



## ***ESPECTRO ELECTRONICO***

***Martha E. Sosa Torres***

***mest@unam.mx***

La variedad de colores que presentan los complejos con metales de transición ha fascinado desde la antigüedad a los observadores. Por ejemplo, las soluciones acuosas de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  octaédrico son rosadas, pero las del  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  tetraédrico son azules. El color verde del  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  acuoso se transforma en azul cuando se le agrega amoníaco a la solución para formar el  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . La reducción del  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  de color violeta produce el  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  que es azul.

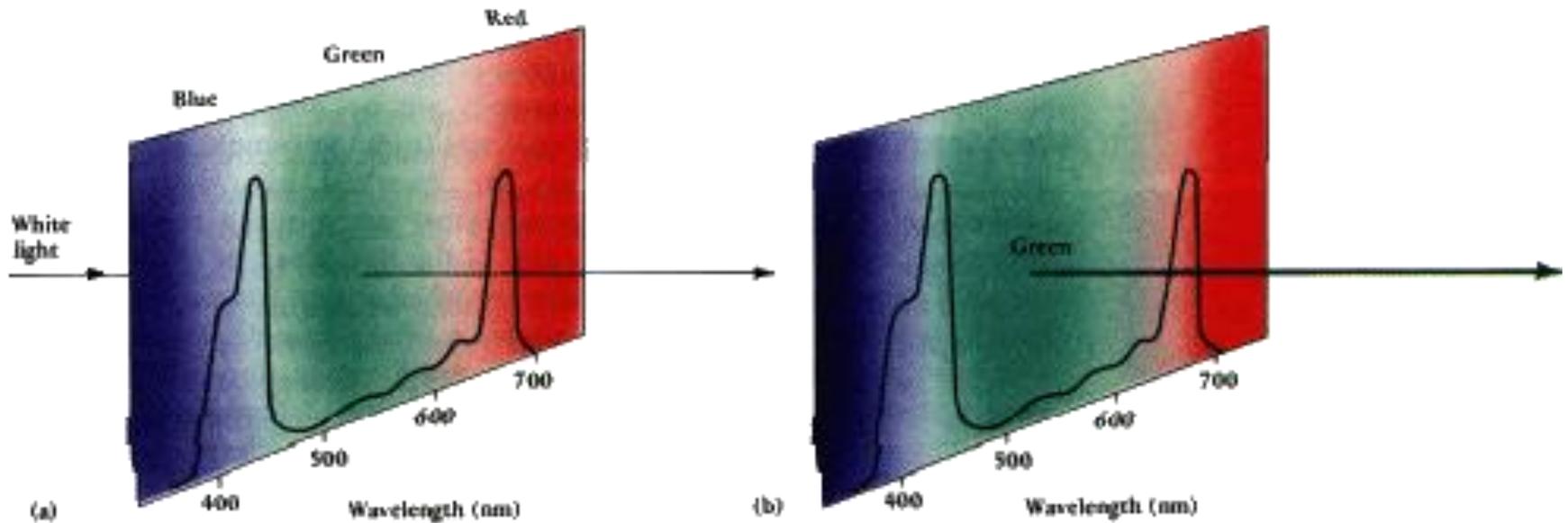
Todos estos colores surgen de transiciones electrónicas entre niveles de energía cuya separación corresponde a las longitudes de onda del espectro visible. Por supuesto, cuando se absorbe un fotón de luz visible se ve su color complementario. En los compuestos de coordinación estas transiciones suelen llamarse transiciones *d-d*.

Es evidente que los colores que se producen están íntimamente relacionados con la magnitud de la separación de los niveles de los orbitales *d*. Los espectros electrónicos de estos compuestos proporcionan información valiosa con respecto a sus enlaces y estructura.

# Espectro electrónico ¿qué es?

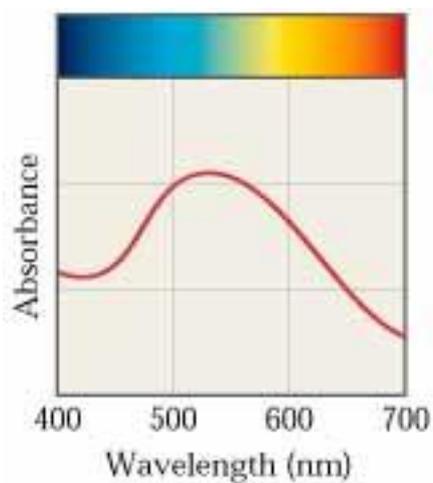
Son transiciones electrónicas entre estados energéticos atómicos o moleculares.

**Las hojas y el pasto se ven verdes porque la clorofila absorbe las longitudes de onda del rojo y del azul del espectro visible, entonces las longitudes de onda entre esas dos son las transmitidas, que es el color verde.**



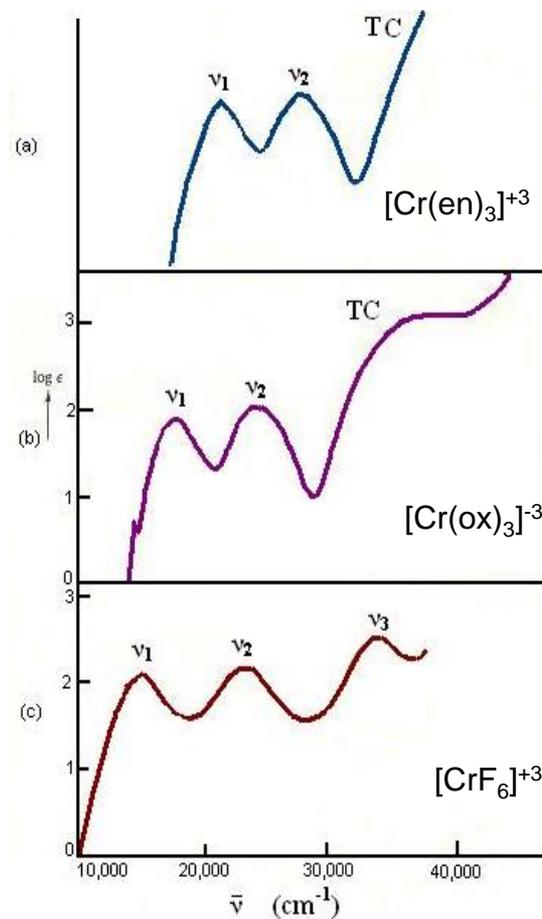
# Espectros electrónicos de compuestos de coordinación que se ya se habían visto

Espectro de Absorción



del ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Serie espectroquímica



# *Interpretación de los espectros de absorción electrónica*

Podemos notar que el número de absorciones o picos en los espectros de UV-Vis de compuestos con distintos metales varía y para interpretar y/o predecir estas absorciones:

- Requerimos un *diagrama de niveles de energía preciso* para los compuestos de interés y
- Conocer las *Reglas de Selección* que gobiernan estas transiciones.

# *Interpretación de los espectros de absorción electrónica*

Lo que hay que saber primeramente es a que configuración  $d^n$  pertenece el ion de nuestro compuesto y entonces ir añadiendo los efectos de las repulsiones inter-electrónicas.

y por supuesto considerar el efecto de los **ligantes** que lo están rodeando.

Terminología de *Campo Ligante*

# Reglas de selección

Reflejan las restricciones en cambios de estado energético disponibles para un átomo o molécula.

Cualquier transición que viole alguna regla de selección se dice que es una transición “**prohibida**”

- *Laporte*: establece que las únicas transiciones que son permitidas son aquellas con un cambio de paridad,  $g \rightarrow u$ ,  $u \rightarrow g$ .
- De *espín*; cualquier transición para la cual  $\Delta S = 0$  es permitida.

Por lo tanto, las transiciones *d-d* están prohibidas por Laporte

## Coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) para varios tipos de transiciones electrónicas observadas en complejos

Tipo de transición	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Complejos típicos
Prohibida por Laporte Prohibida por espín	$10^{-3} - 1$	Algunos complejos octaédricos de iones d <sup>5</sup> ; ej. [Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Prohibida por Laporte Permitida por espín	1 - 10	Algunos complejos octaédricos de iones d <sup>8</sup> ; ej. [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
	$10 - 10^2$	Algunos complejos plano cuadrados, ej. [PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
	$10^2 - 10^3$	Complejos hexa-coordinados de baja simetría; Algunos complejos plano cuadrados, particularmente con ligantes orgánicos.
Permitida por Laporte Permitida por espín	$10^2 - 10^3$	Algunas bandas de transferencia de carga metal – ligante en moléculas con ligantes insaturados
	$10^2 - 10^4$	Complejos acéntricos con ligantes como <i>acac</i> ó con ligantes con P, As, etc.
	$10^2 - 10^6$	Algunas bandas de transferencia de carga; transiciones en especies orgánicas.

## Desdoblamiento de los términos $d^n$ en un campo octaédrico

Término	Componentes en un campo octaédrico
S	→ $A_{1g}$
P	→ $T_{1g}$
D	→ $E_g + T_{2g}$
F	→ $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	→ $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	→ $E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	→ $A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

# *Interpretación de los espectros de absorción electrónica*

Repulsiones inter-electrónicas causan configuraciones de distintas energías que se pueden asignar con distintos *términos espectroscópicos*.

Para el caso más simple tenemos la configuración,  $d^1$ , no habrá desdoblamiento en los niveles del *ion libre* porque sólo hay un electrón. Así sólo tenemos un solo término, cuyo perteneciente al estado basal y es el  $^2D$  porque hay 5 orbitales degenerados y el electrón tiene la misma posibilidad de ocupar cualquiera de ellos.

También hemos visto que la influencia de un campo octaédrico (fuerte o débil) se removerá la degeneración de los orbitales  $d$  en los orbitales  $e_g$  y los  $t_{2g}$ . De la misma manera el término  $^2D$  se desdoblará en los términos  $^2T_{2g}$  y  $^2E_g$  en un compuesto octaédrico.

**Términos basales y excitados  
para compuestos **octaédricos** ( $O_h$ ) de campo débil y  
**tetraédricos** ( $T_d$ ) con la misma multiplicidad de espín.**

Configuración	Término basal	Términos de estados excitados con la misma multiplicidad de espín que el estado basal
$d^1$ oct, $d^9$ tet	$^2T_{2g}$	$^2E_{2g}$
$d^2$ oct, $d^8$ tet	$^3T_{1g}$ (F)	$^3T_{2g}$ , $^3A_{2g}$ , $^3T_{1g}$ (P)
$d^3$ oct, $d^7$ tet	$^4T_{2g}$	$^4T_{2g}$ , $^4T_{1g}$ (F), $^4T_{1g}$ (P)
$d^4$ oct, $d^6$ tet	$^5E_{2g}$	$^5T_{2g}$
$d^5$ oct, $d^5$ tet	$^6A_{1g}$	Ninguno
$d^6$ oct, $d^4$ tet	$^5T_{2g}$	$^5E_{2g}$
$d^7$ oct, $d^3$ tet	$^4T_{1g}$ (F)	$^4T_{2g}$ , $^4A_{2g}$ , $^4T_{1g}$ (P)
$d^8$ oct, $d^2$ tet	$^3A_{2g}$	$^3T_{2g}$ , $^3T_{1g}$ (F), $^3T_{1g}$ (P)
$d^9$ oct, $d^1$ tet	$^2E_g$	$^2T_{2g}$

# Interpretación de espectros electrónicos, diagramas de *Tanabe-Sugano*

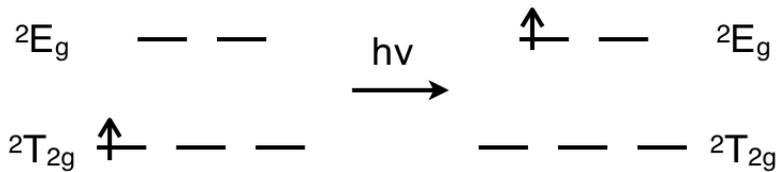
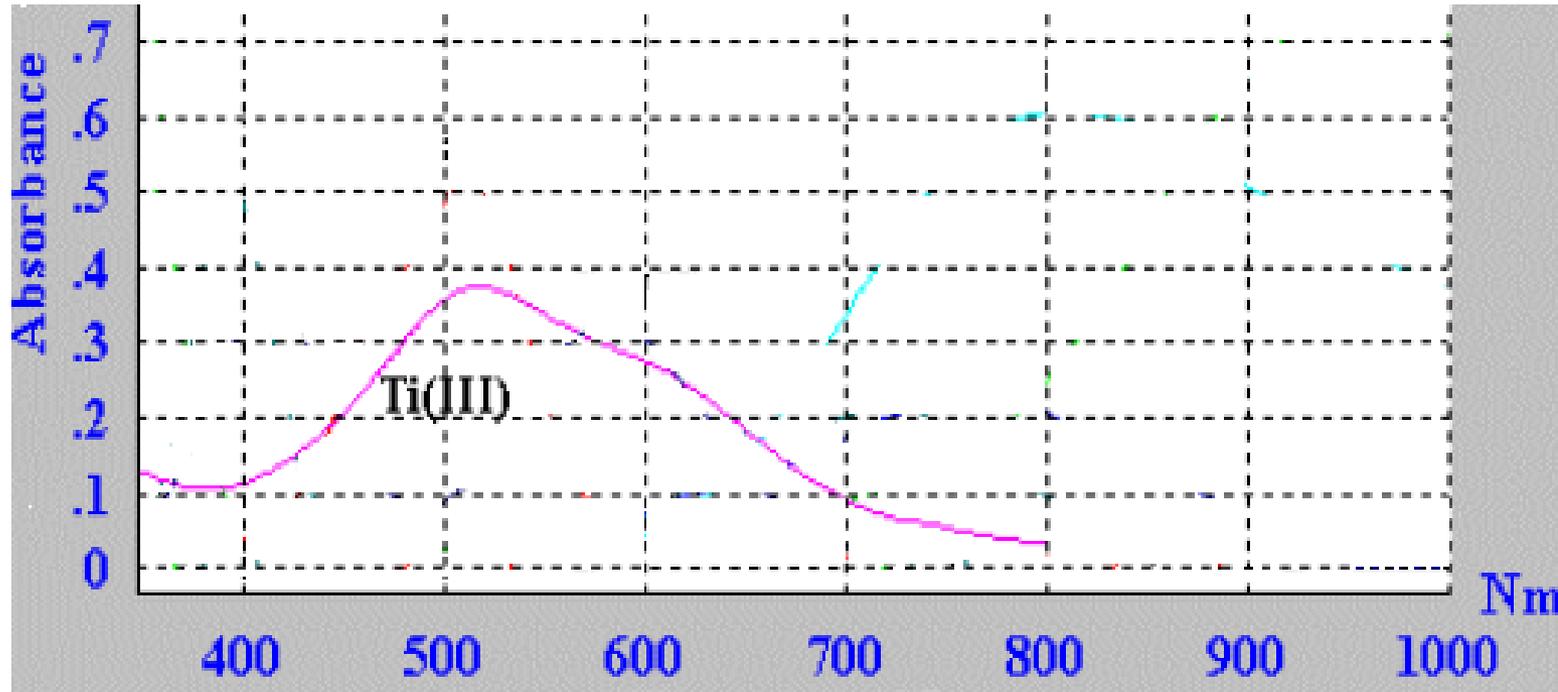
Hasta que *Yukito Tanabe* y *Satoru Sugano* publicaron su artículo sobre los espectros de absorción de iones complejos, poco se sabía acerca de los estados electrónicos excitados de los complejos de los iones metálicos. Ellos utilizaron la teoría de campo cristalino de *Hans Bethe* y combinaciones lineales de *Giulio Racah* y las integrales de *Slater*, que ahora conocidos como parámetros Racah, para explicar los espectros de absorción de los iones de compuestos de coordinación octaédricos en una forma más cuantitativa.

Y. Tanabe & S. Sugano(1954), *J. Phys. Soc. Jp.*, **9** (5), 753-766.

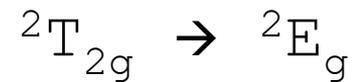
# Transiciones simples

$d^1$

Ti(III)



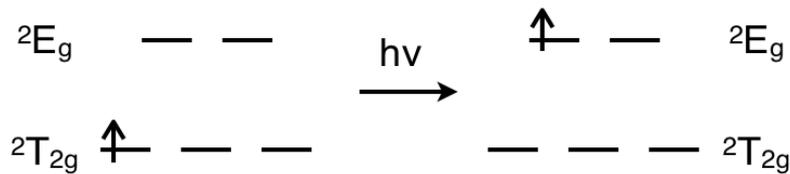
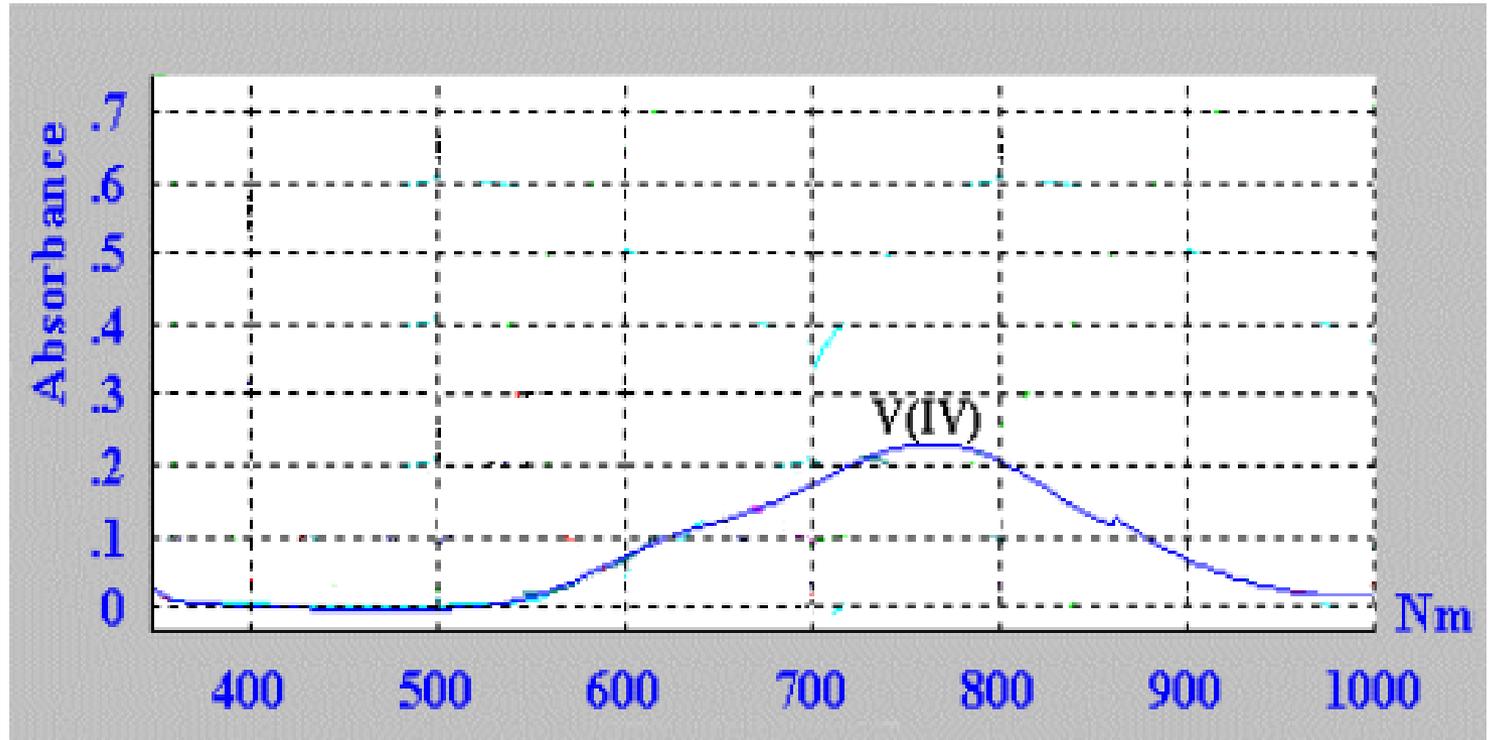
**Transición:**



No se requiere elaborar un diagrama de *Tanabe-Sugano*

# Transiciones simples

$d^1$   
V(IV)



**Transición:**



No se requiere elaborar un diagrama de *Tanabe-Sugano*

$d^n$

Cuando hay más de un electrón se requieren usar los diagramas de *Tanabe-Sugano*.

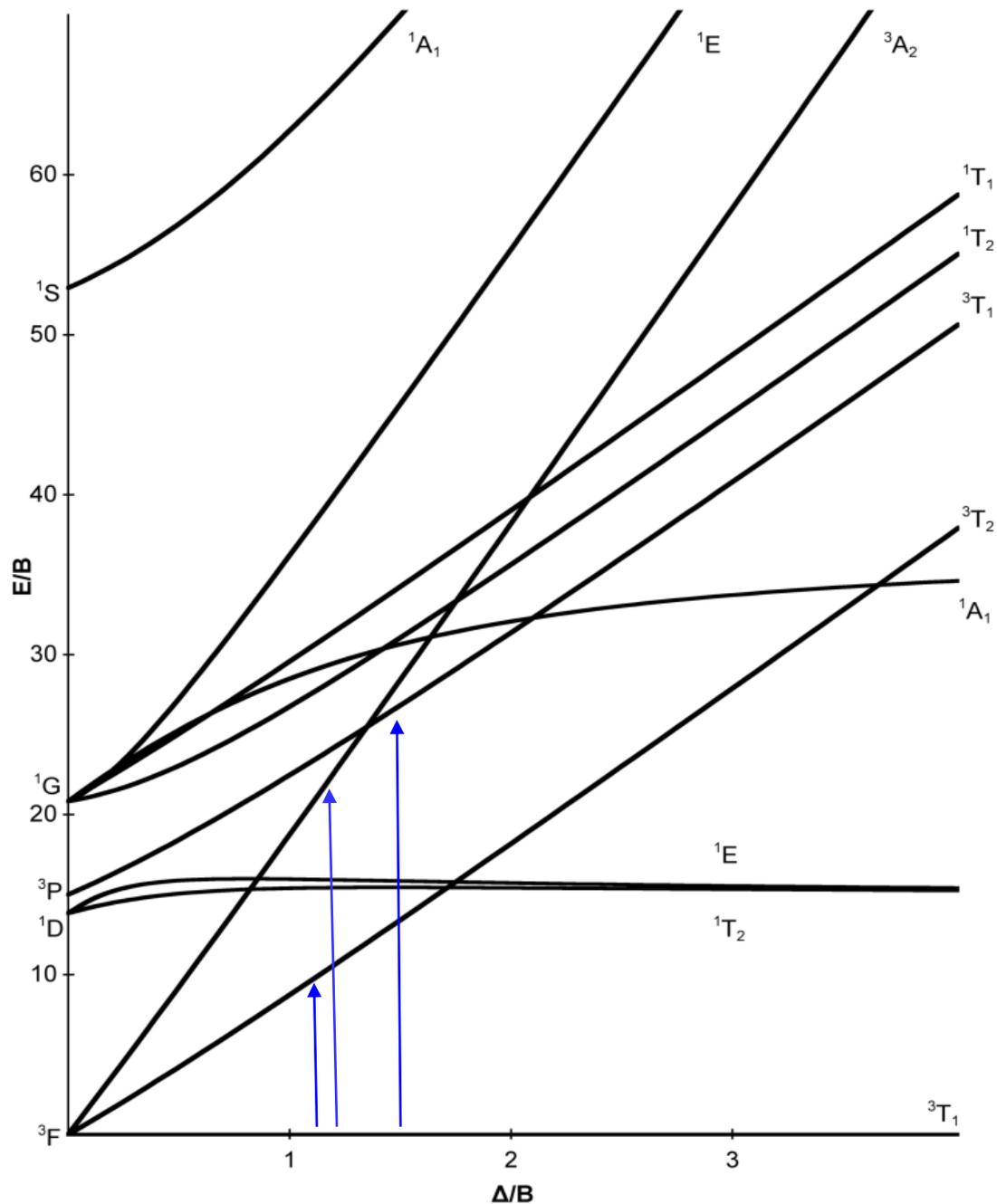
A continuación se encuentran algunos ejemplos

# Diagrama de Tanabe-Sugano

para compuestos  $d^2$  octaédricos

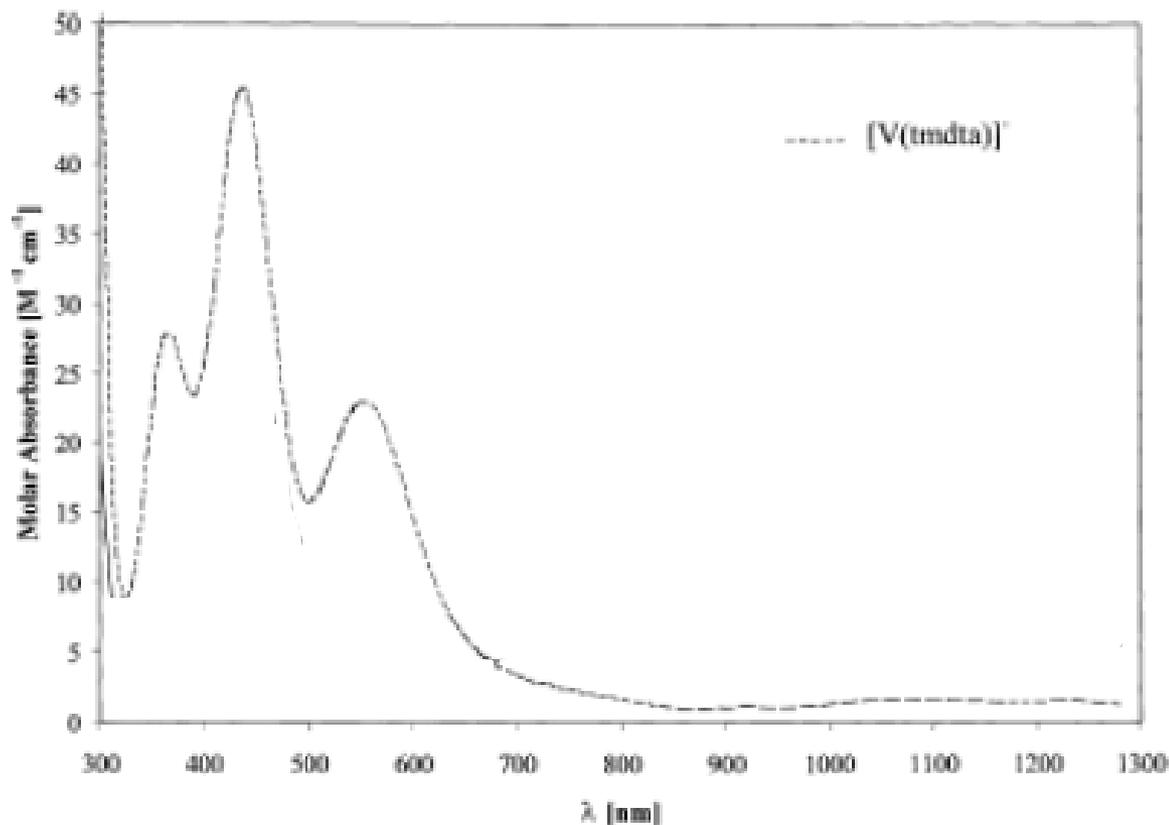
Transiciones

- ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
- ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$
- ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

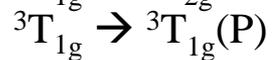
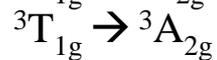
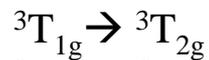


# Complejo hexacoordinado con (tmdta), $[V(tmdta)]^-$

$d^2$   
V(III)



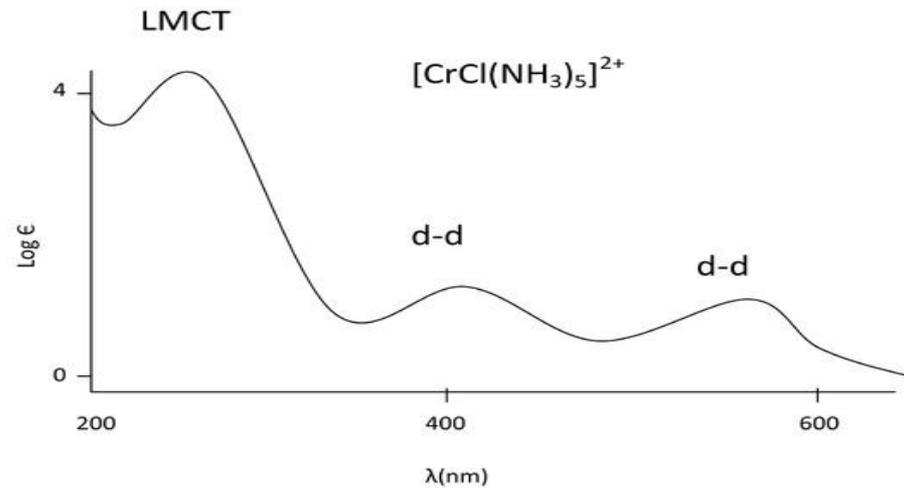
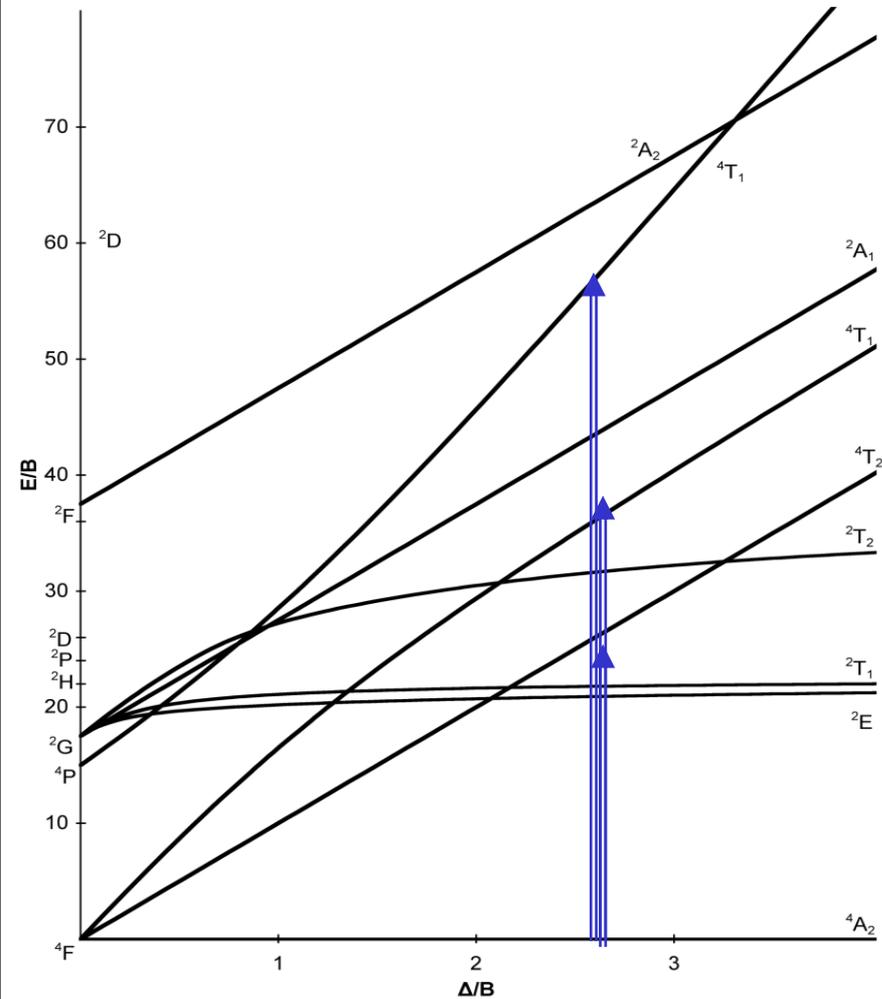
Transiciones



tmda = tetrametilendiaminatetracético



# Cr<sup>III</sup>, *d*<sup>3</sup>

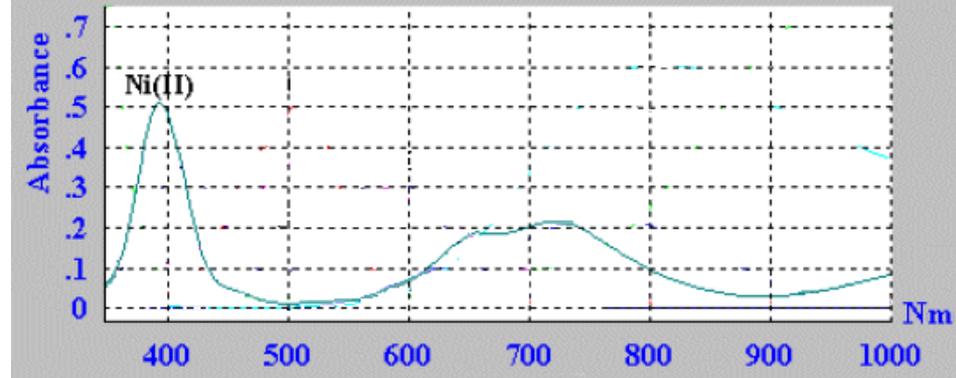
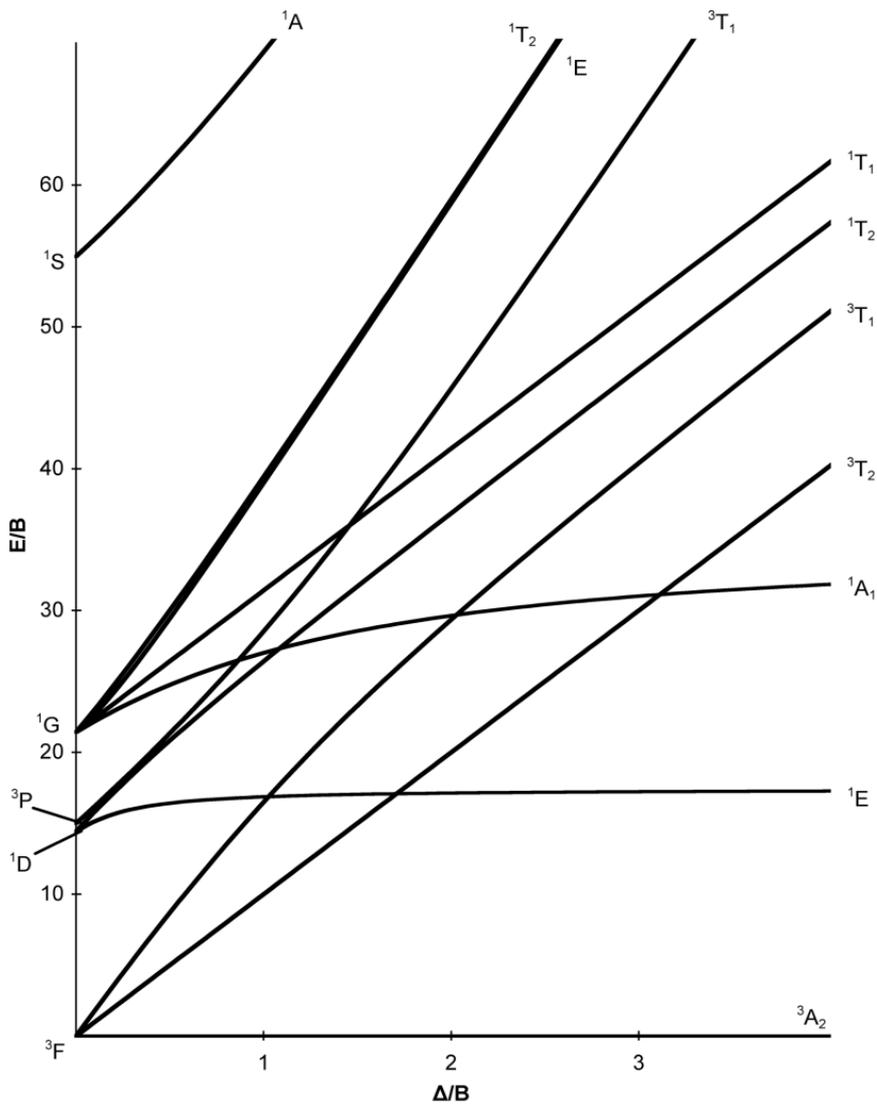


## Transiciones

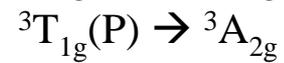
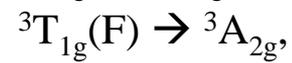
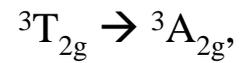


En este caso la tercera banda *d-d* está enmascarada por un banda de transferencia de carga

# Ni<sup>II</sup>, *d*<sup>8</sup>



## Transiciones



# Transiciones simples

$d^9$



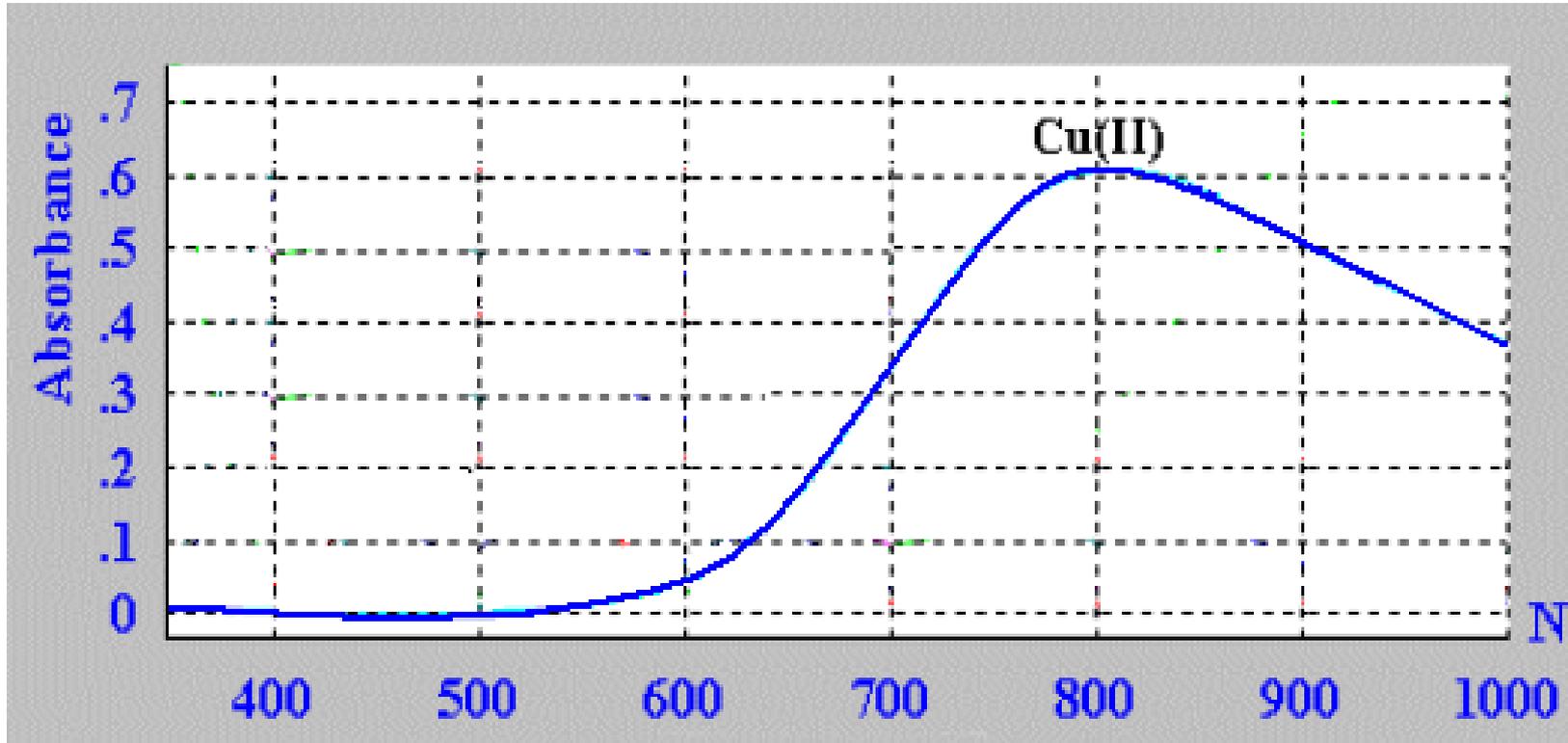
Son similares a los complejos  $d^1$ , término espectral  ${}^2D$ .



Los  $d^9$  puede ser descritos con el formalismo del "agujero" El signo del 10Dq es opuesto al del  $d^1$ .

$d^9$

$\text{Cu}^{\text{II}}$



**Transición**



No se requiere diagrama de Tanabe-Sugano



No hay transiciones electrónicas  $d-d$  en complejos  $d^{10}$  porque los orbitales  $d$  están completamente llenos.

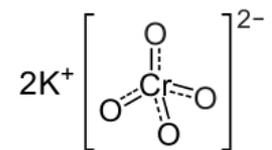
# Transferencias de carga

Las transiciones electrónicas llamadas transferencias de carga están permitidas por *Laporte* y por *espín*, haciéndolas muy probables. Esto se manifiesta en colores muy intensos en los compuestos de coordinación que las presentan. La mayoría de los complejos de transferencia de carga involucran transiciones de electrones entre átomos de metal y los ligantes, son movimientos de electrones entre los orbitales moleculares de carácter predominantemente metálico o aquéllos que son predominantemente de carácter del ligante.

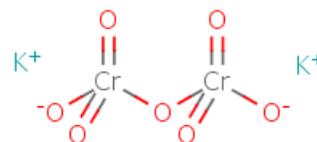
# Compuestos con bandas de transferencia de carga



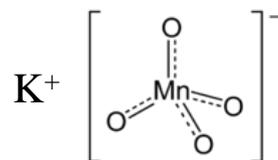
Cromato de potasio



Dicromato de potasio



Permanganato de potasio



# Orbital Molecular, enlaces $\sigma$ para un complejo $ML_4$

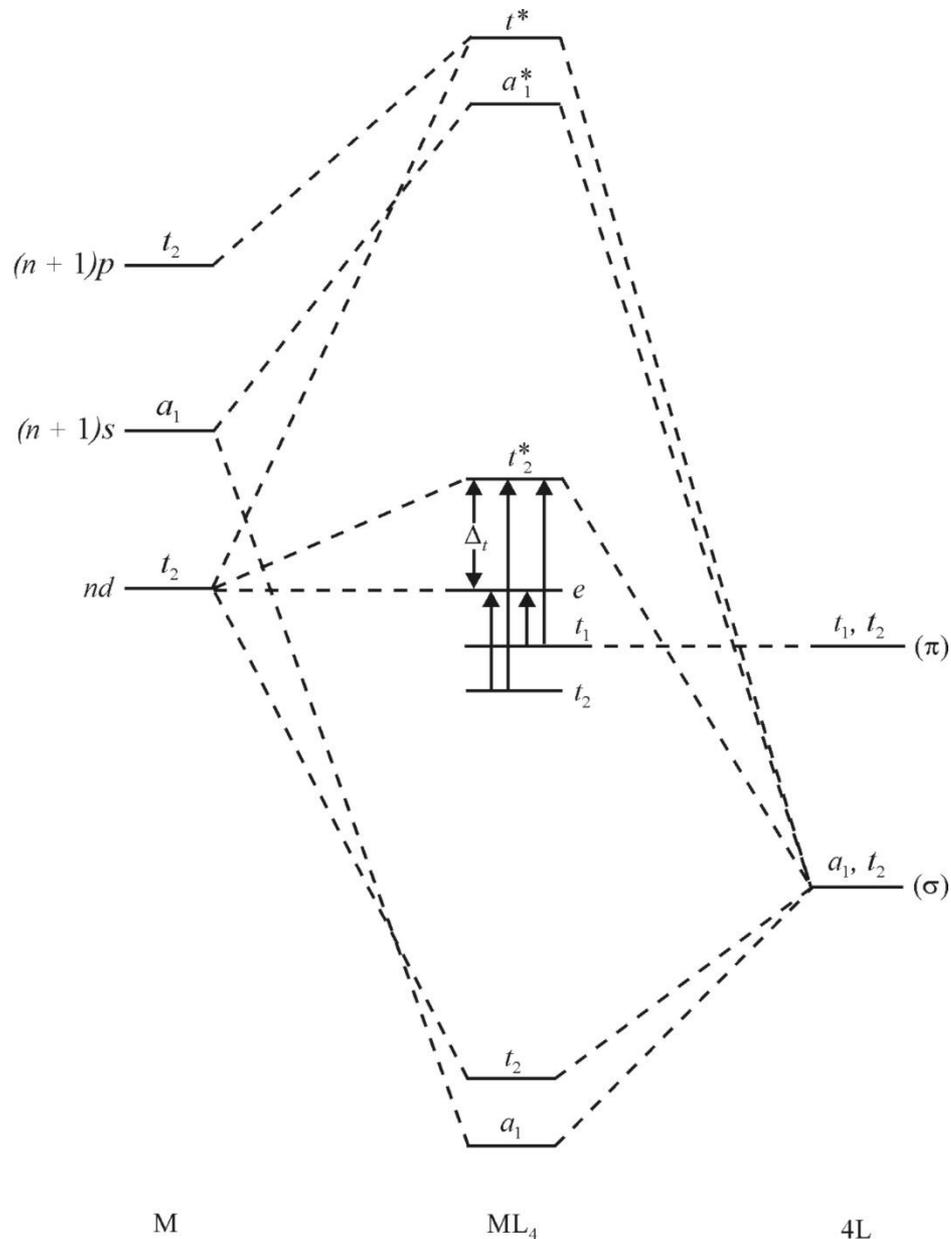
Transiciones electrónicas **d-d** están determinadas por  $\Delta_t$

y

las llamadas **transferencia de carga**

**Ligante  $\rightarrow$  Metal**

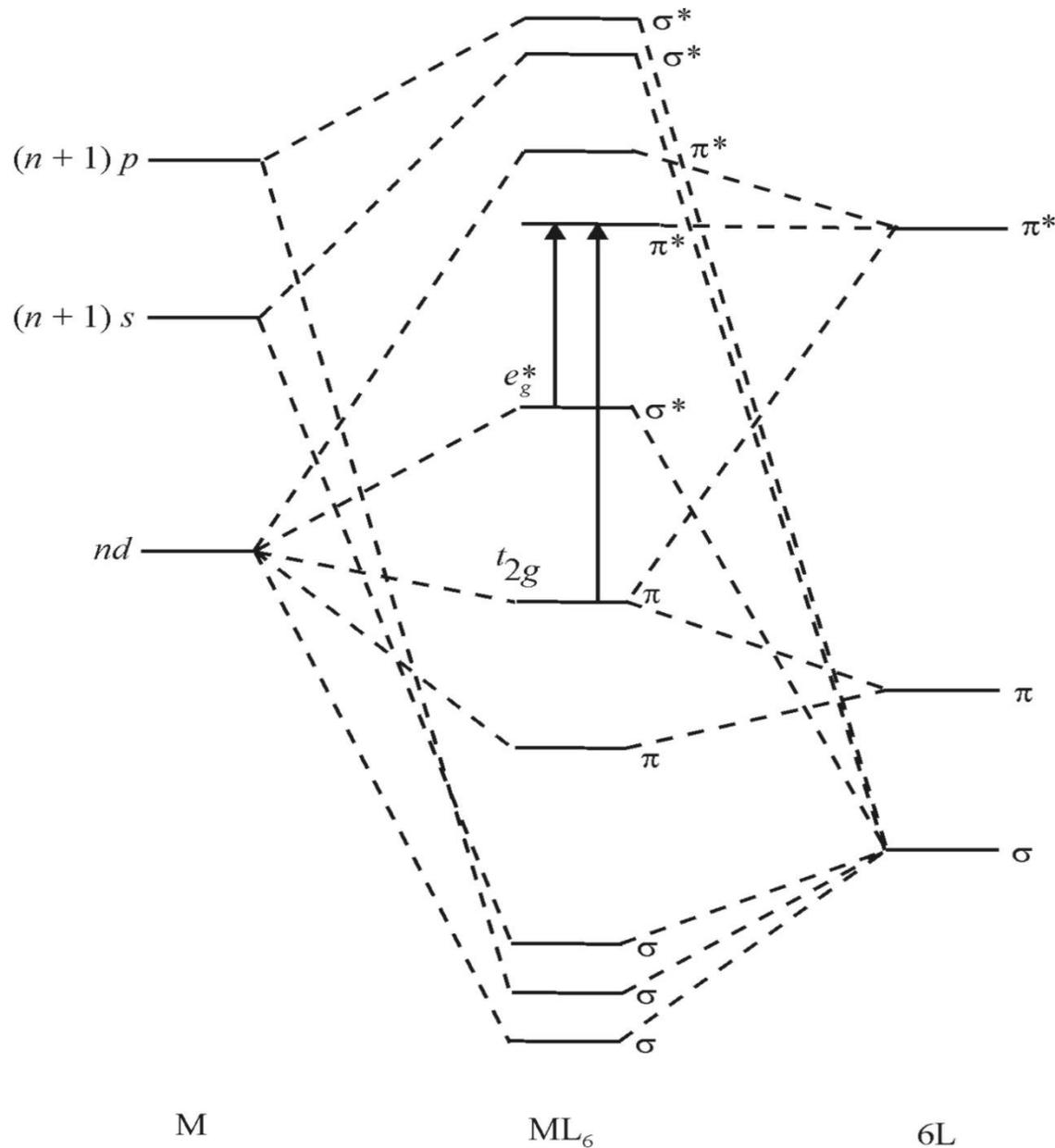
Ej:  $[MnO_4]^-$



# Orbital Molecular, enlaces $\pi$ para un octaédrico $ML_6$

transferencia de carga  
**Metal  $\rightarrow$  Ligante**

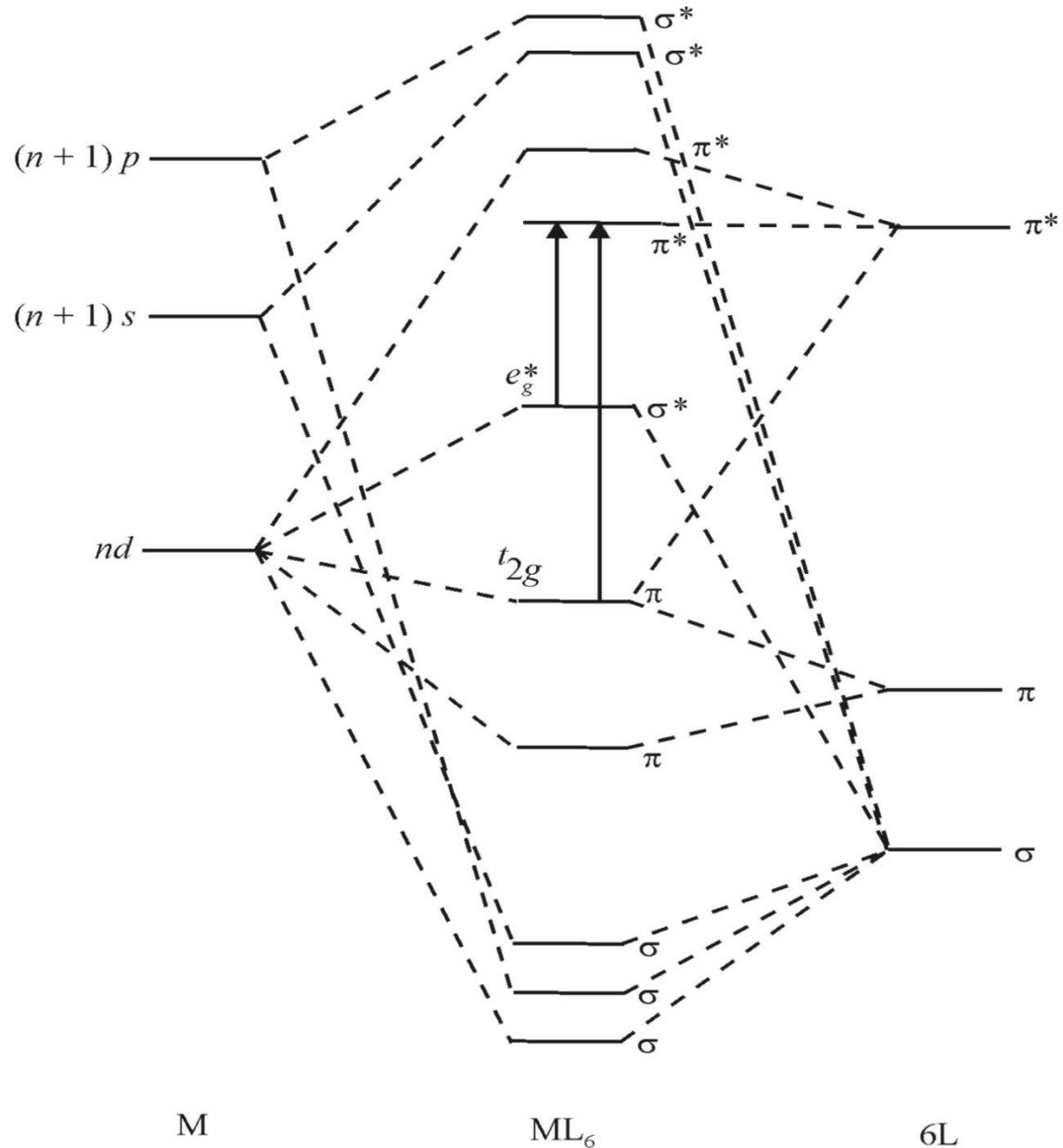
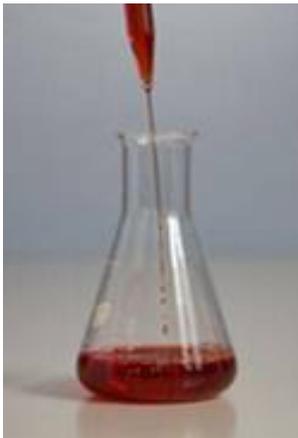
Ejemplo:  
 **$[Fe(o-fen)_3]^{3+}$**



# Orbital Molecular, enlaces $\pi$ para un octaédrico $ML_6$

transferencia de carga  
**Metal  $\rightarrow$  Ligante**

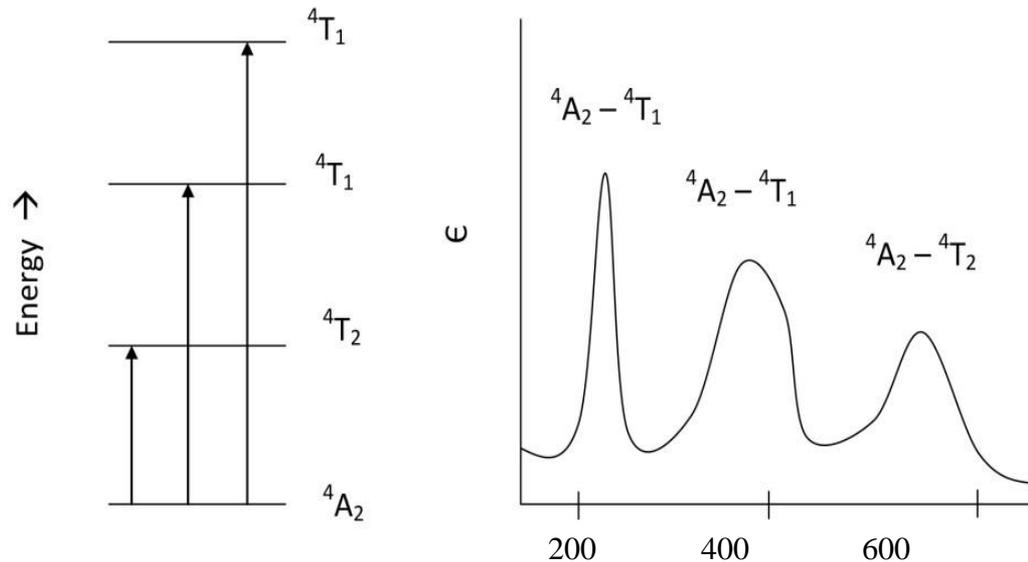
Ejemplo:  
 $[Fe(o-fen)_3]^{2+}$



# **Distorsión tetragonal a partir de una simetría octaédrica**

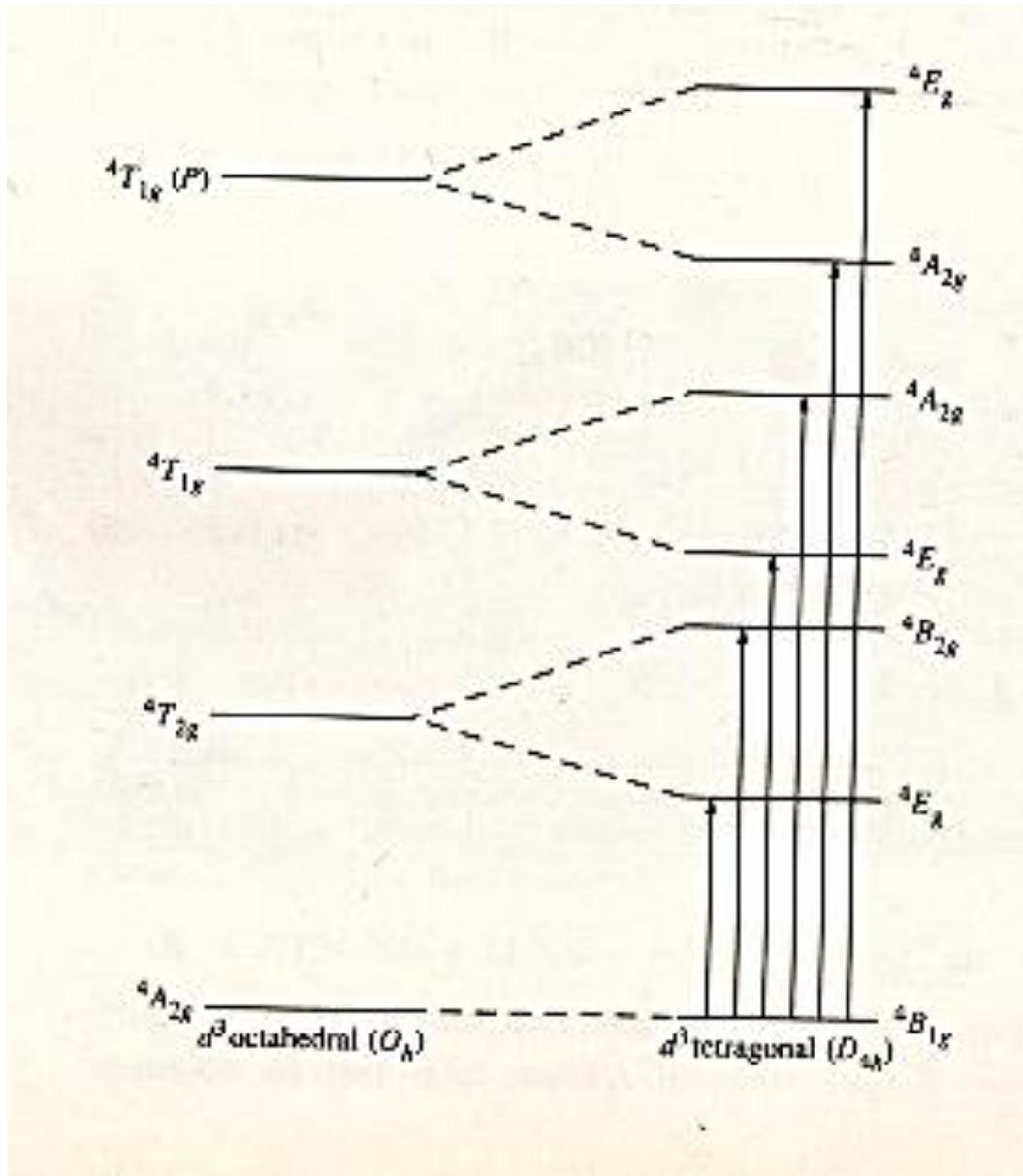
Se había discutido el número de picos esperados en los espectros ultravioleta-visible para las distintas configuraciones, por ejemplo, los tres picos para una configuración  $d^3$  en los compuestos:

$[\text{Cr}(\text{F}_6)]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]^{3-}$  y el  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  en una simetría octaédrica ( $\text{O}_h$ )



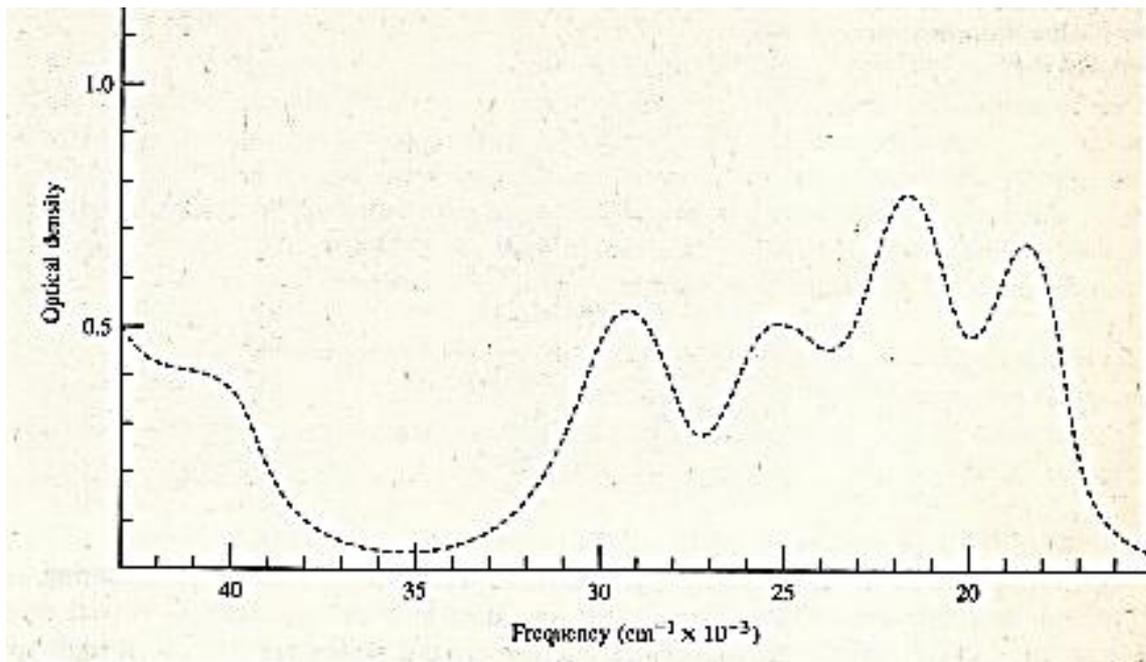
- Sin embargo cuando se tienen compuestos como el *trans*-[Cr(en)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, existe una distorsión tetragonal

# Distorsión tetragonal a partir de una simetría octaédrica



Alteración de los niveles de energía para un ion  $d^3$ , de una simetría  $O_h$  a una  $D_{4h}$

# Espectro electrónico de *trans*-[Cr(en)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



Observed frequency (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
18,500	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4E_g$
21,700	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4B_{2g}$
25,300	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4E_g$
29,300	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$
41,000 (shoulder)	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}(P)$
43,655 (calculated)	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4E_g(P)$

## Distorsiones de Jahn-Teller

Distorsiones tetragonales de la simetría ocurren frecuentemente, inclusive cuando los seis ligantes son iguales. Generalmente ligantes que se encuentran en posición *trans* uno con respecto a otro, se ha observado que tienen distancias mayores o menores comparativamente a las distancias encontradas en el plano ecuatorial . Distorsiones de este tipo son favorecidas en ciertas condiciones descritas por el teorema de ***Jahn-Teller***.

*El teorema de Jahn Teller establece que para una molécula no lineal en un estado electrónico degenerado, debe ocurrir una distorsión que baje la simetría para remover la degeneración y con ello la energía.*

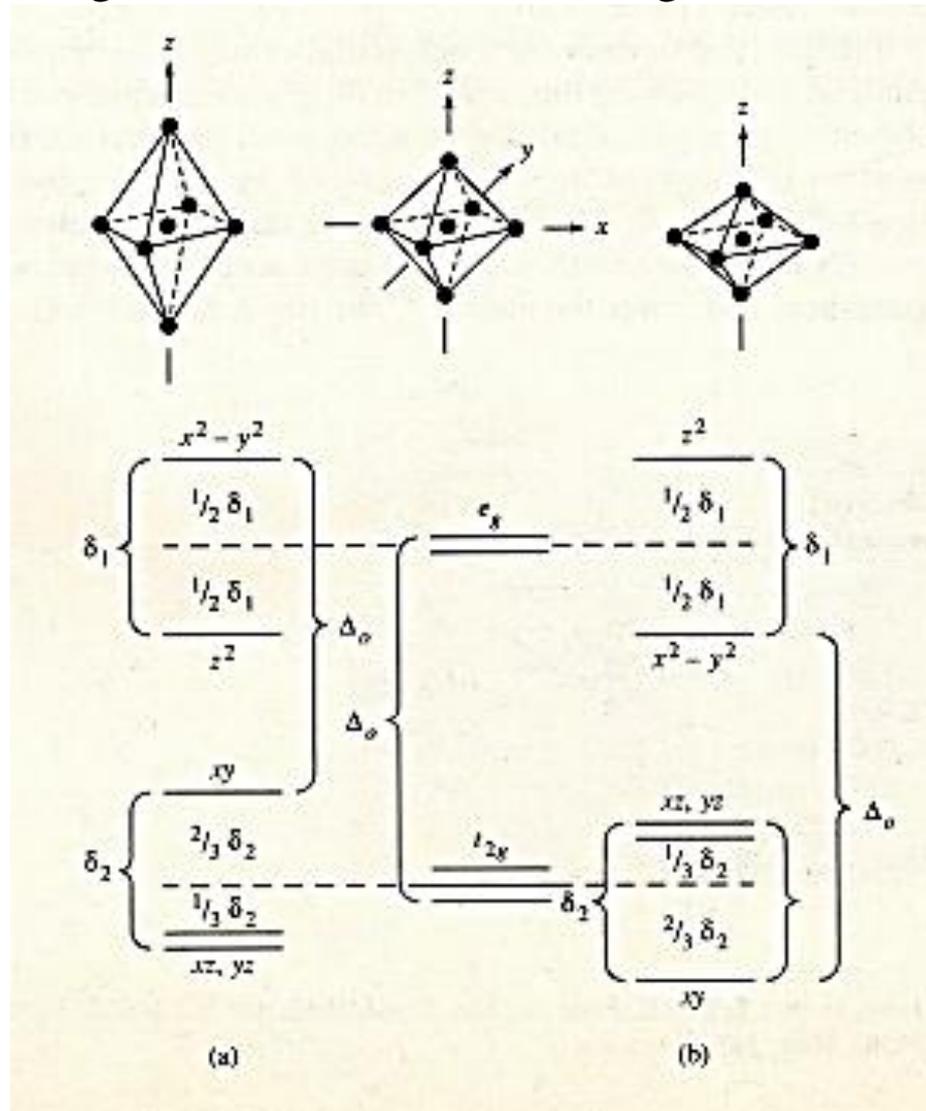
Se puede determinar que compuestos octaédricos podrían estar sujetos a distorsiones de **Jahn-Teller**.

A partir de los diagramas de *Tanabe-Sugano* podemos saber que términos de los estados basales **no tienen degeneración**, por ejemplo un  ${}^4A_{2g}$  correspondiente a una configuración  $d^3$  ó un  ${}^6A_{1g}$  correspondiente a una configuración  $d^5$  de alto espín.

Configuraciones para las cuales se esperan distorsiones Jahn-Teller en complejos  $ML_6$

Configuration	Ground-state term	Jahn-Teller distortion?
$d^1$	${}^2T_{2g}$	Yes
$d^2$	${}^3T_{1g}$	Yes
$d^3$	${}^4A_{2g}$	No
$d^4$	${}^5E_g$ (high spin)	Yes
	${}^3T_{1g}$ (low spin)	Yes
$d^5$	${}^6A_{1g}$ (high spin)	No
	${}^2T_{2g}$ (low spin)	Yes
$d^6$	${}^5T_{2g}$ (high spin)	Yes
	${}^1A_{1g}$ (low spin)	No
$d^7$	${}^4T_{1g}$ (high spin)	Yes
	${}^2E_g$ (low spin)	Yes
$d^8$	${}^3A_{2g}$	No
$d^9$	${}^2E_g$	Yes

Alteración de las energías de los orbitales octaédricos bajo una distorsión tetragonal (a) ligantes z hacia afuera; (b) ligantes z hacia adentro



Los dibujos no están a escala;  $\Delta_o \gg \delta_1 > \delta_2$

Espectro electrónico de  $\text{Rb}_2\text{Na}[\text{TiCl}_6]$ , (I)  
 $\text{Cs}_2\text{K}[\text{TiCl}_6]$ , (II) y  $\text{Rb}_3[\text{TiCl}_6]$ , (III)

