

# Espectroscopía electrónica de Complejos con Metales de Transición

Acoplamiento Russell-Saunders

¿Qué es la espectroscopía electrónica?

Absorción de luz por complejos metálicos

Importancia de la repulsión interelectrónica

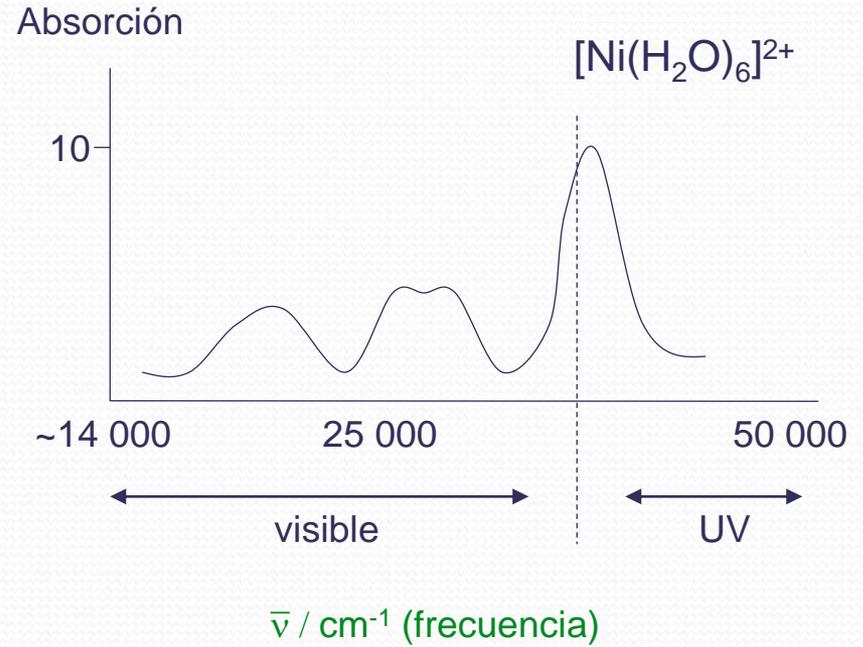
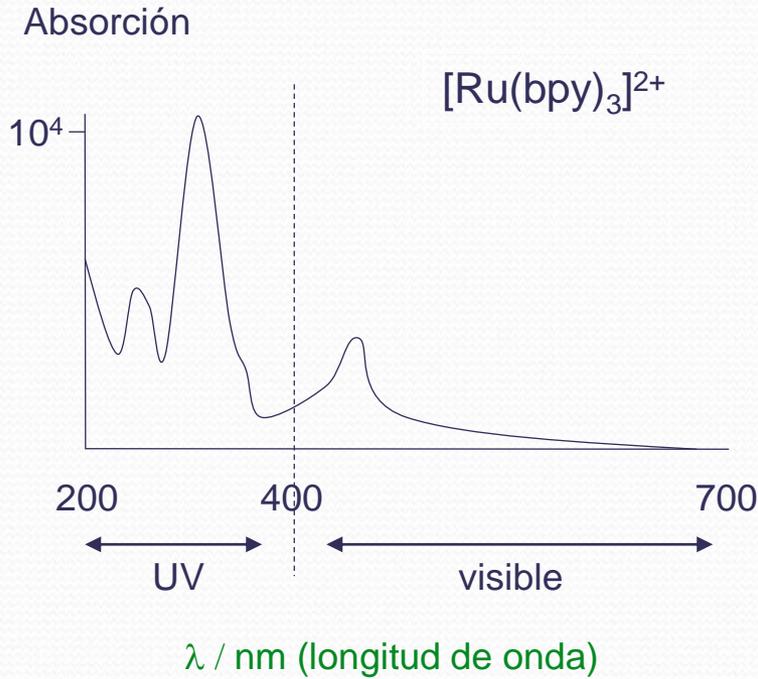
Libros recomendados:

C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Inorganic Chemistry, Prentice Hall

J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry, 4th Ed., HarperCollins

# ¿Qué es la espectroscopía electrónica?

La absorción de la radiación que lleva a transiciones electrónicas en una molécula o complejo.



UV = transiciones de mayor energía - entre los orbitales de los ligantes

visible = transiciones de menor energía - entre los orbitales d- de los metales

- entre el metal y los orbitales de los ligantes

Los máximos de absorción en un espectro tienen tres características importantes:

1. **número** (cuántos hay)

Depende de la configuración del metal

2. **posición** (longitud de onda/energía)

Depende del desdoblamiento del campo,  $\Delta_{\text{oct}}$  o  $\Delta_{\text{tet}}$  y del grado de repulsión interelectrónica

3. **intensidad**

Depende de lo “permisible” de las transiciones, lo que está descrito por dos reglas de selección

# Energía de las transiciones

Estado excitado

Rotaciones moleculares  
Menor energía  
(0.01 - 1 kJ mol<sup>-1</sup>)  
Radiación de microondas

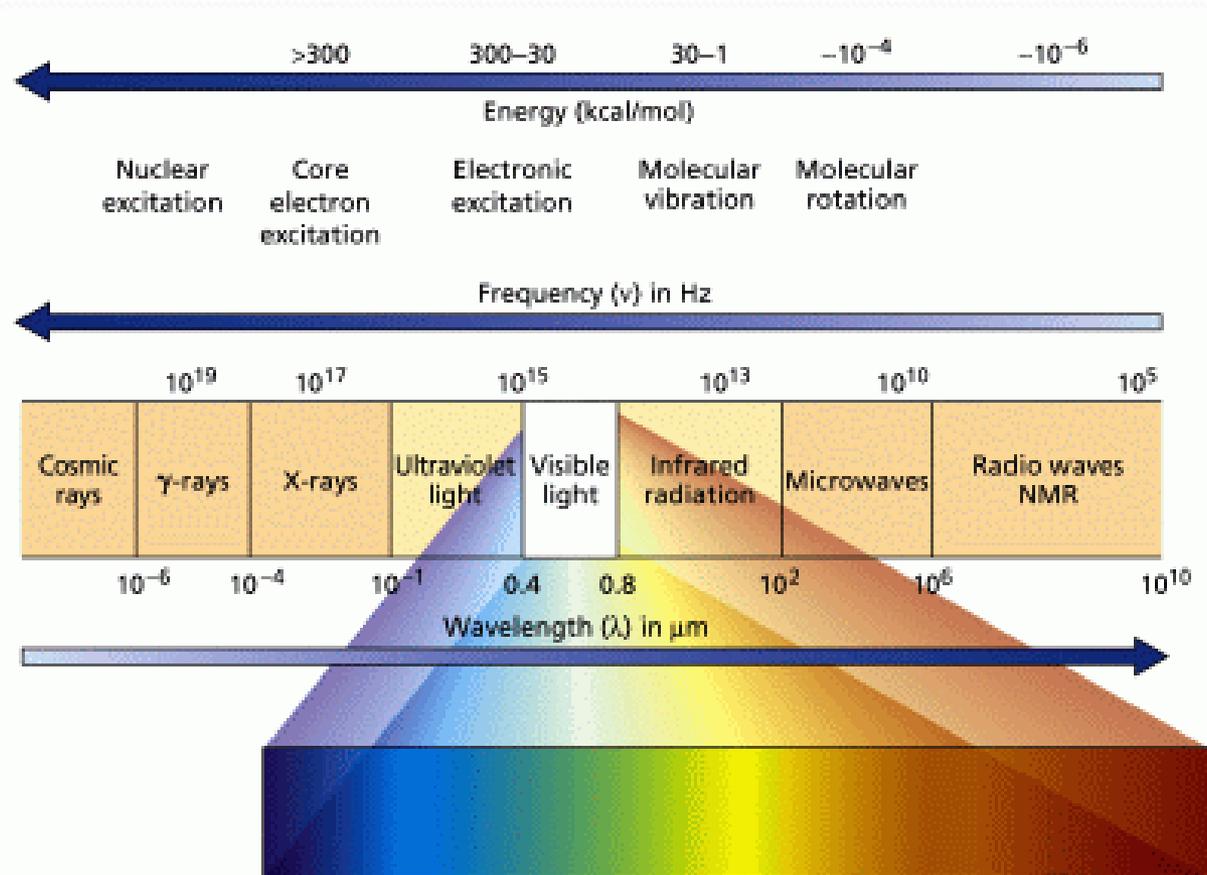
Transiciones electrónicas  
Mayor energía  
(100 - 10<sup>4</sup> kJ mol<sup>-1</sup>)  
Radiación visible y UV

Estado basal

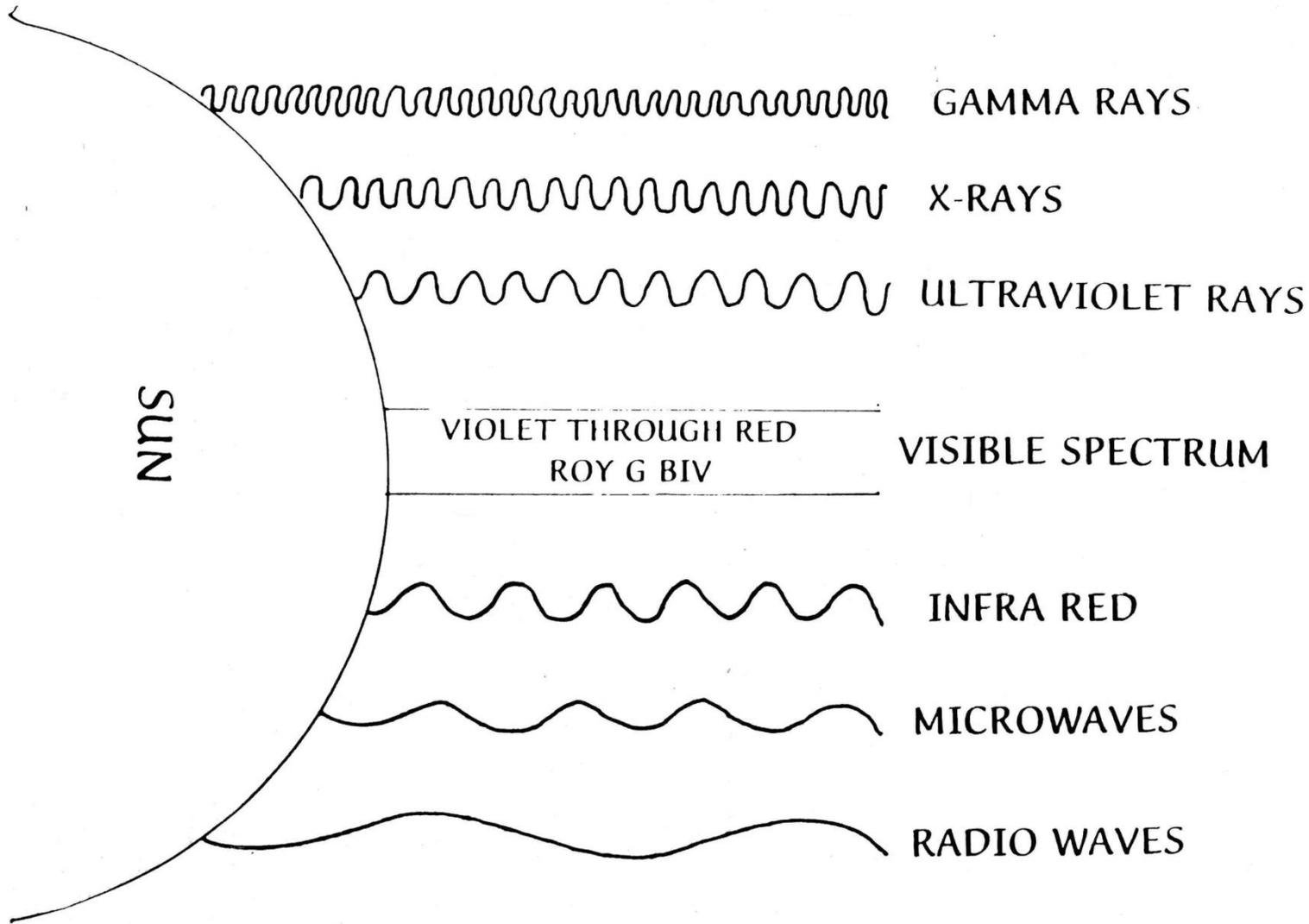
Vibraciones moleculares  
Energía media  
(1 - 120 kJ mol<sup>-1</sup>)  
Radiación IR

Durante una transición electrónica  
el complejo absorbe energía  
los electrones cambian de orbital  
el complejo cambia el estado de energía

# Espectro electromagnético

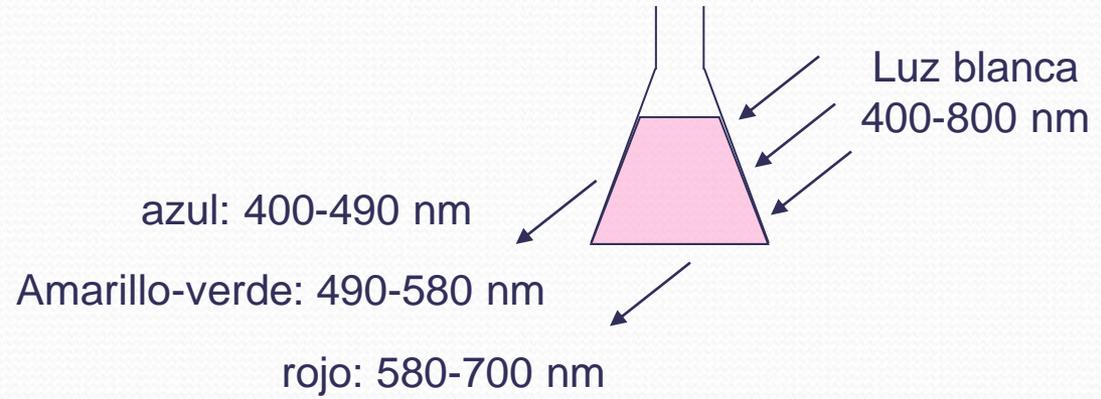
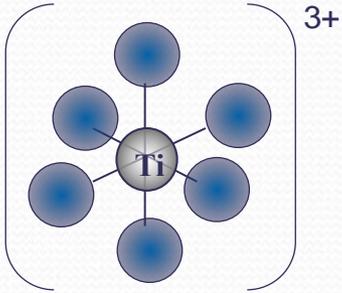


ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

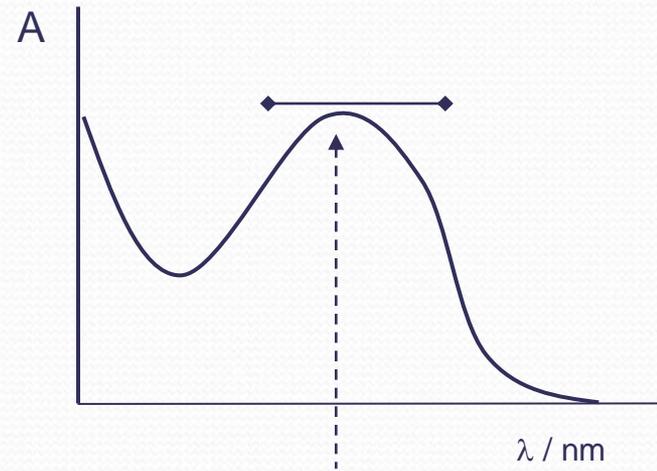


# Absorción de luz

$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  = ion  $d^1$ , complejo octaédrico

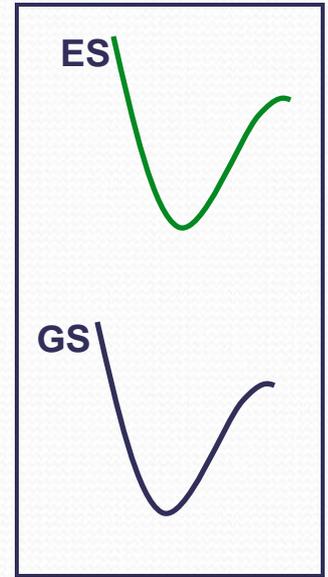
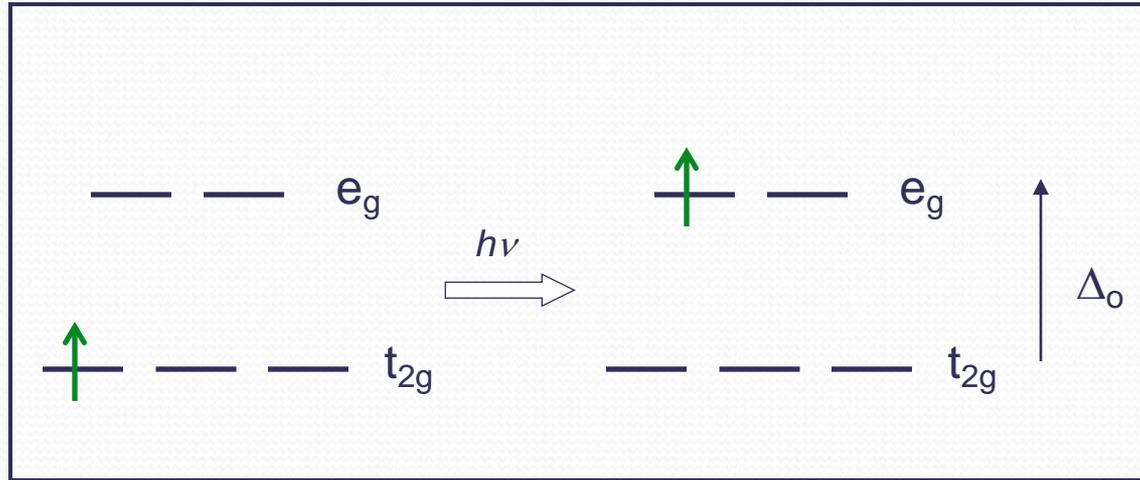
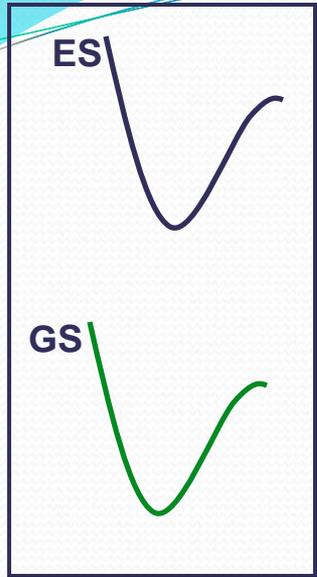


Este complejo es morado en solución ya que absorbe la luz verde



$\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$

# La energía que absorbe $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ corresponde al desdoblamiento, $\Delta_o$



Complejo en el estado basal (GS)  $\longrightarrow$  transición  $d-d$   $\longrightarrow$  Complejo en el estado excitado (ES)



$\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$

$\Delta_o$  es  $\therefore 243 \text{ kJ mol}^{-1}$

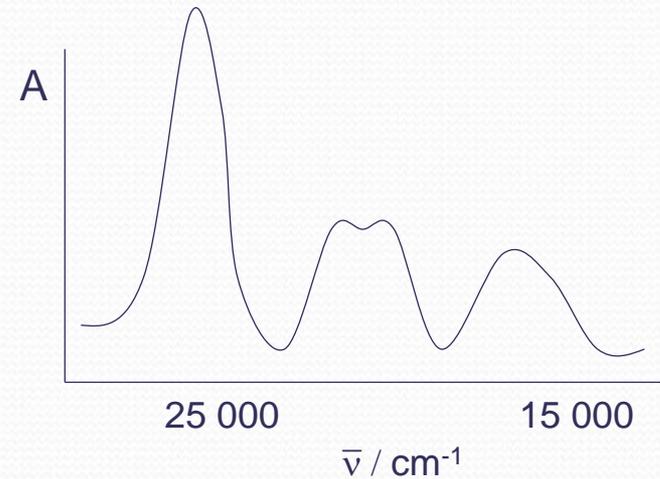
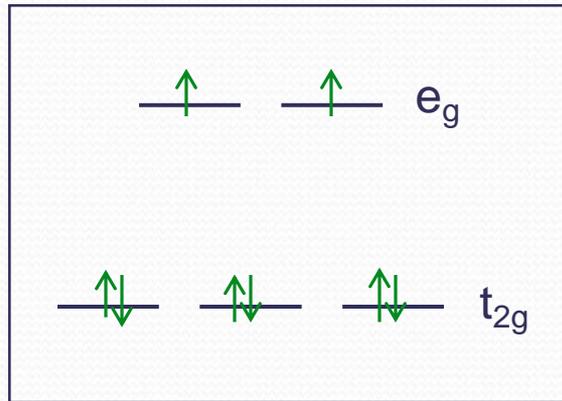
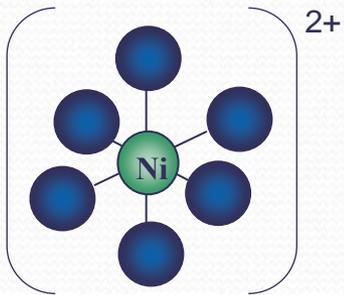
$20\,300 \text{ cm}^{-1}$

Un electrón cambia de orbital; el ion cambia de estado de energía

# Limitaciones de la teoría del campo ligante

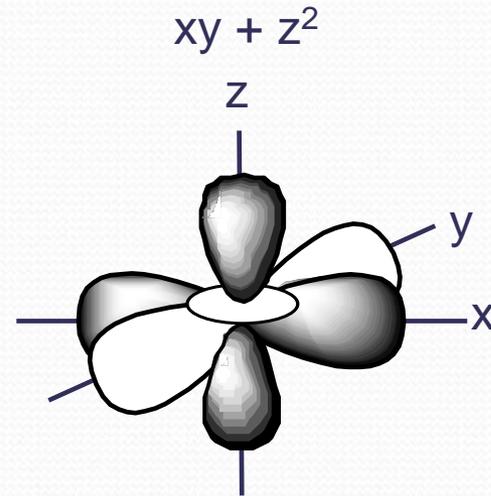
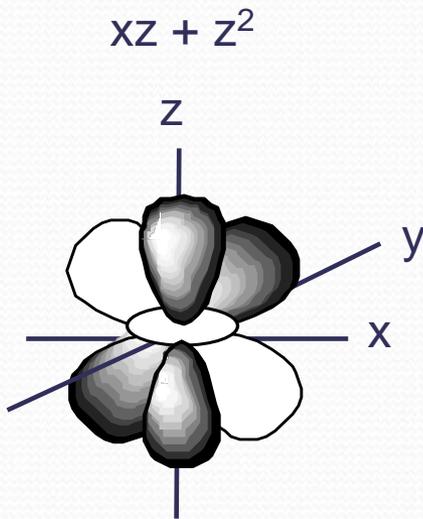
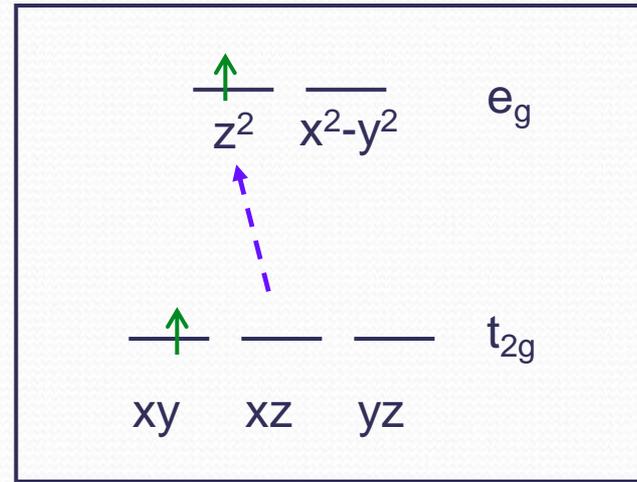
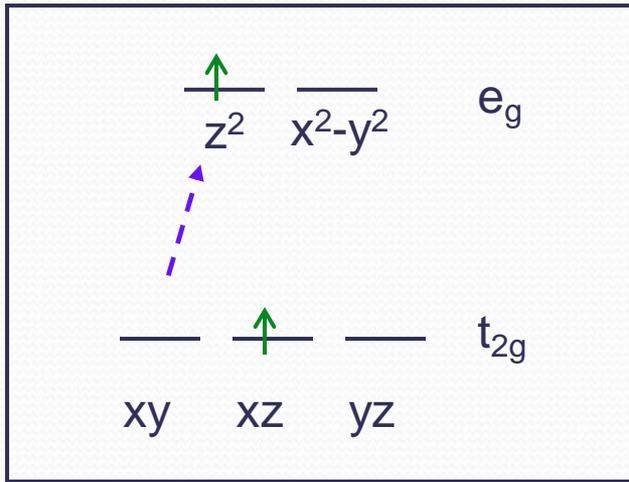


3 bandas de absorción



La teoría del campo ligante no supone repulsión interelectrónica

La repulsión de los electrones en los orbitales  $d$  tiene un efecto en la energía del ion completo



Sobreposición de lóbulos, repulsión grande

Lóbulos separados, repulsión pequeña

Estas dos configuraciones electrónicas no tienen la misma energía

# Derivación de los símbolos de los términos en un ion aislado

Las configuraciones electrónicas de la misma energía se recolectan en los mismos términos

- un electrón queda completamente definido por 4 números cuánticos

$n = 1, 2, 3, \dots$  (energía y distancia del núcleo)

$l = 0, 1, 2, \dots$  momento angular orbital (tipo de orbital,  $s, p, d, \dots$ )

$m_l = -l, \dots, +l$  componente de  $l$  (clase de orbital, eg. para  $d$ :  $xy, xz, \dots$ )

$m_s =$  momento angular de spin angular (contribución de electrones desapareados, spin  $1/2$ )

- un ion puede definirse usando números cuánticos iónicos formados por las contribuciones de todos los electrones en el ion.....

.....éstos definen al ion completo

# Acoplamiento Russel Saunders

Números cuánticos iónicos:

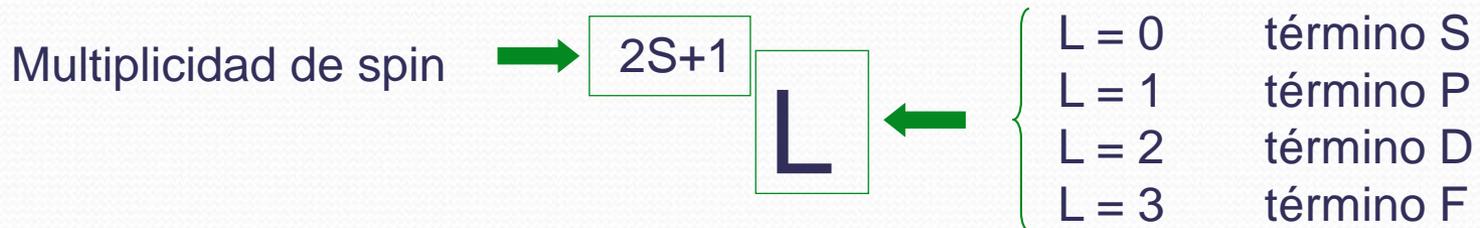
$L = 0, 1, 2 \dots$  momento angular orbital total (término)

$M_L = -L \dots +L$  componente de  $L$  ( $M_L = \sum m_l$ )

$S =$  número cuántico de spin total ( $S = \sum s$ )

$M_S = -S \dots +S$  componente de  $S$  ( $M_S = \sum m_s$ )

Cada estado electrónico tiene su propio símbolo para el término

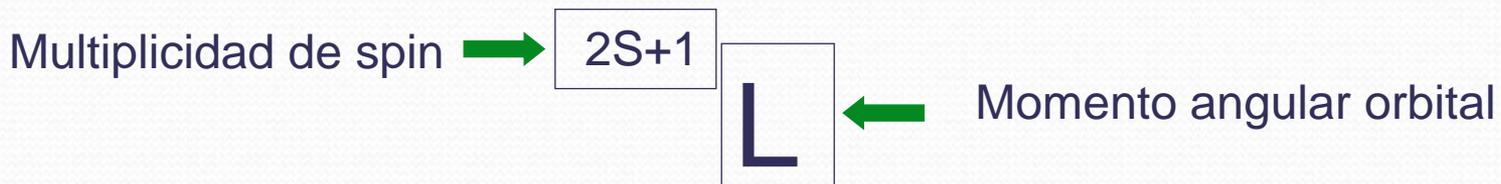


Dentro de cada término, puede haber varios microestados degenerados con diferente  $M_L$  y  $M_S$

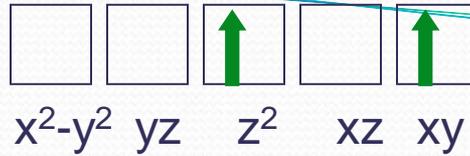
Microestados por ejemplo para un ion libre  $d^2$   
 10 formas de acomodar 2 electrones en 5 orbitales d degenerados  
 (regla de Hund)



baja repulsión (7 microestados)			alta repulsión (3 microestados)
$xy + z^2$	$xy + xz$	$x^2 - y^2 + z^2$	$xz + z^2$
	$xy + yz$	$x^2 - y^2 + yz$	$yz + z^2$
	$xz + yz$	$x^2 - y^2 + xz$	$xy + x^2 - y^2$
$M_L = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$			$M_L = -1, 0, 1$

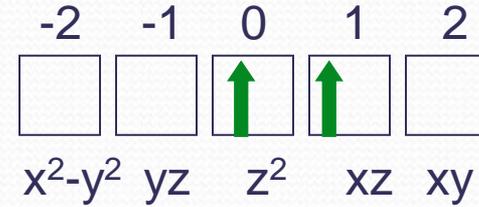
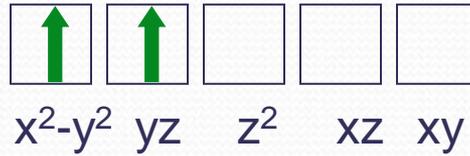


Para orbitales d,  $m_l =$  -2 -1 0 1 2



$$M_L = \sum m_l$$

Para orbitales d,  $m_l =$  -2 -1 0 1 2



baja repulsión (7 microestados)	alta repulsión (3 microestados)
$xy + z^2$ $xy + xz$ $xy + yz$ $xz + yz$ $x^2 - y^2 + z^2$ $x^2 - y^2 + yz$ $x^2 - y^2 + xz$	$xz + z^2$ $yz + z^2$ $xy + x^2 - y^2$
$M_L = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	$M_L = -1, 0, 1$

Para  $M_L = -3 \dots 3$

$L = 3$

término F

Para  $M_L = -1 \dots 1$

$L = 1$

término P



spin total S	=	no. de electrones	x	spin de un electrón	
		2	x	1/2	$\therefore S = 1$
multiplicidad de spin =		$(2S + 1) = 3$			

Para un ion libre  $d^2$  con dos spines paralelos hay dos términos

