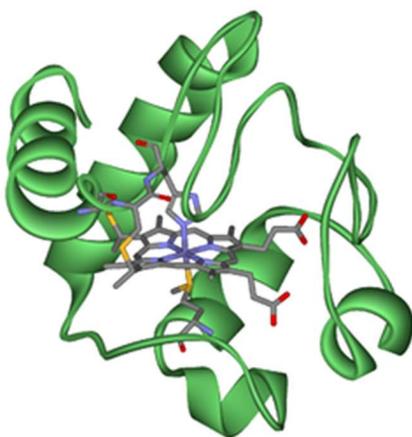


Lectura 6: Espectroscopía UV- Vis

Como se mencionó en la lectura anterior, la principal utilidad de los diagramas Tanabe-Sugano es que con ellos puede calcularse la energía de desdoblamiento del campo (Δ_o). Cabe mencionar que durante la década de los 50's e incluso 60's del siglo pasado, esta era una práctica común. Recuerda que todo esto fue desarrollado a partir del modelo de Campo Cristalino, que parte de una aproximación muy aventurada, (el considerar los enlaces como 100% iónicos) y sin embargo resultó sumamente exitosa, pues usando esta aproximación se desarrolla toda la espectroscopía de los metales de transición. Es claro que el modelo se extendió más allá, y la contribución covalente al enlace coordinado pudo ser incorporada, sin demasiados problemas, prueba de ello es el efecto nefelauxético discutido anteriormente.

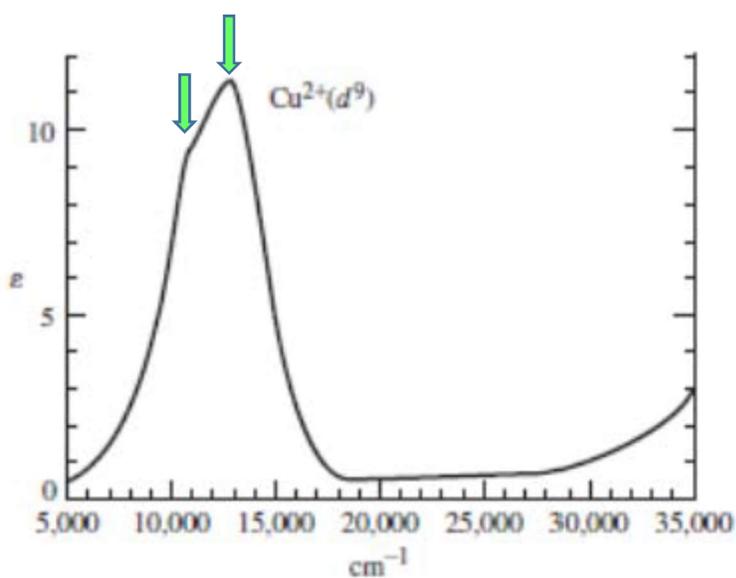


Representación de listones del Citocromo c

De hecho mucho de los que sabemos de la función de los metales en los seres vivos lo aprendimos hace muchos años, antes de que las técnicas como la difracción de rayos X estuvieran tan desarrolladas, por lo que la espectroscopia UV-Vis y otras técnicas como la resonancia paramagnética electrónica (e.p.r.) fueron de suma importancia para proponer la naturaleza del sitio activo en las metaloproteínas basándose enteramente en sus propiedades espectroscópicas.

Hoy desde luego nuestra capacidad de cómputo es inmensamente mayor por lo que hacer cálculos mecánico-cuánticos puede efectuarse casi de forma rutinaria usando paquetes de software por lo que el uso de los diagramas Tanabe-Sugano es muy limitado.

Algunos ejemplos de espectros UV-Vis



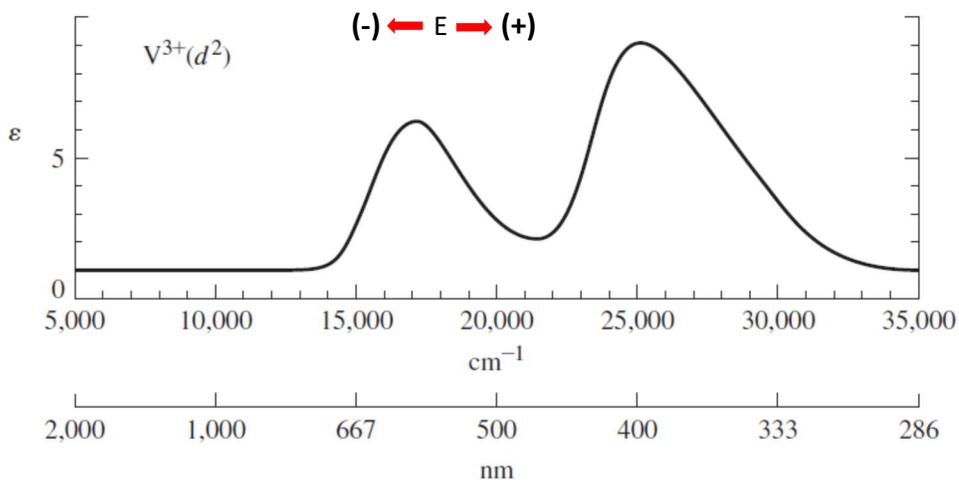
Término fundamental del ion libre es ^(2,5)D: En el caso particular de Cu²⁺ (d⁹) en un entorno octaédrico el espectro de cobre es muy característico, este puede ejemplificarse por la disolución acuosa de Cu²⁺ que en realidad es el acuo-complejo [Cu(H₂O)₆]²⁺

Según lo que se ha presentado hasta ahora el término espectroscópico esperado para este ion es un ²D, que en un entorno octaédrico se desdobra en dos términos ²E_{g(basal)} y ²T_{2g(exitado)}. Por lo que esperaríamos observar tan solo

una transición electrónica por lo que se espera un solo máximo de absorción. Sin embargo, se observan dos transiciones de energías muy cercanas.

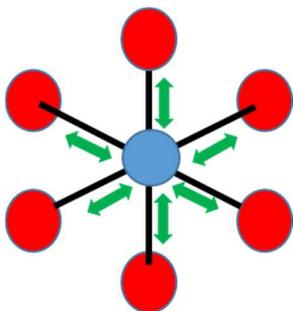
Esto puede explicarse fácilmente pues como recordarás el Cu^{2+} en entornos octaédricos está sujeto a la distorsión de Jahn-Teller por lo que el entorno no es estrictamente octaédrico y da origen a estas dos transiciones. (Tanto los orbitales e_g como el término espectroscópico 2E_g ante esta distorsión pierden su degeneración ahora el orbital x^2-y^2 es de mayor energía que el z^2 , dando origen a dos términos ${}^2B_{1g}$ y ${}^2A_{1g}$. Los orbitales t_{2g} también rompen su degeneración pero su diferencia energética no es tan notable como para observarse en el espectro Uv-Vis. Los espectros de cobre en esta geometría aparecen como una sola banda de absorción que presenta un “hombro”.

Término fundamental del ion libre es $({}^{3,4}F)$: En este caso se ilustra el espectro del ion $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



Para esta sustancia se esperan tres transiciones, dos de las cuales aparecen en la región del espectro visible ($\lambda_{\text{max}} = 400$ y 625 nm) y la tercera transición (de mayor energía) ocurre en la región UV del espectro (menor a 286 nm) por lo que no se registró en este espectro. En los casos donde se esperan tres transiciones, es muy común que la tercera transición no se observe y esto se debe a que los ligandos coordinados (con frecuencia moléculas orgánicas con grupos aromáticos) absorben fuertemente en esa región del espectro por lo que las débiles bandas del metal quedan oscurecidas por las intensas transiciones de los ligandos.

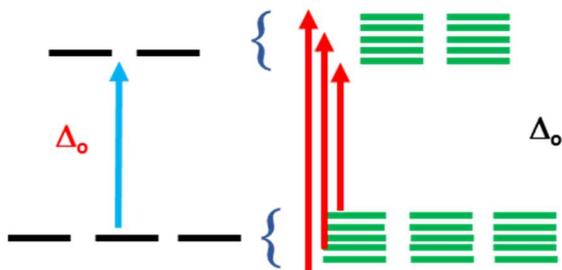
Una propiedad llama la atención al observar los espectros uv-vis de los compuestos de coordinación: Si la energía está cuantizada, se esperaría que la frecuencia de absorción (o la longitud de onda) estuviese muy bien definida ($E = h\nu$), sin embargo se observa que las transiciones ocurren en un amplio intervalo de longitudes de onda. Por ejemplo, en el espectro anterior la primera transición ocurre entre 15000 y 19500 cm^{-1} , (179 - 233 kJ/mol) ¿Por qué?



Para explicar esta amplia distribución de energías, es necesario recordar que las transiciones electrónicas se observan debido al campo impuesto por los ligandos y el efecto que este campo tiene sobre la energía de los orbitales “d”.

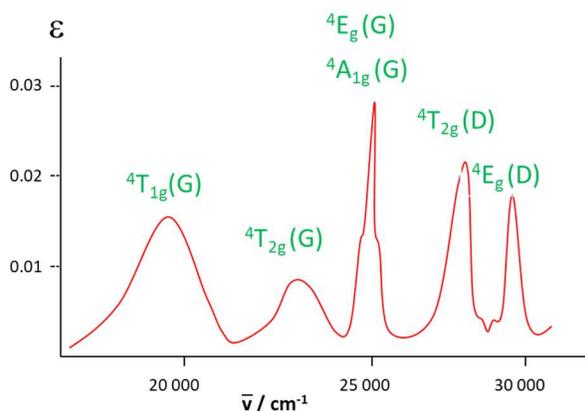
La magnitud de este campo (Δ_0) depende importantemente de la distancia metal-ligante, si la distancia se acorta la repulsión generada

por los ligantes es mayor y consecuentemente el desdoblamiento (Δ_o). Sucede lo contrario si las distancias se alargan.



El acoplamiento vibrónico produce un intervalo de energías para cada transición electrónica

Puesto que en los compuestos de coordinación la distancia Metal-ligante se está modificando todo el tiempo debido a las vibraciones moleculares, cada una de las transiciones electrónicas se observa no en una única energía sino más bien éstas ocurren en un intervalo. A esto se le conoce como acoplamiento “vibrónico” es decir que las transiciones electrónicas y las vibraciones moleculares están acopladas.



Espectro electrónico de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Término fundamental del ion libre es ${}^6\text{S}$: En el caso de configuraciones d^5 de alto espín (por ejemplo Fe^{3+} y Mn^{2+}): Como lo mencionamos en el texto, para esta configuración electrónica no existe un término de alta energía con la misma multiplicidad de espín que la del estado basal (sextuplete). Adicionalmente, este término (${}^6\text{S}$) en un entorno octaédrico, (y de hecho en ninguna otra geometría) no sufre desdoblamiento alguno por lo que nunca pierde su degeneración (en el octaedro el estado fundamental es ${}^6\text{A}_{1g}$). Esto hace que no existan transiciones electrónicas

permitidas (todas estarán prohibidas por espín). Sin embargo en disoluciones suficientemente concentradas es posible obtener su espectro electrónico.

En la figura se muestra la asignación de los estados excitados a los cuales ocurren estas transiciones. Cabe hacer mención que en los espectros mostrados en la presente lectura, el eje de las abscisas, (el eje Y), corresponde al coeficiente de extinción molar (ϵ). Nota la gran diferencia de este valor en los tres espectros ilustrados.

Para los compuestos octaédricos de la primera serie de transición, este propiedad (ϵ) presenta un valor entre 1 y $50 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nota que en caso de Mn^{2+} , este valor es mucho menor debido que las transiciones observadas están prohibidas por espín.

Existen dos características que debe observar una transición electrónica para que esta ocurra, a estas se les conoce como **reglas de selección**.

La que hemos analizado hasta ahora indica que la multiplicidad de espín del estado basal y del estado excitado debe ser la misma, (o lo que es lo mismo el valor de S debe ser el mismo) esta regla se expresa como: para toda transición electrónica $\Delta S = 0$.

Existe otra regla conocida como la **regla de selección de Laporte**, que indica que en toda transición electrónica $\Delta l = \pm 1$. En los metales de transición, tanto el estado basal como el excitado $l=2$ (en los orbitales **d**, $l=2$) por lo que en principio estas transiciones d-d están prohibidas por esta regla, (otra forma de enunciar esta misma regla es decir que las transiciones d-d están prohibida por “simetría” esto se explica un poco más adelante). Claramente la regla de selección de Laporte no se obedece enteramente pues a pesar de ser poco intensas, las transiciones d-d son observadas experimentalmente.

En el caso de los compuestos de simetría tetraédrica, (T_d) las absorciones son mucho más intensas en comparación con los compuestos octaédricos, (con $\epsilon = 50 - 200 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). En los compuestos tetraédricos, tres de los orbitales 3d (xy, xz, yz) (en los que $l=2$) tienen las mismas propiedades de simetría que los orbitales 4p (p_x, p_y, p_z) (en los que $l=1$) y como están cercanos en energía están mezclados. Esto hace que la regla de selección de Laporte no se aplique estrictamente para las transiciones d-d en esta simetría, (se dice que esta regla se “relaja”), por lo que la probabilidad de la transición se incrementa y de ahí que sean más intensas.

Finalmente, en iones como MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o CrO_4^{2-} , en los que la intensidad del color es notoria, (la absorciones son sumamente intensas con $\epsilon = 10^2\text{-}10^4 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) la naturaleza de estas transiciones es distinta pues no son del tipo d-d, sino son lo que se conoce como transferencias de carga, en este caso son transferencias de tipo Ligante→metal (o LMCT por sus siglas en inglés) en donde los electrones son “transferidos” de un orbital del ligante a uno del metal. En este caso estas transiciones están permitidas por ambas reglas de selección de ahí su intensidad.

Esto se verá más claramente cuando estudiemos los orbitales moleculares de los compuestos de coordinación. Este tema lo abordaremos después de estudiar brevemente (o repasar en caso de que ya lo hayan visto en otras asignaturas) la simetría molecular y los grupos puntuales.