de este complejo: $\Lambda(\delta\delta\delta)$, $\Lambda(\delta\delta\lambda)$, $\Lambda(\delta\lambda\lambda)$, $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$, $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$, $\Delta(\lambda\lambda\delta)$, $\Delta(\lambda\delta\delta)$, $\Delta(\delta\delta\delta)$ donde las letras mayusculas corresponden a la configuracion absoluta del complejo.


Los atomos del anillo etileno presentan dos conformaciones δ y λ , estas al combinarse con las configuraciones absolutas modifican la geometria lel y ob dependiendo del enlace C-C de la etilendiamina puede ser paralelo u oblicuo del eje central del ion complejo. El conformero con lel_3 es 7,6 KJ mas estables que el con ob_3



Efectos configuracionales, conformacionales y vecinales

El movimiento del anillo de cinco miembros del quelato puede ser evitado introduciendo metilos en el ligante, impidiendo la libre rotación (pn=propiletilamina) quedando con las configuraciones $\Lambda(\delta\delta\delta)\text{-lel}_3$ y $\Delta(\delta\delta\delta)\text{-ob}_3$ cada uno con dos isomeros posibles mer y fac dependiendo de la orientacion que toman los grupos metilos, sin afectar la actividad optica.

El efecto configuracional permanece, mientras que los cambios conformacionales del anillo quelado no son constantes.

An abstract graphic on the left side of the slide, featuring dynamic, flowing lines of light blue and white against a solid black background. The lines create a sense of movement and energy, resembling light trails or molecular structures.

Si un átomo asimétrico esta a alguna distancia de un cromoforo simetrico puede inducir su actividad óptica en el cromoforo debido al Efecto Vecinal que es un fenomeno cooperativo, como lo son las configuraciones magneticas ferro y antiferro.

Al determinar las energias de los efectos conformacionales, configuracionales y vecinales obtenemos mucha mejor información del sistema y podemos describirlo con mucha mayor seguridad ya que no solo conocemos las propiedades ópticas, si no otros efectos químicos causados por la quiralidad.

Fuerza Rotatoria


La fuerza rotatoria R , esta definida por Moscowitz quien lo define como el producto de los vectores momento magnetico y electrico de un electrón, cuya definicion mas simple es:

$$R_{oa} = \mu_{oa} m_{oa} \cos(\mu, m)$$

El orden de magnitud de R esta aproximado en $0,927e-38$ cgs.

Dada la dificultad técnica de la época para calcular estos valores, Moffit introdujo la fuerza rotacional reducida $[R]$, que es un valor adimensional que se define como:

$$[R] = \{100R / \mu_D \mu_B\} \times (1,08e40) \times R$$



Esta fuerza se calcula tanto teorica como experimentalmente y nos sirve para cuantificar la energia en los saltos a distintos niveles. En el $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ ha sido estudiada de ambas formas. Los modelos de Liehr y de Karipides & Piper no fueron adecuados para las representaciones D3 de la actividad óptica en los orbitales de tipo d-d de los campos de ligantes.

Evans, Schereiner y Hansen explicitarón y permitieron la interaccion de uno o diferentes anillos de quelantes para dar un explicación suficiente al sistema. Todos los valores predecidos por los autores fueron confirmados experimentalmente por Kuroda, tanto para las interacciones M-L como M-M, dandole así tambien validez al método teórico utilizado, obteniendose la siguiente tabla


Complejo	Observado				Calculado		
	R(E)	R(A2)	R(T1)a	R(T1)b	R(E)	R(A2)	R(T1)
Λ -2[Co(en)3]Cl3·NaCl·6H2O	+62,9	-58,6	+4,3	+4,4	+63,8	-59,8	+4,0
	+52,6				+50,3	-45,7	+4,6
	+50,9						
Λ -[Co(en)3]Br3·H2O	+59,9	-55,7	+4,2	+4,4	+63,8	-59,8	+4,0
Λ -[Co(S-pn)3]Br3	+38,1	-36,6	+1,5	+4,2	+65,1	-61,3	+3,8
Λ -[Co(S,S-chxn)3]Cl3·5H2O	+56,5	-51,1	+5,4	+3,9	+78,1	-74,0	+4,1
Λ -[Co(S,S-cptn)3]Cl3·4H2O	+57,3	-54,5	+2,8	-4,3	+69,3	-65,4	+3,9
Λ -[Co(S,S-ctn)3]Cl3·2H2O	+12,5	-14,5	-2,0	+1,9	+57,7	-55,3	+2,4
Λ -[Co(tmd)3]Br3	+31,1	-38,7	-7,6	-4,9	+93,0	-89,3	+3,7



Conclusiones

El fenomeno de la quiralidad en los compuestos orgánicos fue la causa de que Van't Hoff ganase el premio Nobel en 1901, aunque este fenomeno no es exclusivo de los compuestos orgánicos como se penso en un comienzo, tambien es propiedad de muchisimos compuestos de coordinación, cosa que Werner demostró en 1913.

Al pasar de los años el estudio de la quiralidad en estos compuestos se fue expandiendo y perfeccionando a medida que tambien se desarrollaron nuevas tecnicas y conceptos para poder describir el fenomeno.



El ión $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ fue el primer complejo en donde se desentrañaron sus propiedades quirales y del cuál disponemos muchísima información sobre sus transiciones, sus estados conformacionales, configuracionales y vecinales. La estabilidad de este complejo sumado a su versatilidad para intercambiar ligantes y observar nuevas propiedades ha sido de enorme ayuda para la desarrollo de nuevas técnicas y estrategias para el estudio de las propiedades quirópticas.