

¿Puede la teoría de enlace de valencia ayudar a comprender las geometrías de los complejos que poseen elevados índices de coordinación?

Ángel Terrón,* Ángel García-Raso y Miquel Barceló-Oliver

Resumen: La teoría de enlace de valencia permite entender los índices de coordinación superiores a 8 y conocer el conjunto concreto de orbitales del metal *s*, *p*, *d* o *f* que participan en los enlaces en un complejo de una geometría definida. Así, las estructuras de los complejos con índices de coordinación 8 ó 9 se interpretan fácilmente. Por otra parte, a partir de la bibliografía existente, se puede concluir que no existen complejos con ligandos monodentados capaces de presentar índices de coordinación superiores a 9 y sólo con ciertos ligandos polidentados se obtienen valores más altos.

Palabras clave: Enlace de valencia, hibridación, lantánidos, actínidos, estructuras.

Abstract: In the present paper, valence bond theory is used to rationalize the higher coordination numbers using the precise set of *s*, *p*, *d* or *f* orbitals that participate in a defined geometry. For coordination numbers eight and nine, some troubles are clearly solved. For coordination numbers ten to twelve, looking at the data of the literature we can conclude that do not exist monodentate ligands which offer the capability to form such coordination numbers.

Keywords: Valence bond theory, hybridization, lanthanides, actinides, structures.

Introducción

La teoría del campo cristalino nos permite explicar que, normalmente, sólo los iones d^0 , d^1 y d^2 presentan índices de coordinación superiores a siete, lo que está en concordancia con la presencia de un máximo de 18 electrones en el complejo y la lógica repulsión entre los ligandos.^[1] No obstante, no existe en la bibliografía ningún ejemplo de geometría cúbica en complejos de metales de transición y tampoco se conoce una explicación satisfactoria de este resultado experimental. Asimismo, índices de coordinación elevados (entre 8 y 12) son habituales en la química de lantánidos y actínidos y la formación de estas geometrías se suele explicar mediante criterios de repulsión entre ligandos o haciendo uso de efectos estéricos, si bien un porcentaje de covalencia puede ser importante en algunos casos.^[2,3] La creciente importancia de la química de los elementos del bloque *f* y su uso en RMN, luminiscencia o biología^[2,3] justifican, como mínimo por su interés pedagógico, la necesidad de comprender las geometrías de coordinación de estos elementos.

La determinación de la estructura y simetría moleculares de moléculas sencillas se explica habitualmente mediante el uso conjunto de las teorías de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR) y de enlace de valencia (EV).^[1,4-6] El concepto de hibridación sugerido por la teoría de EV y ciertas geometrías asociadas se encuentran íntimamente ligadas,^[1] aunque no siempre se conoce el grupo concreto de orbitales que participan. Es de sobra conocido que la teoría de grupos, mediante la utilización de la tabla de caracte-

res,^[6] nos permite obtener el conjunto concreto de orbitales implicados en la formación de un grupo de híbridos que posean una geometría determinada. Así, libros de texto ampliamente utilizados como los de los profesores Huheey^[1] y Housecroft^[5] proponen las hibridaciones $sp^3d[z^2]$ para una geometría de bipirámide trigonal y $sp^3d[x^2-y^2]$ para una pirámide de base cuadrada. Evidentemente, el conocimiento del conjunto preciso de orbitales involucrados en el enlace nos ofrece mucha más información y éste fue el objetivo de un artículo previo: desarrollar un método gráfico que permita calcular de manera rápida y precisa el conjunto de orbitales que participan en cada molécula.^[7]

Índice de coordinación 8 (IC 8):

IC 8: Antiprisma cuadrado

Los complejos $M_2[XeF_8]$ ($M = Rb, Cs$) son los compuestos de xenón más estables descritos en la bibliografía, ya que sólo se descomponen al calentarlos por encima de 400 °C (673 K). La estructura de rayos X del anión $[XeF_8]^{2-}$ confirma que se trata de un antiprisma cuadrado (Figura 1),^[4,8] lo que resulta difícil de reconciliar con la simple aplicación de la teoría VSEPR porque ésta es incapaz de predecir un orbital concreto vinculado al par de electrones no enlazante del Xe(VI).^[4] No obstante, si aplicamos la teoría de EV se puede deducir una hibridación sp^3d^4 para un antiprisma cuadrado (Tabla 1) en la que no participa el orbital $d[z^2]$. El par de electrones no enlazante del Xe(VI) se situará en el orbital $d[z^2]$, ¡sin ocupar un noveno vértice!, ya que los lóbulos de este orbital $d[z^2]$ se dirigen hacia el centro de las dos caras cuadradas del poliedro (Figura 2).

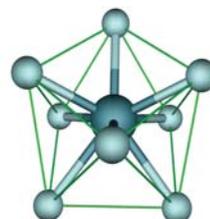


Figura 1. Estructura de rayos X del anión $[XeF_8]^{2-}$.^[8]



A. Terrón



A. García-Raso



M. Barceló-Oliver

Departament de Química. Facultat de Ciències. Universitat de les Illes Balears, campus UIB, E-07122, Palma de Mallorca (Spain).

C-e: angel.terron@uib.es

Recibido: 14/03/2007. Aceptado: 01/10/2007.

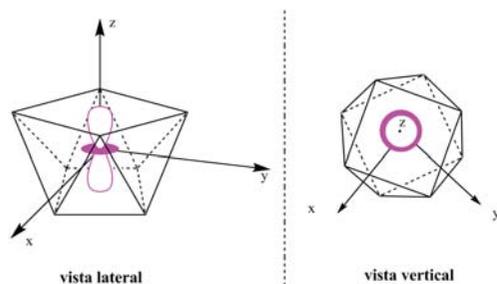


Figura 2. Antiprisma cuadrado en donde se muestra la función angular del orbital $d[z^2]$ (en el centro).

Esta geometría la presentan diferentes complejos de los lantánidos y actínidos, tales como el catión $[\text{Nd}(2\text{-piridona})_8]^{3+}$.^[3] En este caso se puede entender mejor este índice de coordinación con una hibridación sp^3f^4 , donde (Tabla 1) se han sustituido los orbitales d por orbitales f pertenecientes a la misma representación irreducible.

De esta forma, los tres electrones f del Nd(III) quedarían situados en los tres orbitales f que no pertenecen al conjunto de la hibridación, lo que está de acuerdo con los valores de las medidas magnéticas del complejo.

IC 8: Coordinación cúbica

No se conoce ningún ejemplo de coordinación cúbica que implique iones metálicos del bloque d , si exceptuamos el complejo $[\text{La}(2,2'\text{-bipiridina-N,N'-dióxido})_4]^{3+}$, en cuya estructura los átomos de oxígeno ocupan los vértices de un cubo y el ión La(III) se sitúa en el centro.^[3,9]

No obstante, a pesar del ejemplo anterior, no se han descrito otros complejos que impliquen iones metálicos de la serie d

Tabla 1. Algunos de los esquemas de hibridación posibles para diferentes poliedros de coordinación.

Hibridación	Grupo	Representación irreducible
Antiprisma cuadrado		
sp^3d^4	D_{4h}	$\Gamma = A_1g(s) + B_2g(p_z) + E_1g(p_x, p_y) + E_2g(d(x^2-y^2), d(xy)) + E_1g(d(xz), d(yz))$
sp^3f^4	D_{4h}	$\Gamma = A_1g(s) + B_2g(p_z) + E_1g(p_x, p_y) + E_2g(f(xz), f(yz), f(x^2-y^2)) + E_1g(f(x^2-3y^2), f(y(3x^2-y^2)))$
Cubo		
sp^3d^3f	O_h	$\Gamma = A_1g(s) + T_{1g}(p_x, p_y, p_z) + T_2g(d(xz), d(yz), d(xy)) + A_{1g}(f(xyz))$
sd^3f^3	O_h	$\Gamma = A_1g(s) + T_{1g}(f(x^2), f(y^2), f(z^2)) + T_2g(d(xz), d(yz), d(xy)) + A_{1g}(f(xyz))$
Bipirámide hexagonal		
sp^3d^3f	D_{6h}	$\Gamma = 2A_1g(s), (d(z^2)) + E_2g(d(x^2-y^2), d(xy)) + A_{2g}(p_z) + B_{1g}(f(x^2-3y^2)) + E_{1g}(p_x, p_y)$
sd^3f^3	D_{6h}	$\Gamma = 2A_1g(s), (d(z^2)) + E_2g(d(x^2-y^2), d(xy)) + A_{2g}(f(z^2)) + B_{1g}(f(x^2-3y^2)) + E_{1g}(f(xz), f(yz))$
Dodecaedro de caras triangulares		
sp^3d^4	D_{2d}	$\Gamma = 2A_1g(s), (d(z^2)) + 2B_2g(p_x, p_z), (d(xy)) + 2E_g(p_x, p_y), (d(xz), d(yz))$
sp^3d^3f	D_{2d}	$\Gamma = 2A_1g(s), (d(z^2)) + 2B_2g(p_x, p_z), (d(xy)) + 2E_g(p_x, p_y), (f(xz), f(yz))$
Prisma trigonal triacado		
sp^3d^4	D_{3h}	$\Gamma = 2A_1g(s), (d(z^2)) + 2E_g(p_x, p_y), (d(x^2-y^2), d(xy)) + A_2g(p_z) + E''g(d(xz), d(yz))$
sp^3d^3f	D_{3h}	$\Gamma = 2A_1g(s), (d(z^2)) + 2E_g(p_x, p_y), (f(xz), f(yz)) + A_2g(p_z) + E''g(d(xz), d(yz))$
Icosaedro		
sp^3d^5f	I_h	$\Gamma = A_1g(s) + T_{1g}(p_x, p_y, p_z) + H_g(d(xz), d(yz), d(xy), d(z^2), d(x^2-y^2)) + T_{2g}(f(x^2), f(y^2), f(z^2))$

con geometría cúbica. Este hecho se suele justificar por la repulsión entre los ligandos, lo que se traduce en una mayor facilidad para adoptar otro tipo de geometrías tales como el antiprisma cuadrado o el dodecaedro de caras triangulares. Frente a este comportamiento de la serie d , los actínidos presentan unas características muy diferentes, ya que es fácil concluir que la geometría cúbica no es rara entre sus complejos. Efectivamente, existen ejemplos con ligandos tan simples como el anión isotiocianato, tal como $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$ (Figura 3).^[10]

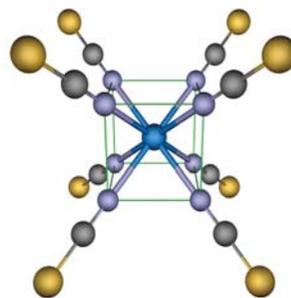


Figura 3. Estructura de rayos X del anión $[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$.^[10]

Aunque algunos autores consideren esta geometría como el resultado de las interacciones entre el complejo aniónico de uranio y el contraión catiónico de la estructura cristalina, resulta curioso darse cuenta que una geometría regular con buena estabilización del campo cristalino (por ejemplo, dos tetraedros ensamblados) nunca aparece en los elementos de transición del bloque d .

Los orbitales implicados en una hibridación cúbica (Tabla 1) son $sp^3d^3f[xyz]$, mientras que los orbitales $d[z^2]$ y $d[x^2-y^2]$ no participan, lo que puede ser fácilmente racionalizado debido a que estos dos orbitales d tienen sus lóbulos dirigidos al centro de las seis caras cuadradas del cubo. La existencia de sólo tres orbitales d con simetría adecuada para una disposición cúbica se traduce en la necesidad de usar orbitales f para completar el índice de coordinación ocho. Por otra parte, el orbital $f[xyz]$ presenta sus ocho lóbulos perfectamente dirigidos hacia los ocho ligandos (Figura 4) lo que se traduce en una mayor facilidad, en los actínidos, para la formación de complejos de geometría cúbica, gracias al orbital $f[xyz]$.

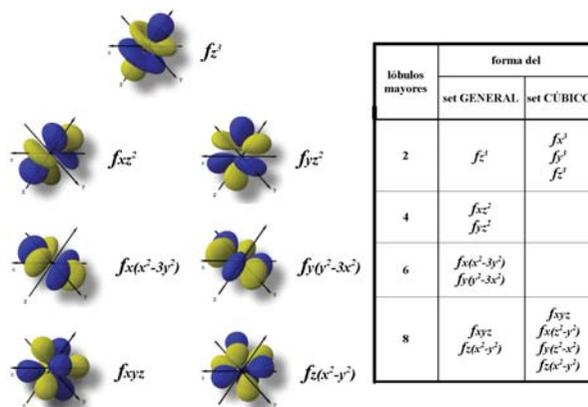


Figura 4. Parte angular de los sets general y cúbico de los orbitales f .^[11,12] El orbital $f[xyz]$ encaja perfectamente con la geometría cúbica, y los seis lóbulos del orbital $f[x(x^2-3y^2)]$ apuntan hacia los seis ligandos ecuatoriales en la geometría de bipirámide hexagonal. Las imágenes han sido reproducidas de la bibliografía original con el permiso de sus autores.^[11]

IC 8: Bipirámide hexagonal

Otro ejemplo donde es necesaria la presencia de orbitales f es en la química de coordinación del uranilo, $[\text{UO}_2]^{2+}$. El ión uranilo es siempre lineal porque el orbital $f[z^3]$ provoca dicha linealidad (conformación *trans*); además, los orbitales $f[xz^2]$ y $f[yz^2]$ se pueden solapar mediante enlaces π con los orbitales de los oxígenos apicales. Esta linealidad la mantienen todos los dioxocaciones de los actínidos.^[12,13] Por otro lado, los iones análogos del bloque d (p. ej. $[\text{MoO}_2]^{2+}$), que carecen de orbitales f , presentan conformaciones lineales (*trans*) o angulares (*cis*) dependiendo del resto del entorno de coordinación octaédrico.^[14]

La química de coordinación del uranilo y de los restantes dioxocaciones favorece la geometría de bipirámide hexagonal. Un ejemplo de ello es el anión complejo $[\text{UO}_2(\text{acetato-O},\text{O}')_3]^-$ representado en la Figura 5.^[15] La teoría de EV explica esta geometría mediante una hibridación $sp^3d^3f[x(x^2-3y^2)]$ (Tabla 1) donde el orbital $f[x(x^2-3y^2)]$ "fijaría" las seis posiciones ecuatoriales (Figura 4).

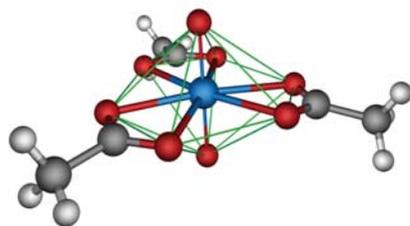


Figura 5. Anión complejo $[\text{UO}_2(\text{acetato-O},\text{O}')_3]^-$.^[15]

IC 8: Dodecaedro de caras triangulares

El dodecaedro de caras triangulares es el poliedro de coordinación que adoptan diversos complejos derivados de actínidos y lantánidos, incluso en compuestos tan simples como el ThCl_4 .^[14] Además, esta estructura la presentan la serie de complejos tetrakis(catecolato)metalato $\text{Na}_4[\text{M}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4]$, donde M puede ser Th(IV), U(IV), Ce(IV) y Hf(IV).^[16]

Para esta geometría el esquema de hibridación más sencillo es sp^3d^4 en el que, según la teoría de grupos, no participa el orbital $d[x^2-y^2]$ (Tabla 1). Esta estructura, derivada de un tetraedro tetraapicado (Figuras 6 y 7), minimiza perfectamente todas las repulsiones y se pueden situar, incluso, 2 electrones en el orbital $d[x^2-y^2]$, vacante en el caso de complejos con metales de transición de los grupos 4d y 5d. Como en los casos anteriores, los orbitales d utilizados pueden sustituirse parcial o totalmente por un conjunto equivalente de orbitales

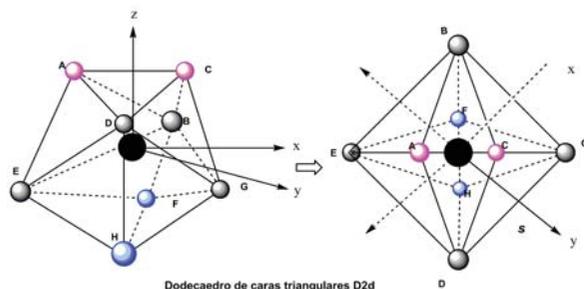


Figura 6. Esquema de un dodecaedro de caras triangulares (tetraedro tetraapicado) en el que el tetraedro inicial está indicado en colores.

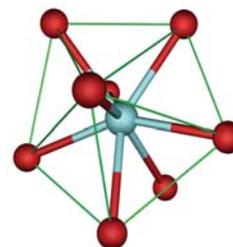


Figura 7. Estructura de rayos X del catión $[\text{Y}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$.^[17]

f para dar otros esquemas de hibridación tales como $sp^3d^2f^2$ o sp^3f^4 (Tabla 1) que es lo que ocurrirá en complejos con lantánidos y actínidos.

Índice de coordinación 9 (IC 9):

IC 9: Prisma trigonal triapicado

Para el caso del índice de coordinación 9, la geometría más regular que existe es el prisma trigonal triapicado. Para esta geometría, la teoría de EV postula una hibridación sp^3d^5 . El derivado de Re(VII), $[\text{ReH}_9]^{2-}$, presenta este entorno regular, fácilmente racionalizado por tratarse de un ión d^0 . Otros ejemplos significativos son los acuacomplejos de los lantánidos, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, que poseen esta geometría tanto en fase sólida –se conocen bastantes estructuras de rayos X, como las de Ln = Eu(III), Nd(III)– como en disolución.^[3]

Asimismo, la resolución de la estructura del complejo $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Figura 8),^[18] cuyo poliedro de coordinación es un prisma trigonal triapicado en las caras cuadradas y donde el Pu(III) es un ión f^5 , permite cuestionar si, tal vez, la minimización de repulsiones no sea el único factor involucrado en la estabilización de este tipo de geometría. Estamos considerando un ligando monodentado y poco voluminoso y el ión metálico es suficientemente grande para aceptar, posiblemente, más de nueve ligandos. Entonces, ¿Cuál es la razón que hace que este índice de coordinación sea el preferido? Ya se ha comentado antes que la covalencia empieza a ser un factor a tener en cuenta en la química de los actínidos,^[9,13] y, en este caso, varios orbitales d pueden ser sustituidos por orbitales f , como por ejemplo los orbitales $\{d[x^2-y^2], d[xy]\}$ por $\{f[xz^2], f[yz^2]\}$ (Tabla 1). En esta geometría, tal y como ocurre en el octaedro, los dos factores actúan de manera conjunta: una mejor minimización de las repulsiones y una buena estabilización por covalencia. Tal vez la suma de ambos sea la responsable de este ordenamiento que aparece de forma tan frecuente, ya que es la que presentan todos los acuacomplejos del tipo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. Por otra parte, un estudio más profun-

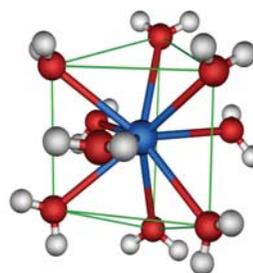


Figura 8. Estructura de rayos X del catión $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

do de toda esta serie ha puesto de manifiesto la existencia de dos grupos de distancias Ln-OH₂; las que constituyen el prisma trigonal presentan valores menores que las del plano ecuatorial y, además, la diferencia entre las distancias a los átomos dadores que apican las caras y a los vértices del prisma trigonal se incrementan a lo largo de toda la serie.^[19]

En el caso límite se encuentra el catión complejo [Lu(H₂O)₉]³⁺, donde esta diferencia es máxima y cuyas distancias Lu-OH₂ a los ligandos situados en el centro de las caras son tan grandes que se toman como una evidencia que este complejo se encuentra próximo a su colapso en una estructura hexacoordinada.

A partir de la bibliografía consultada, podemos concluir que no se conocen complejos con diez o más ligandos que no sean quelatos.

Índices de coordinación superiores a 9 (IC ≥ 10):

Aunque más de las dos terceras partes de los complejos conocidos de lantánidos y actínidos presentan índices de coordinación entre 6 y 9, se conocen algunos ejemplos con índices de coordinación superiores: 10, 11 ó 12. El IC 12 presenta un mayor número de ejemplos que el IC 10 y son muy pocos los descritos para IC 11. Debe mencionarse que, en todos los casos, son complejos que implican ligandos quelato o macrociclo (los ligandos NO₃⁻, CO₃²⁻ o CH₃COO⁻, pueden considerarse quelatos desde un punto de vista topológico, mientras que SO₄²⁻ o BH₄⁻ actuarían como ligandos tridentados).^[2,3,20-22]

La estructura de icosaedro regular (IC=12) se obtiene fácilmente a partir de la hibridación, *sp³d⁵f³* (Tabla 1), aunque es muy difícil encontrar algún ejemplo en la química real. Sólo el poliedro de coordinación del complejo [Pr(1,8-diazanafteño)₆]³⁺ resulta muy cercano a esta forma geométrica.^[3] Por contra, la gran mayoría de los ejemplos descritos corresponden a: a) tetraedros truncados o cubooctaedros (T_d) (Figura 9a),^[23] los cuales pueden ser topológicamente representados como tetraedros simples (que permiten una hibridación *sp³* o *sd³* o *sf³* o tal vez una mezcla sinérgica de los tres); b) geometrías T_h (Figura 9b) que topológicamente pueden ser descritas como un octaedro con los seis ligandos quelato. Estas dos geometrías se encuentran en los complejos [Np(BH₄)₄] (Figura 9a)^[22] y [Nd(NO₃)₆]³⁻ (Figura 9b).^[21]

Al aplicar este mismo razonamiento para el índice de coordinación 10, las geometrías más regulares no suelen darse; en lugar de un antiprisma cuadrado biapicado (que minimizaría

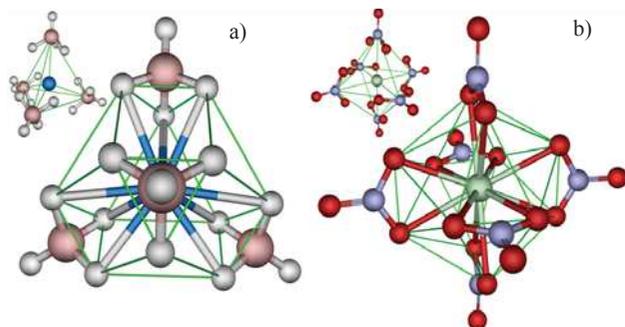


Figura 9. Estructuras de a) [Np(BH₄)₄] y b) [Nd(NO₃)₆]³⁻ y simplificación de los enlaces en la esquina superior izquierda (vista lateral).^[22]

las repulsiones), el complejo [Nd(NO₃)₅]²⁻ presenta tres ligandos nitrato-O,O' en el plano ecuatorial y dos ligandos nitrato-O,O' en posiciones apicales (Figura 10),^[20] disminuyendo la geometría simplemente a un grupo puntual C_s. No obstante, según los criterios aquí expuestos, la molécula se describiría mejor como una bipirámide trigonal con cinco ligandos nitrato quelato (Figura 10).

Otro ejemplo de este índice de coordinación es el complejo [Th(NO₃)₄(OPPh₃)₂],^[4] donde cuatro ligandos nitrato-O,O' dirigen sus correspondientes ocho átomos de oxígeno hacia los vértices de un cubo que está apicado por los ligandos OPPh₃. De acuerdo a nuestras ideas, este complejo se podría considerar como un octaedro elongado.

Como resumen de todo lo comentado, se puede indicar:

No se conocen compuestos con diez o más ligandos que no sean quelatos.

Las estructuras de los compuestos de altos índices de coordinación se describen mejor como derivadas de poliedros simples como el tetraedro, la bipirámide trigonal o el octaedro, ya que en éstos los ligandos del tipo carbonato, acetato, etc., actuarían, normalmente, como "quelatos". Una posible explicación de esta última observación es que en los complejos con índices de coordinación elevados, atendiendo al gran número de ligandos, se puede producir mucha más repulsión y saturación estereoquímica.

La aparente "quelación" ayudaría al metal a minimizar, desde un punto de vista estérico, otras interacciones al convertir, por ejemplo, al nitrato en un sustituyente que abarca una mayor superficie de la esfera de coordinación del metal (Figura 9b) que el simple átomo de oxígeno de un ligando monodentado. Así, el ángulo O-Co-O (de la serie *d*) es 68,6-

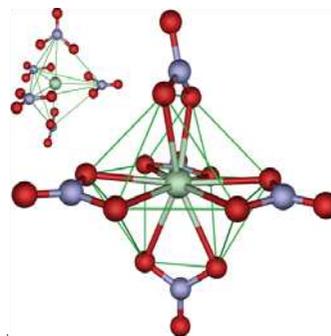


Figura 10. Estructura del anión [Nd(NO₃)₅]²⁻ y simplificación del enlace en la esquina superior izquierda.^[20]

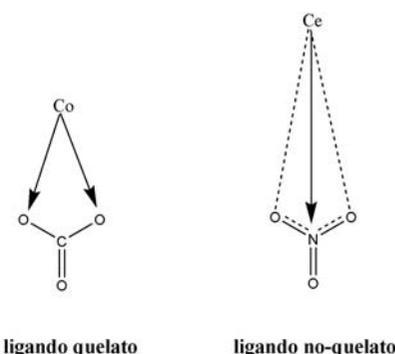


Figura 11. Esquema de interacción entre ligandos nitrato/carbonato y elementos de los bloques *d* (lado izquierdo) y *f* (lado derecho). En los elementos del bloque *f*, se produce un aumento de las distancias de enlace y una disminución de los ángulos de enlace (O-Metal-O).

69° en el carbonato bidentado y las distancias Co–O están comprendidas entre 1,901 y 1,914 Å, similares a las distancias Co O de un carbonato puente.^[24] Por el contrario, los nitratos de los lantánidos presentan ángulos O–M–O y distancias M–O entre 48,6° (dist. 2,59 Å) para el derivado de Ce(III) y 45,5° (dist. 2,47 Å) para el compuesto de Nd(III) (Figura 10 y 11).

Otras pruebas a favor de esta hipótesis son las distancias Ln O en complejos con el anión perclorato, mayores cuando éste actúa como ligando bidentado que como monodentado.^[3] Asimismo, presentan un comportamiento similar los complejos con nitrato de uranilo: U–O_{monodentado}, 2,45 Å; U–O_{bidentado}, 2,54 Å; ángulo O–U–O, 49,2° (los dos oxígenos pertenecen al mismo nitrato bidentado).^[25]

En estos casos, la covalencia puede ser de gran utilidad. Tal vez el enlace no se produce con los átomos topológicamente dadores sino con la molécula completa. En cierto sentido ocurriría lo mismo que con el uranoceno, [U(η⁸-C₈H₈)₂], que en lugar de presentar 16 enlaces U–C se trata simplemente de un sistema de dos ligandos estabilizado por las interacciones entre los orbitales E_{2u} {f[xyz], f[z(x²-y²)]} y los orbitales π de los anillos ciclooctatetraeno aromatzados.

De todo lo expuesto se puede concluir que la mejor manera de plasmar los índices de coordinación superiores a 9 es mediante esquemas de hibridación más simples (tetraedro, bipirámide trigonal u octaedro) considerando que la interacción con estos pseudo-quelatos se produce a nivel de molécula completa –y no sólo con los átomos dadores– debido a la gran superficie de los orbitales 4f, 5f, 5d o 6d del metal que serán capaces de interactuar con el conjunto del sistema σ o π presente en los ligandos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda económica recibida del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de las Islas Baleares (UIB2005/5), de la Consellería de Economía, Hacienda e Innovación del Gobierno de las Islas Baleares –grupos competitivos y beca predoctoral (FPI05 34068589T)– y de la Dirección General de Investigación en Ciencia y Tecnología del MEC (CTQ2006–09339).

Bibliografía

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, Harper Collins College Pub., New York, **1993**, pp. 507–509.
- [2] A. Sigel, H. Sigel, *The Lanthanide and their Interrelations with Biosystems. Metal Ions in Biological Systems*, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, **2003**.
- [3] S. P. Sinya, (ed), *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, Marcel Dekker Inc., New York, **1982**, Vol. 40.
- [4] D. F. Shriver, P. A. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [5] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 1st edition, Prentice Hall, Harlow, **2001**.
- [6] B. E. Douglas, C. A. Hollinsworth, *Symmetry and Spectra. An Introduction*, Academic Press, Orlando, **1985**. (Su tabla de caracteres incluye las funciones de los orbitales f, lo que ayudará a comprender mejor el papel de estos orbitales en los IC más elevados)
- [7] A. Terrón, A. García-Raso, *Revista de Ciència (IEB)* **1998**, 22, 129–136.
- [8] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* **1971**, 173, 1238–1239.
- [9] A. R. Al-Karaghoul, R. O. Day, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3702–3706
- [10] R. Countryman, W. S. McDonald, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 2213–2220. [CCDC code: EATCYU].
- [11] F. Senese, <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/electrons/faq/f-orbital-shapes.shtml>, consultada el 27/07/2007.
- [12] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1978–1980.
- [13] Una muy buena discusión sobre este tema puede encontrarse en el curso on-line del Prof. Heyes: <http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyas/LanthAct/lanthact.html>, consultada el 27/07/2007.
- [14] R. H. Denning, J. O. W. Norris, I. G. Short, T. R. Snellgrove, D. R. Woodward, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy. ACS Symposim Series 131*, Oxford University Press, Washington, **1980**, pp. 313–330.
- [15] M. Ramos, A. Matos, J. A. Paixao, L. Alte, J. Martin-Gil, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, 55, 2039–2041. [CCDC code: DIDVOB].
- [16] K. N. Raymond, W. L. Smith, F. L. Weigl, P. W. Durbin, E. S. Jones, K. Abu-Dari, S. R. Sofen, S. R. Cooper, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy. ACS Symposim Series 131*, Oxford University Press, Washington, **1980**, pp. 143–171.
- [17] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 116, 171–177.
- [18] H. Matonic, B. L. Scott, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2638–2639. [CCDC code: PUAQUO].
- [19] J. M. Harrowfield, *Met. Ions Biol. Syst.* **2003**, 40, 105–159.
- [20] H. Cui, T. Otsuka, A. Kobayashi, N. Takeda, M. Ishikawa, Y. Misaki, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6114–6122. [CCDC codes: AXAPAQ y AXANUI].
- [21] C. Huang, B. Li, Q. Yang, S. Tian, K. Hsu, *Acta Sci. Nat. Univ. Pek.* **1984**, 5, 42–51. [CCDC code: DEYDUG].
- [22] R. H. Banks, N. M. Edelstein, B. Spencer, D. H. Templeton, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 620–623. [CCDC code: FUZTEZ].
- [23] S. Álvarez, *Dalton Trans.* **2005**, 2209–2233.
- [24] C. K. Junk, J. W. Steed, *Polyhedron* **1999**, 18, 3593–3597.
- [25] G. Paolucci, G. Marangoni, G. Bandoli, D. A. Clemente, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 459–466.