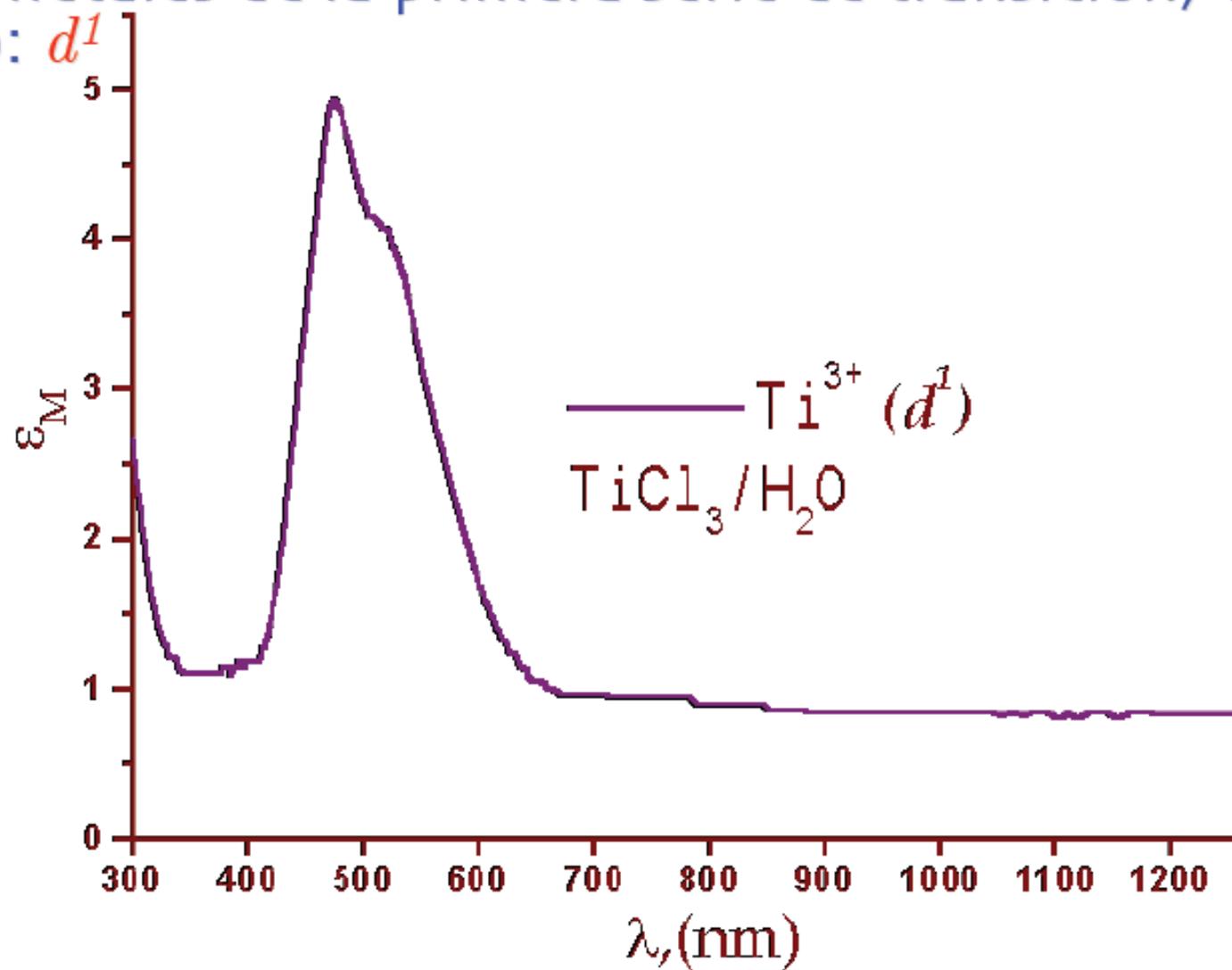




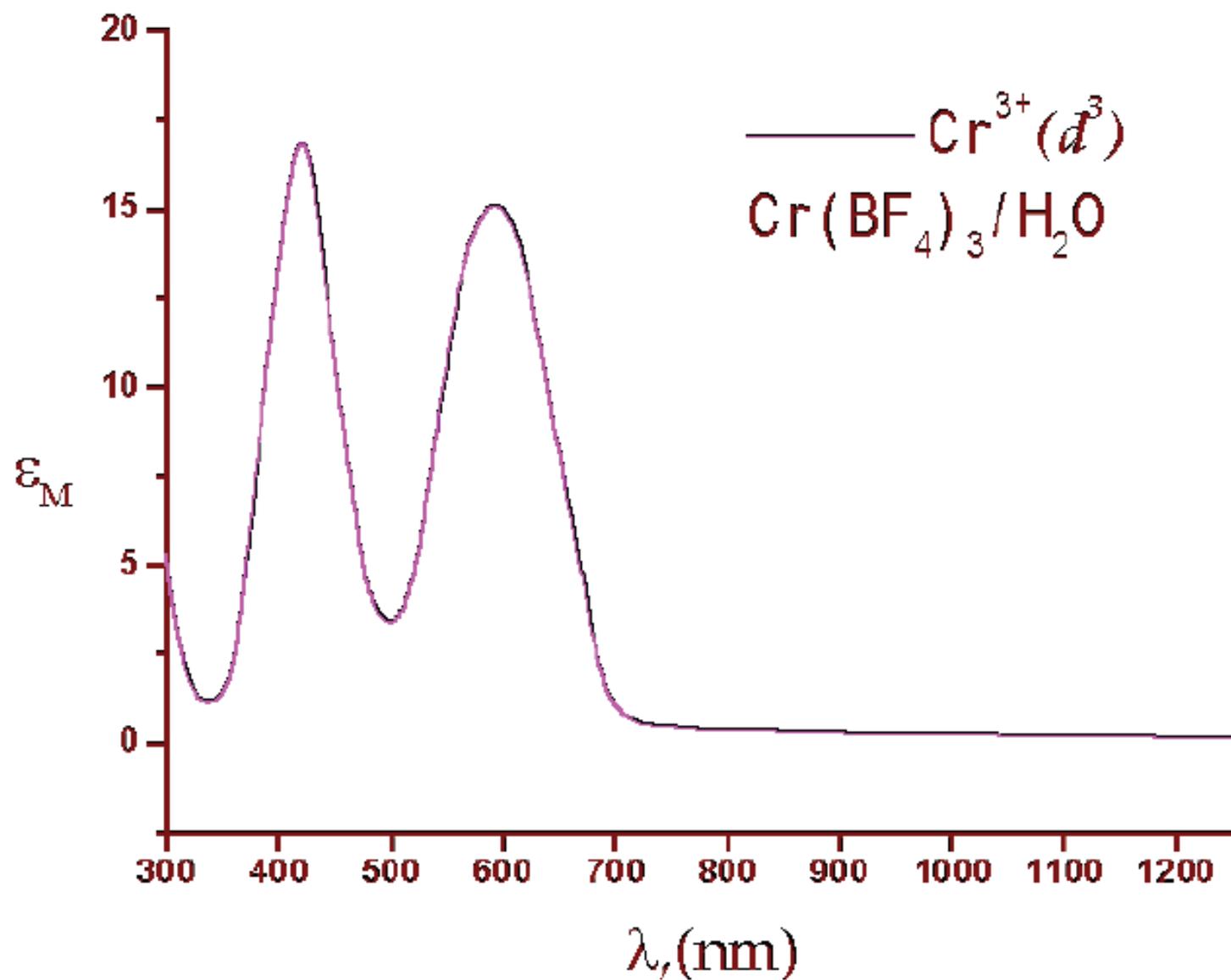
## Espectroscopia, un poco más

A continuación los espectros electrónicos de sales de los metales de la primera serie de transición, Titanio (III):  $d^1$



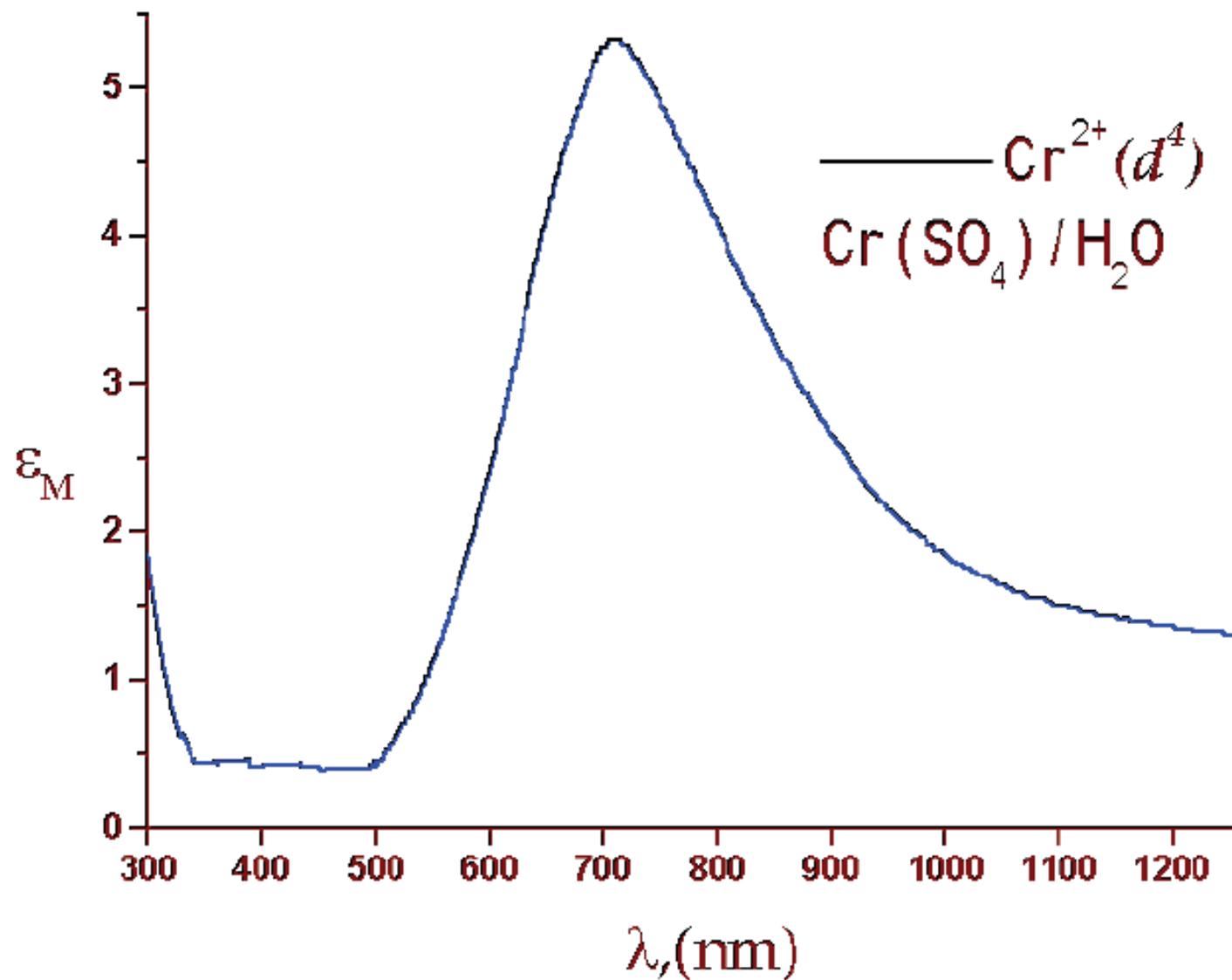
# Espectroscopia, un poco más

Cromo (III) =  $d^3$



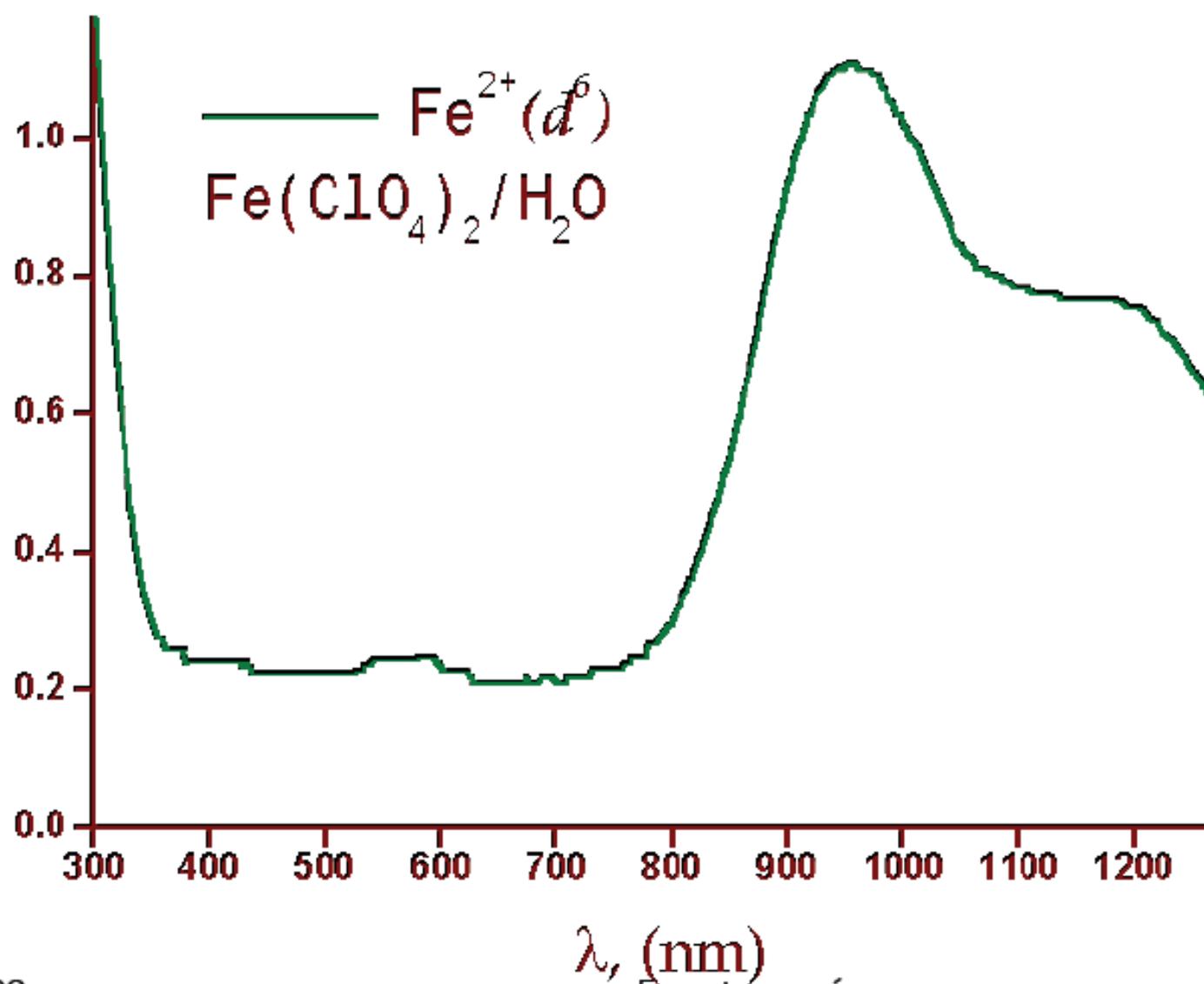
# Espectroscopia, un poco más

Cromo (II) =  $d^4$



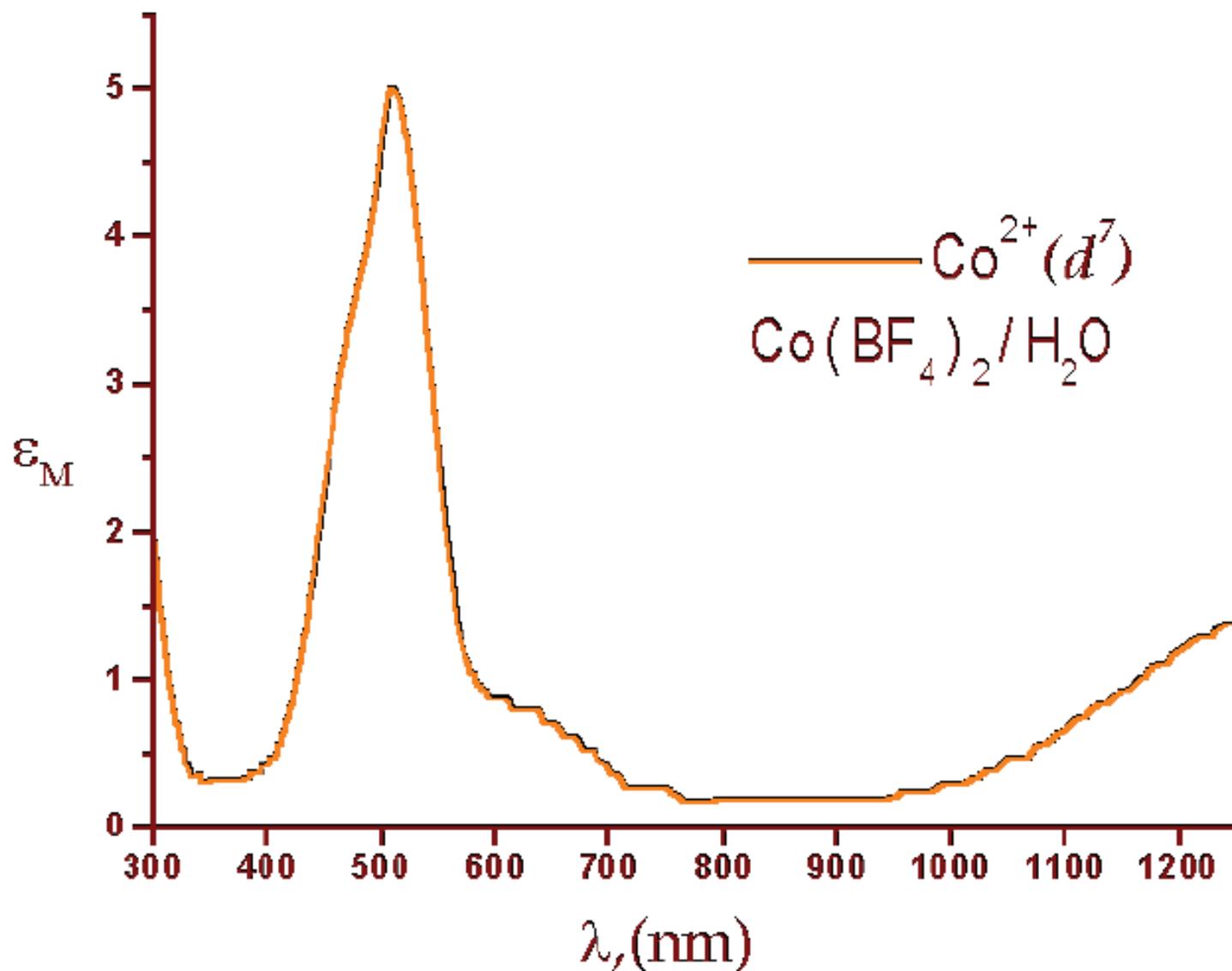
# Espectroscopia, un poco más

Hierro (II) =  $d^6$



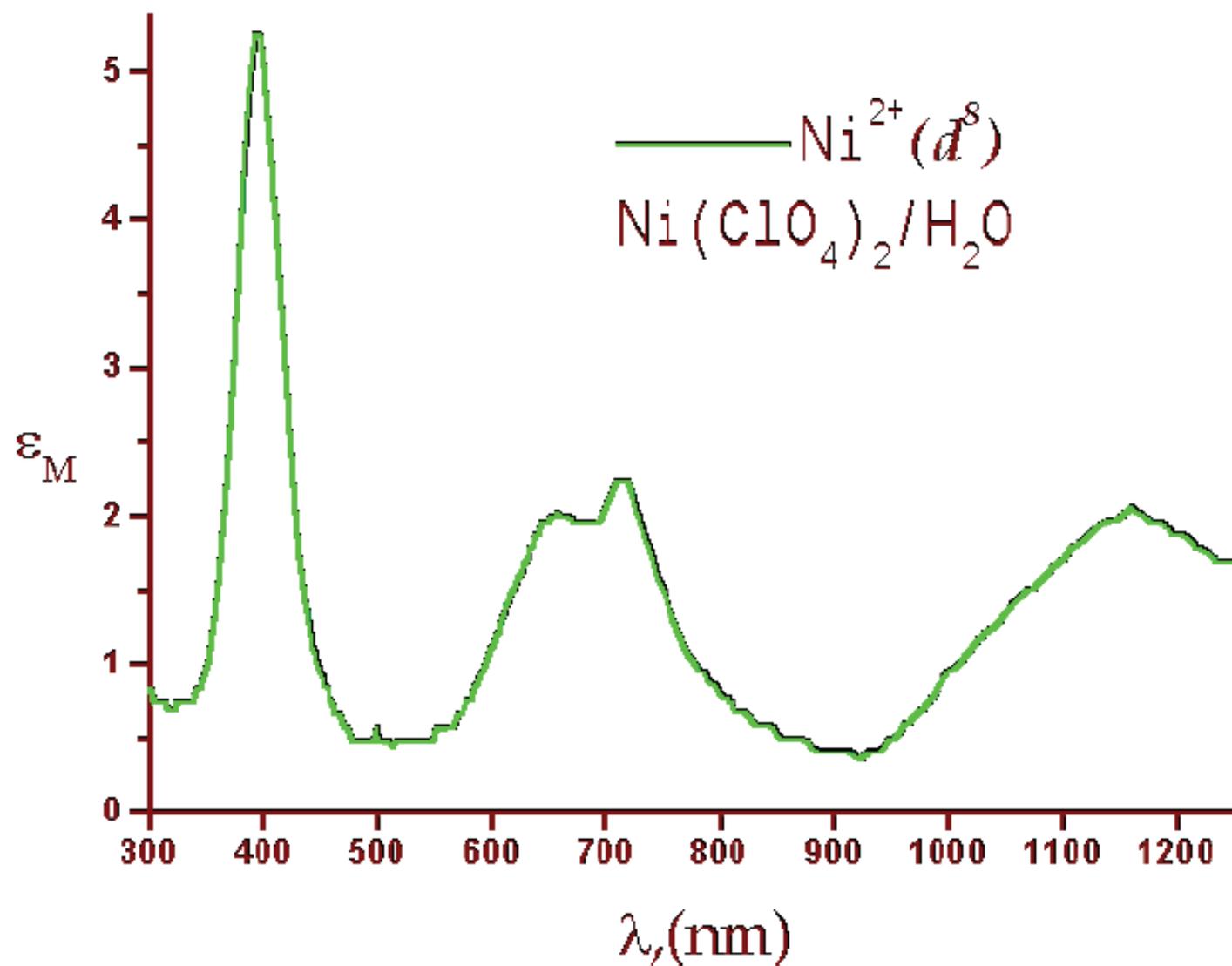
# Espectroscopia, un poco más

Cobalto (II) =  $d^7$



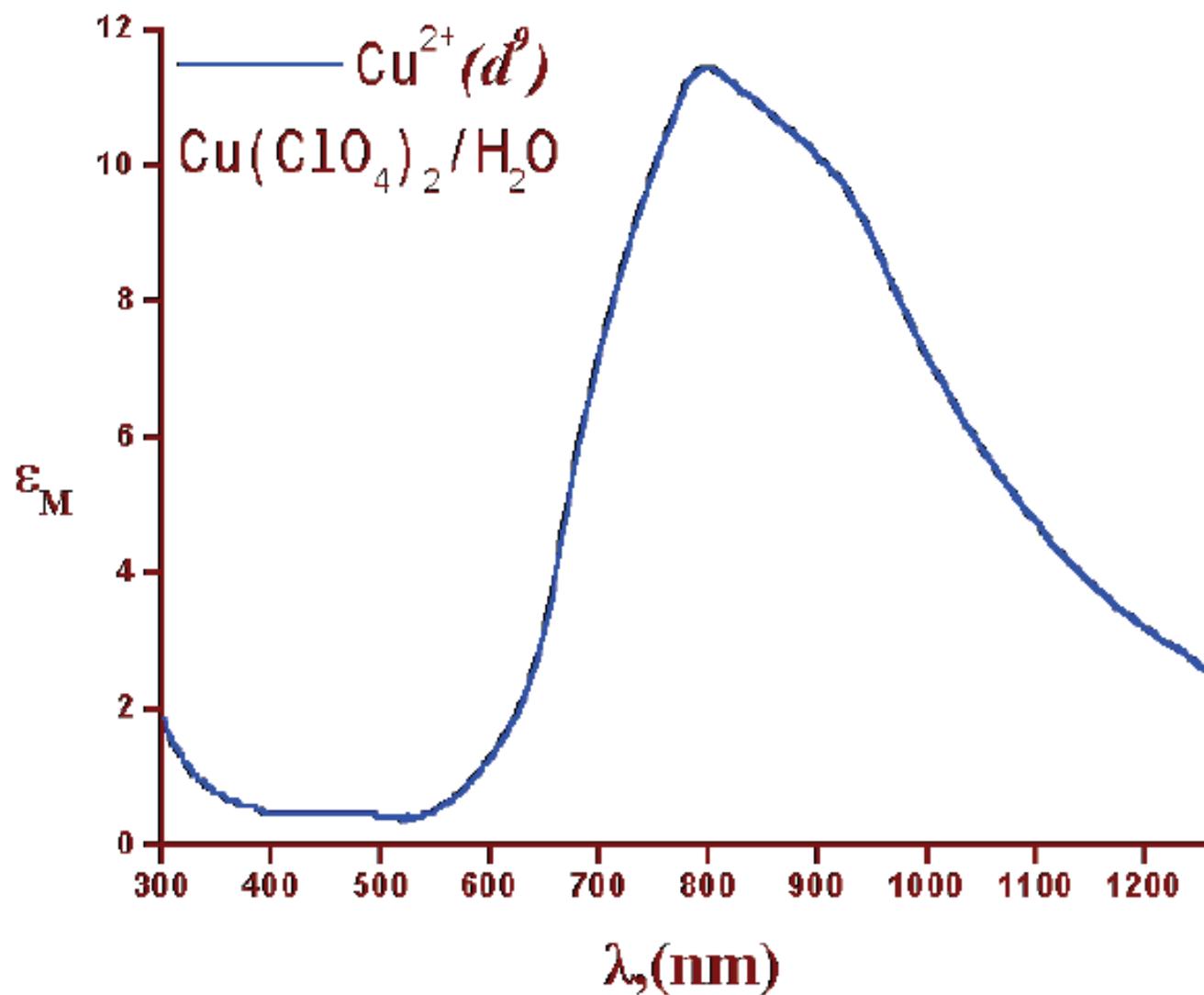
# Espectroscopia, un poco más

Niquel (III) =  $d^8$



# Espectroscopia, un poco más

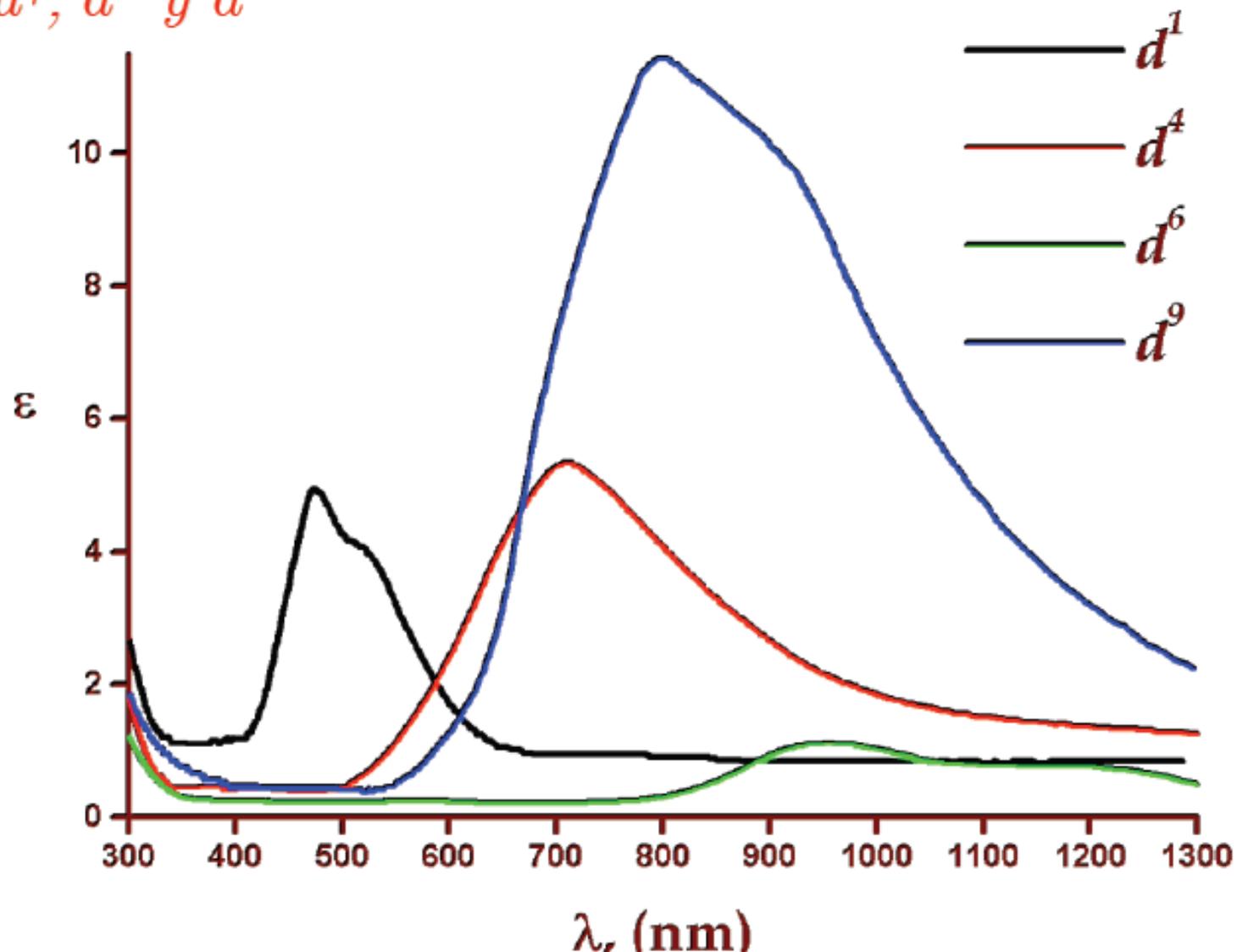
Cobre (II) =  $d^9$



# Espectroscopia, un poco más

Comparación de las sales con configuración tipo  $a$ :

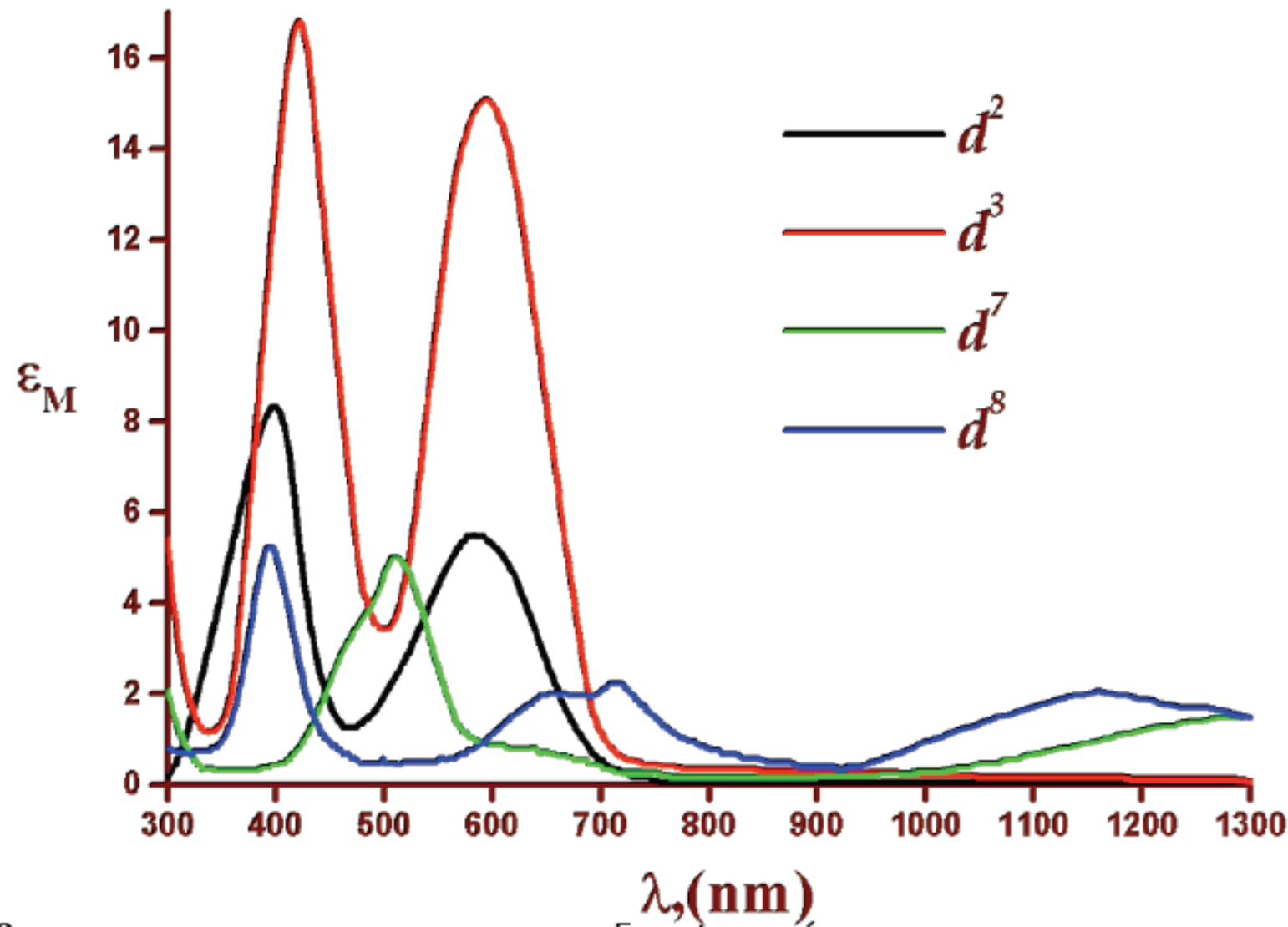
$d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  y  $d^9$



# Espectroscopia, un poco más

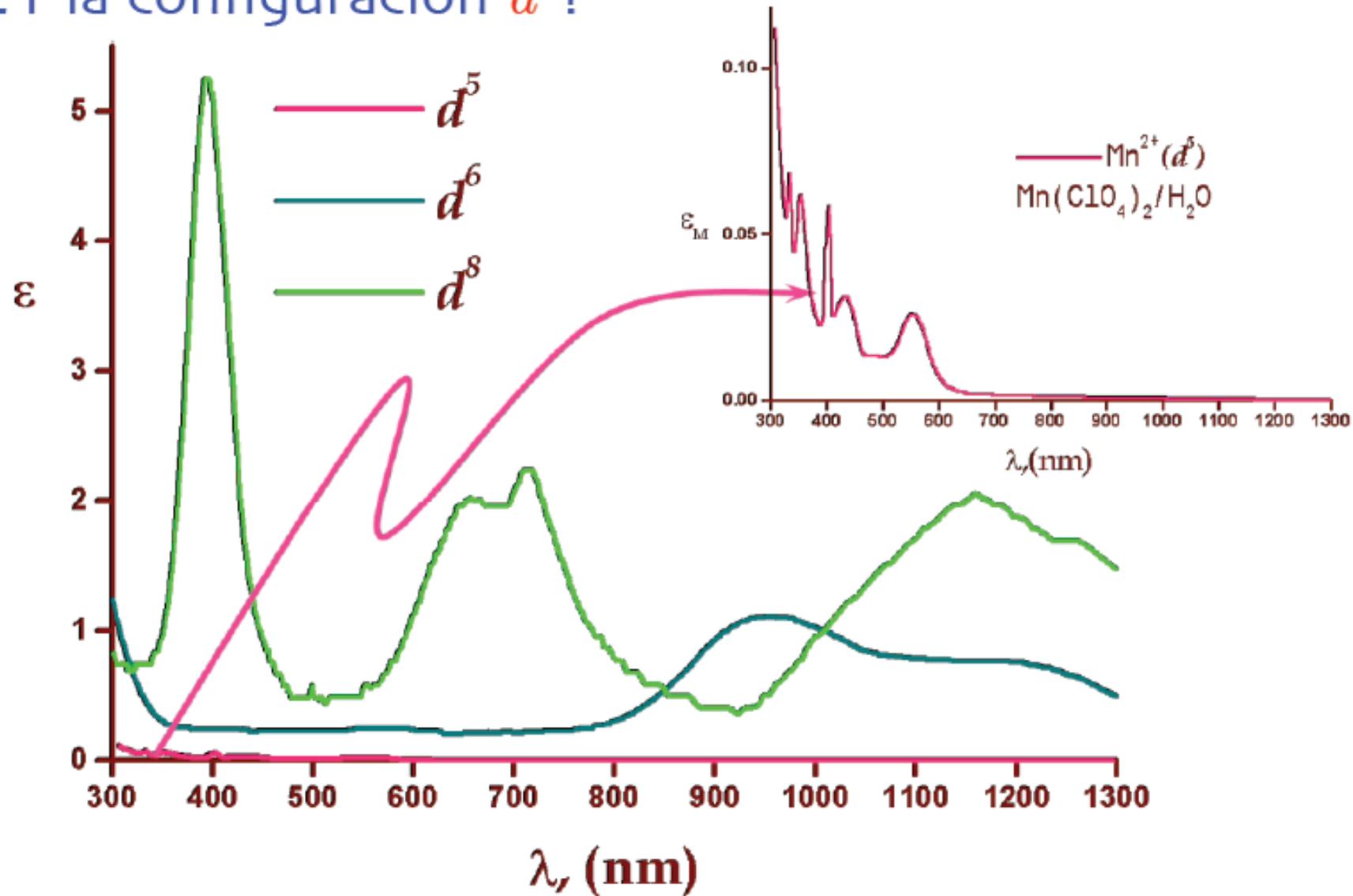
Comparación de las sales con configuración tipo *b*:

$d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  y  $d^8$



# Espectroscopia, un poco más

¿Y la configuración  $d^5$ ?



## ¡ Otra vez las reglas de selección !

Vale la pena aquí notar que en el caso de los complejos  $d^5$  cuyo estado basal es el único que es un sextuplete,

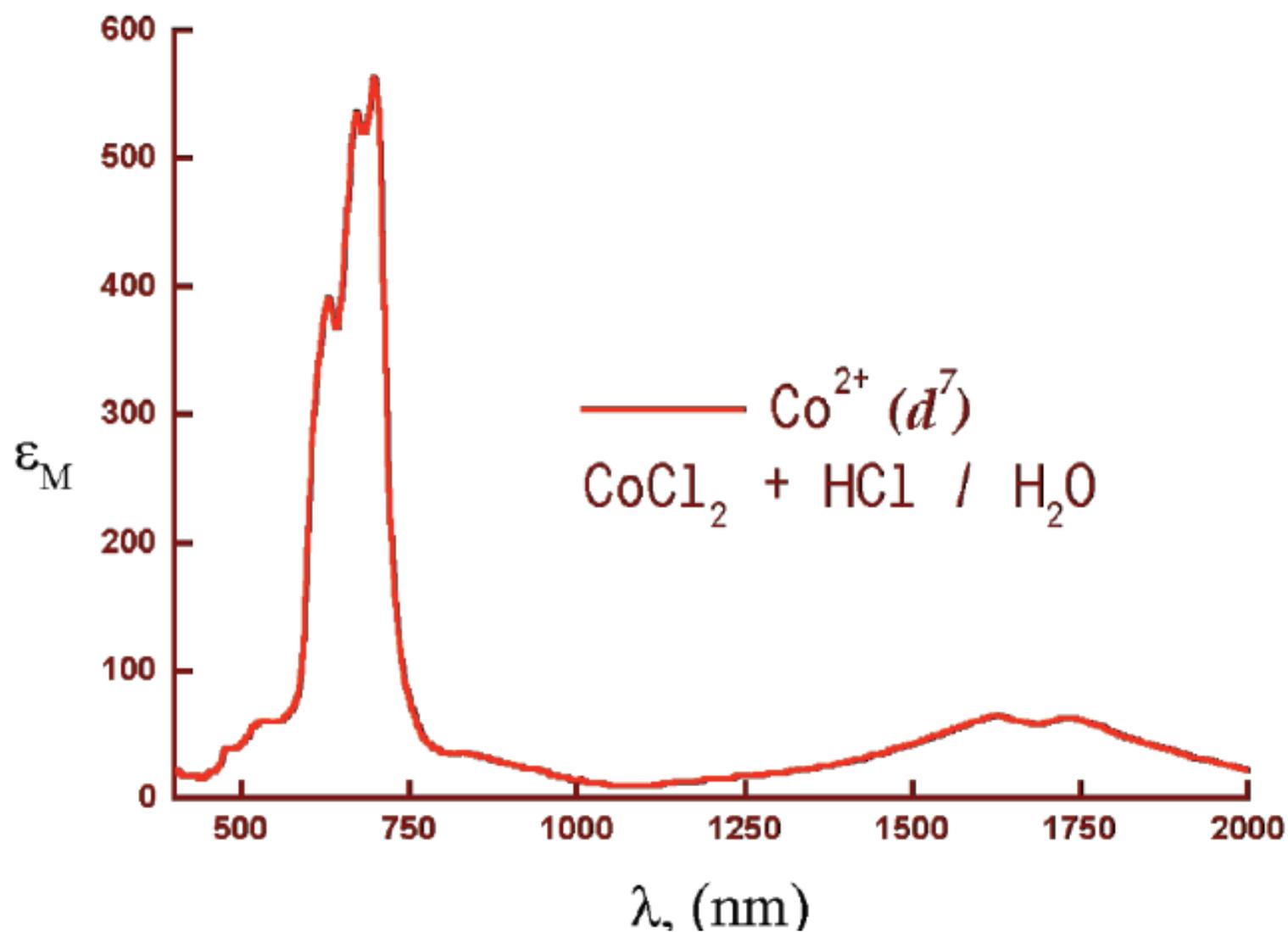
De manera que todas sus transiciones no solamente estarán prohibidas por *Laporte*, sino también por *espín*

Las transiciones que están doblemente prohibidas serán entonces extremadamente débiles

La regla de selección de *espín* se relaja como resultado del acoplamiento de los momentos de espín y angular de los orbitales dando absorciones observables (2ª y 3ª serie)

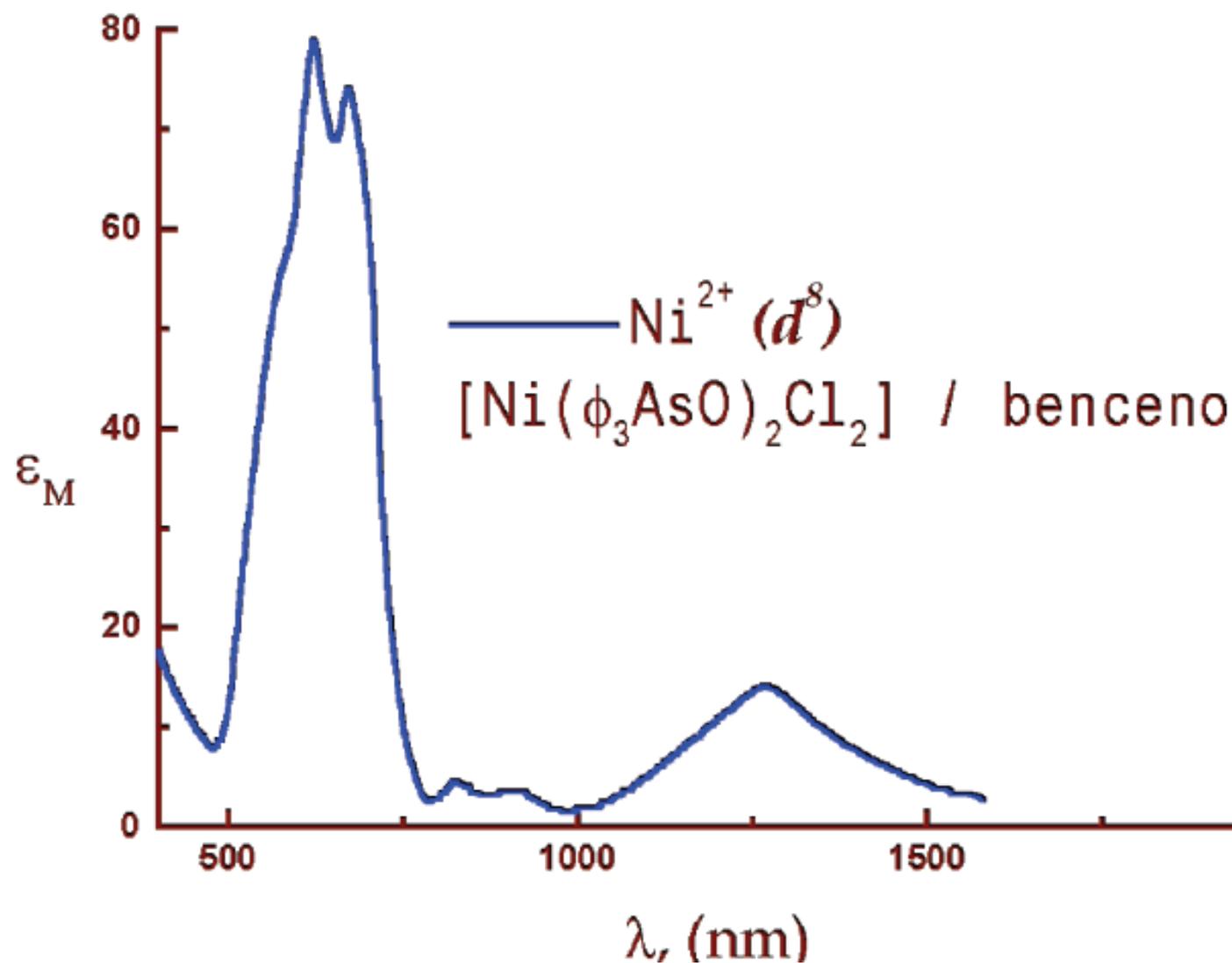
# Espectroscopia, un poco más

Tetraédricos, el caso  $d^7$



# Espectroscopia, un poco más

Tetraédricos, el caso  $d^8$



## Espectros de transferencia de carga

Ocurren como resultado de un proceso de *afinidad electrónica-energía de ionización* opuesto al de la formación del enlace

Es como si en el NaCl, tratásemos de ionizar un electrón del  $\text{Cl}^-$  ( $-AE$ ) y se lo diésemos al  $\text{Na}^+$  ( $-PI$ )

La energía de este proceso es tan grande que solamente se obtiene empleando un fotón de alta energía (región de UV), **por eso el NaCl es blanco.**

Si ahora pensamos en un compuesto que tenga un metal para el que la energía de ionización es mayor, el proceso de regresar el electrón al metal se verá favorecido energéticamente y se requerirán fotones de menor energía

## Espectros de transferencia de carga

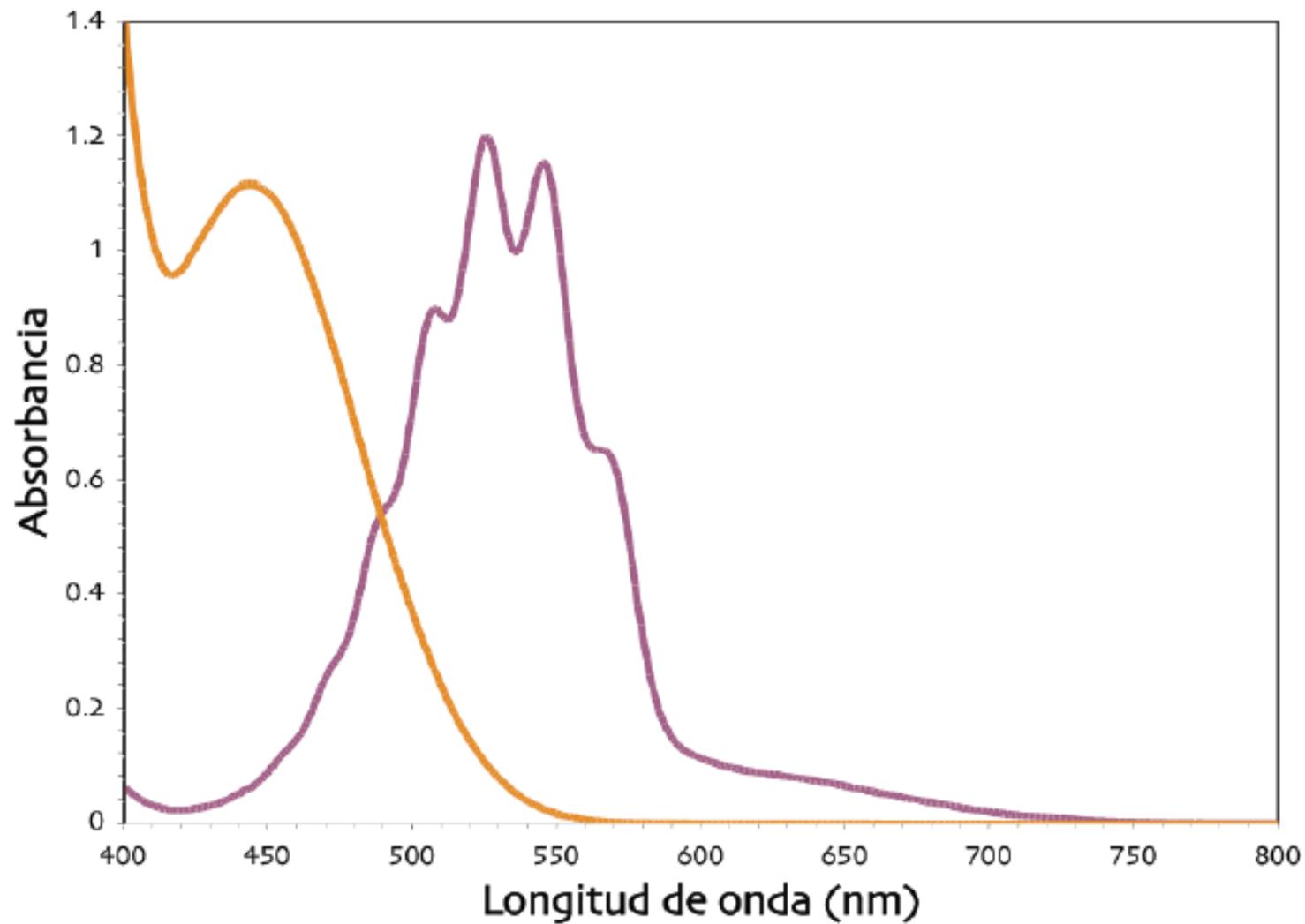
Un ejemplo de esto es el  $\text{MnO}_4^-$ , que no tiene electrones en  $d$  y por tanto no puede tener transiciones tipo  $d-d$

Sin embargo, nótese que el estado de oxidación del Mn es de +7, puede decirse que la reacción de oxidación interna (pasar un electrón del O al metal) ocurrirá con un fotón de poca energía, este también es el caso del  $\text{CrO}_4^{2-}$

Si la terminología iónica nos la tomamos con precaución, rápidamente entendemos que la transferencia ocurre en realidad entre un orbital cuyo carácter es principalmente del ligante y un orbital que tiene carácter metálico

# Espectros de transferencia de carga

Espectros del  $\text{KMnO}_4$  y el  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



## Espectros de transferencia de carga

Y aunque es conveniente etiquetar a la transición en términos de la predominancia de los orbitales, no debemos perder de vista que estos orbitales son combinaciones lineales de los orbitales de ambos el metal y el ligante

Las transiciones observadas en este caso, dado que no están prohibidas por ninguna de las reglas, son las más intensas

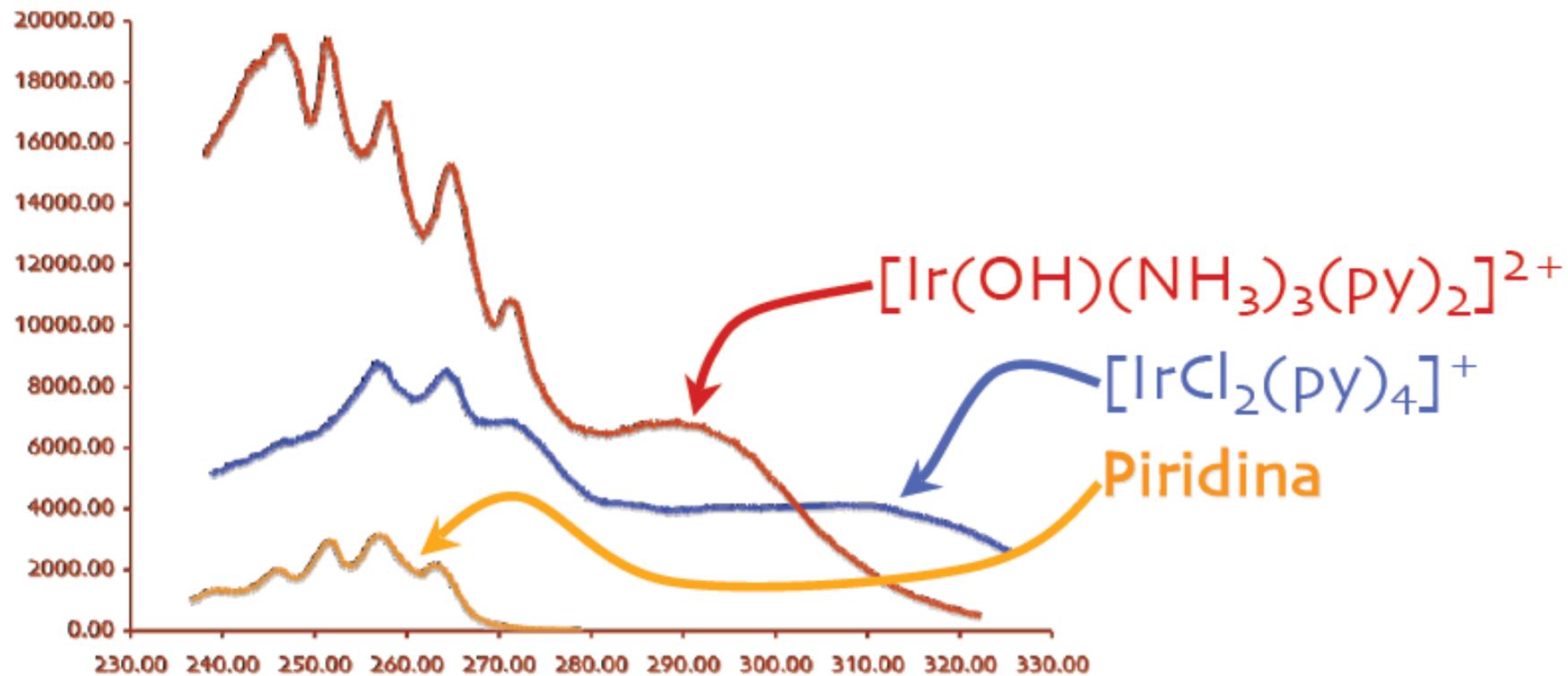
Sus coeficientes de extinción están en el intervalo de 10000 a 30000  $dm^3/mol\ cm$

Entre estas están: las de *no enlace del ligante a enlace del metal*

$(e_L \rightarrow e_M)$ ,  $(t_2 \rightarrow e)$  y  $(e_M \rightarrow t_2^*)$ .

## Espectros de transferencia de carga

- Un ejemplo de los espectros de transferencia de carga lo tenemos en los complejos de piridina que presentamos aquí, además de las bandas de la piridina aparece una banda muy intensa adicional en 290 y 310 nm



# Las reglas de selección

● A continuación, un resumen de lo anterior:

<i>Tipo de transición</i>	$\epsilon$ ( $\text{dm}^3/\text{mol cm}$ )	<i>Clase de Complejos</i>
Prohibidas por <i>espín</i> y por <i>Laporte</i>	$10^{-3}$ a 1	complejos $d^5$ bajo espín
Prohibidas por <i>Laporte</i> Permitidas por <i>espín</i>	1 a 10 10 a 100	complejos octaédricos complejos cuadrados
Permitidas por <i>espín</i> Permitidas por <i>Laporte</i>	100 a 1000 100 a 1000000	complejos tetraédricos bandas de transferencia de carga

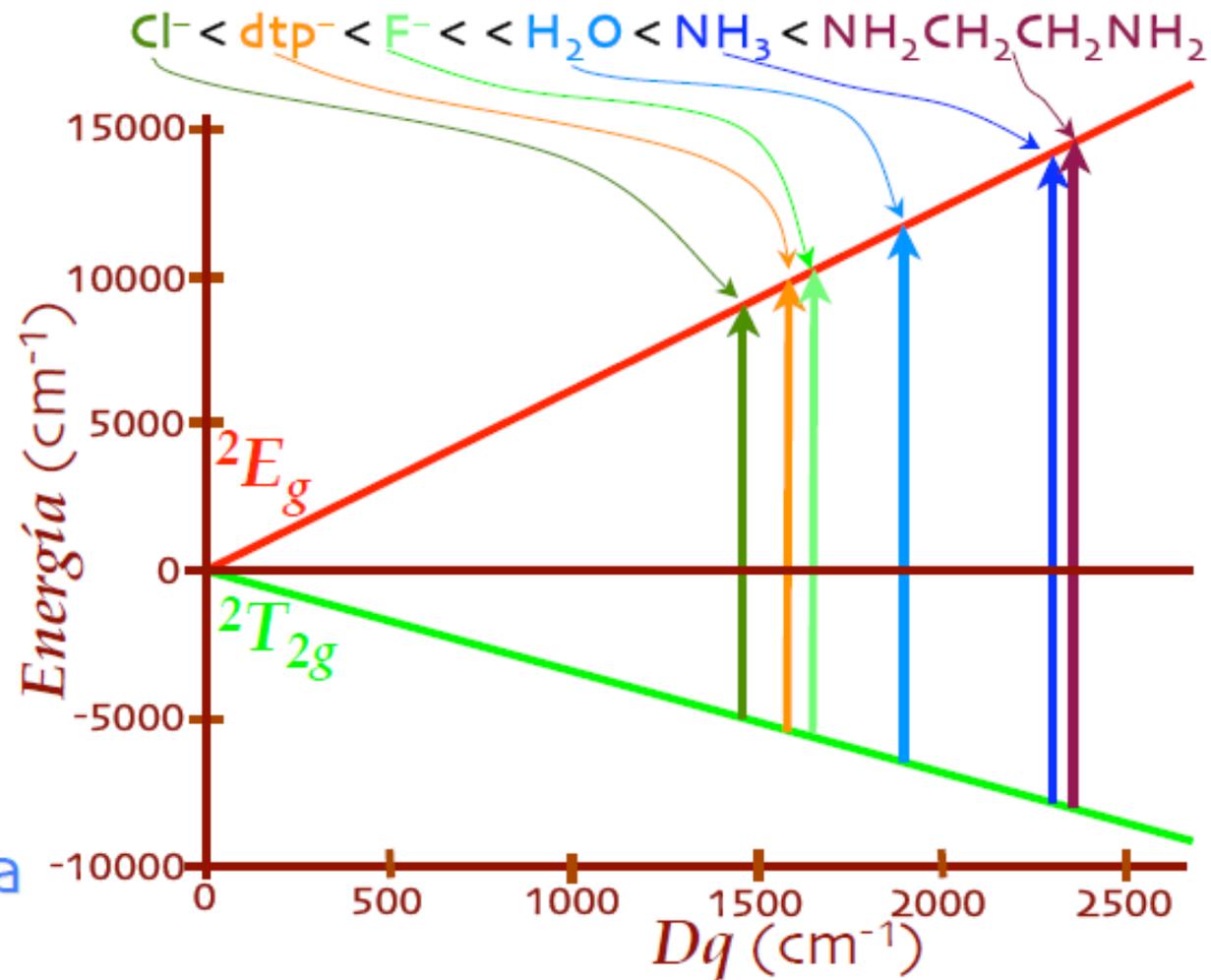
# Diagramas de Orgel

- Es muy conveniente contar con una representación pictórica de la información con el efecto de la fuerza del campo
- Los diagramas de *Orgel* nos dan un medio muy conveniente de predecir el número de bandas de un compuesto de coordinación
- Estos diagramas muestran el comportamiento de la energía de los estados en función de la fuerza del campo y son muy sencillos, pues omitimos los estados que tienen multiplicidades diferentes a la del estado basal
- Y únicamente se consideran los casos de campo débil y dejaremos a los de campo fuerte para después

# Diagramas de Orgel

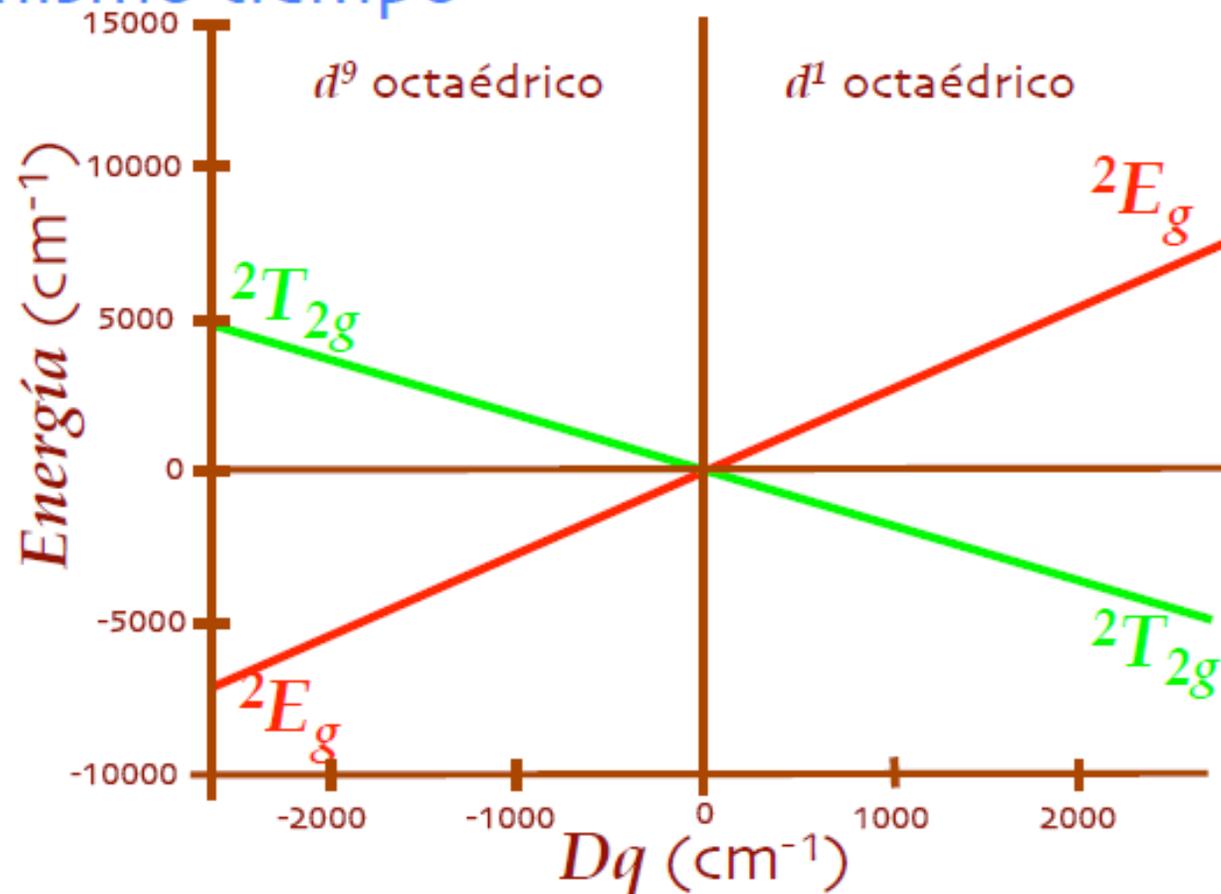
● A continuación el diagrama para una configuración  $d^1$ , la más sencilla para comprender su funcionamiento

● En este diagrama se ve que los diferentes ligantes separarán a los dos estados, más, o menos, dependiendo de su posición en la serie espectroquímica



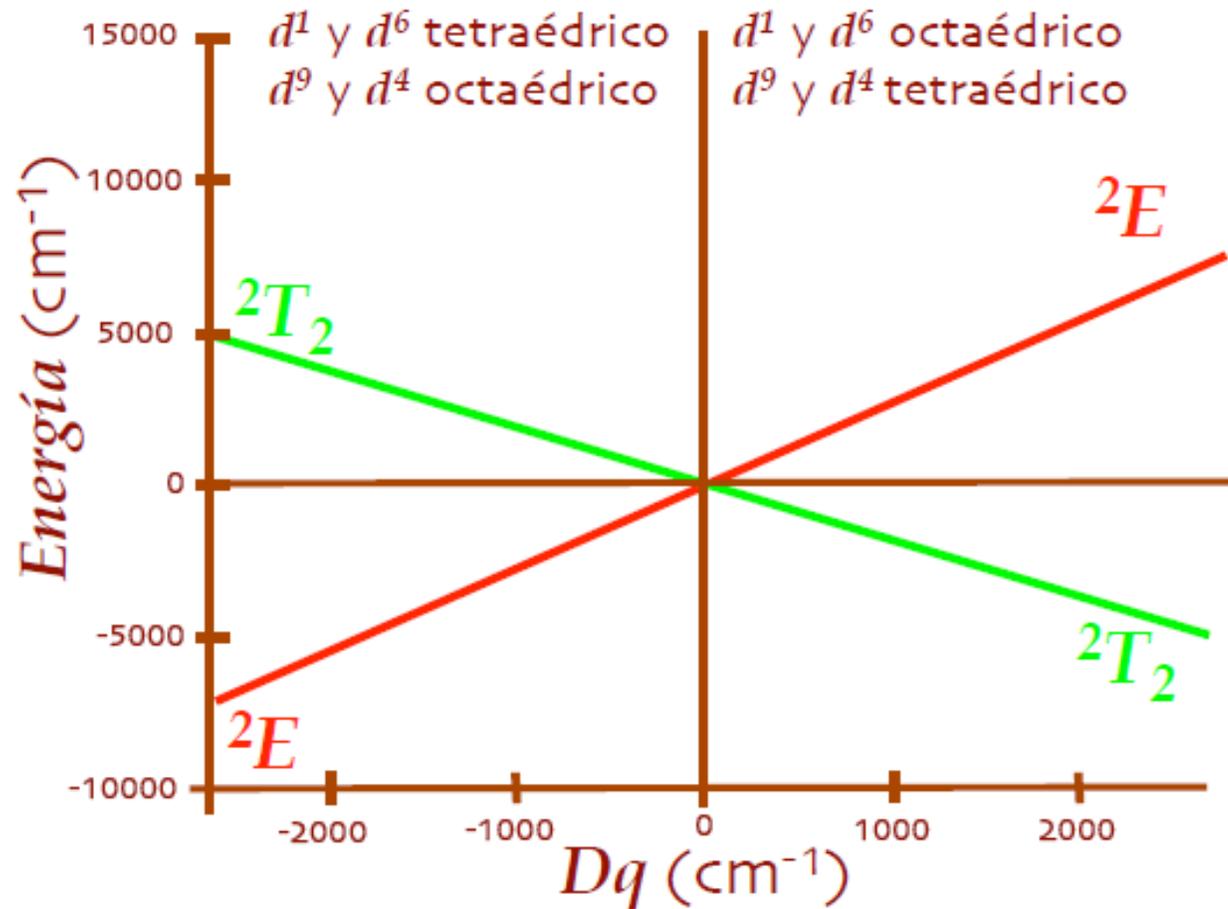
# Diagramas de Orgel

- Otra característica de estos diagramas es que pueden mostrar tanto el comportamiento de una configuración  $d^n$  como la de la configuración  $d^{10-n}$  al mismo tiempo



# Diagramas de Orgel

- Y no solamente eso, también es factible presentar los campos tetraédrico y octaédrico de la misma configuración



# Diagramas de Orgel

De esta manera, tenemos un método gráfico que nos presenta cualitativa y cuantitativamente el comportamiento de cada configuración electrónica ante los campos con las dos simetrías que más se presentan

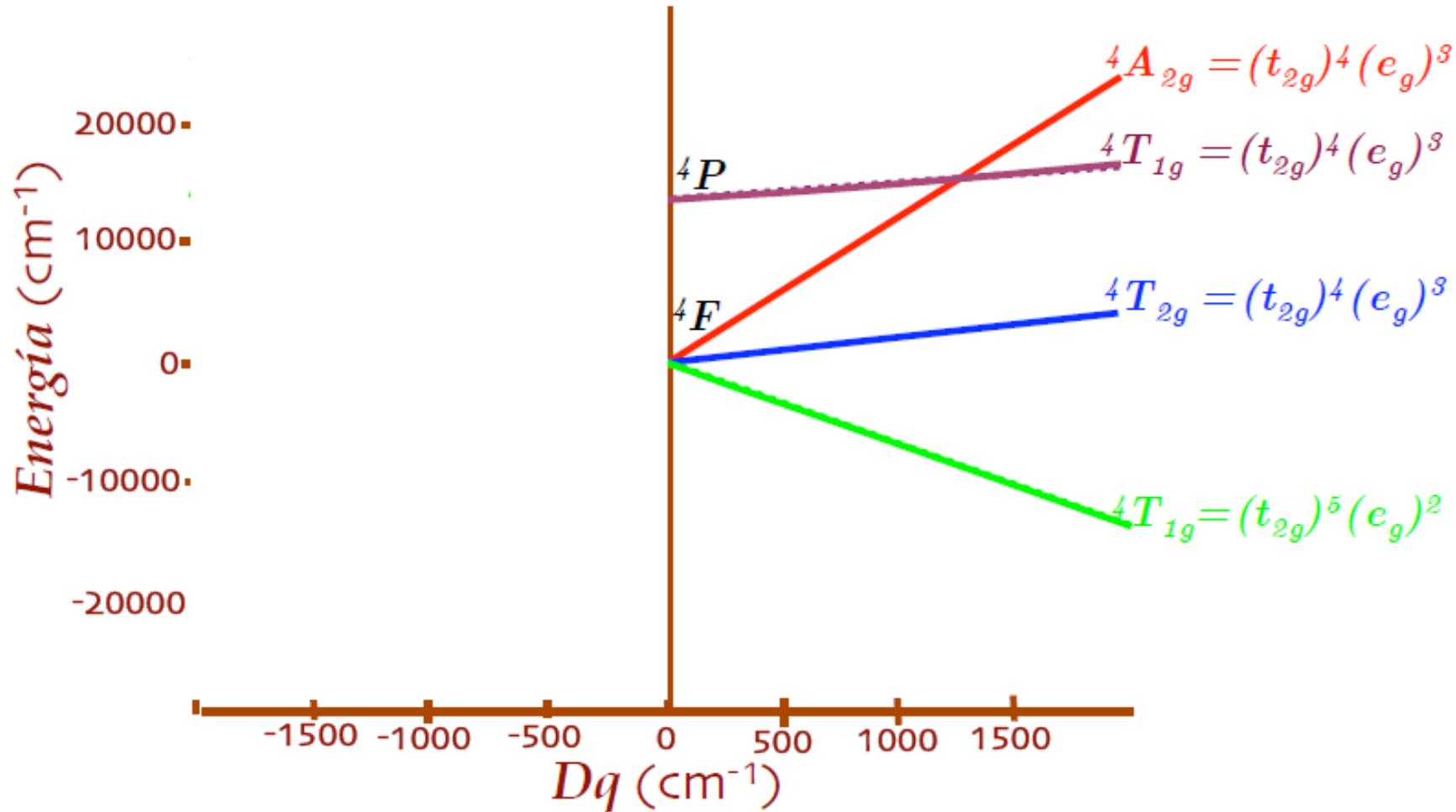
Adicionalmente tendremos que si conocemos el valor de  $\Delta_O$  o  $\Delta_T$  de un nuevo complejo, podemos instantáneamente situar al ligante en la serie espectroquímica

Desafortunadamente estos diagramas únicamente funcionarán para los compuestos de campo débil y tendremos que emplear diagramas más complicados para los demás

A continuación otros diagramas de Orgel

# Diagramas de Orgel

- El diagrama del  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ )



# Diagramas de Orgel

Notamos que el desdoblamiento tetraédrico, es exactamente el inverso al del octaédrico

En este se presenta el desdoblamiento de los términos del  $\text{Co}^{2+}$ , ( ${}^4F$  y  ${}^4P$ )

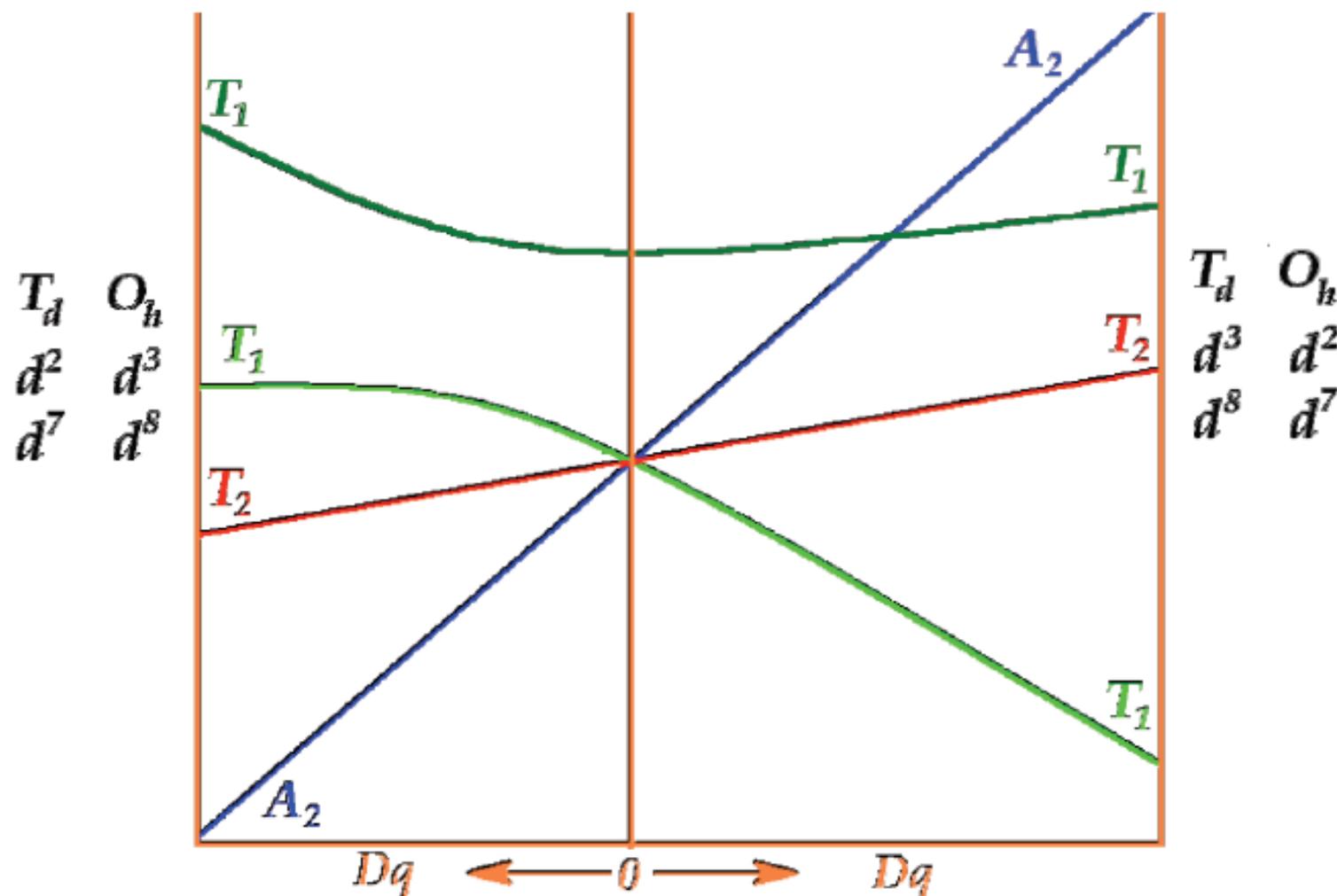
Nótese que aquí también se muestra explícitamente el comportamiento de los estados  ${}^4T_{1g}(F)$  y  ${}^4T_{1g}(P)$  con mezcla (línea sólida) y sin mezcla (línea punteada)

Esto se debe a que como los términos  ${}^4T_{1g}$  tienen la misma simetría, no pueden cruzarse

Al aproximarse se mezclan modificando su energía, entre más se aproximen, más se mezclarán

# Diagramas de Orgel

- Un diagrama más general para los complejos  $O_h$  y  $T_d$  de campo débil



# Diagramas de Orgel

Al centrar nuestra atención en los términos  $T_1$  se puede notar además que debido a que estos dos estados se encuentran más próximos que en el caso octaédrico, se mezclan más

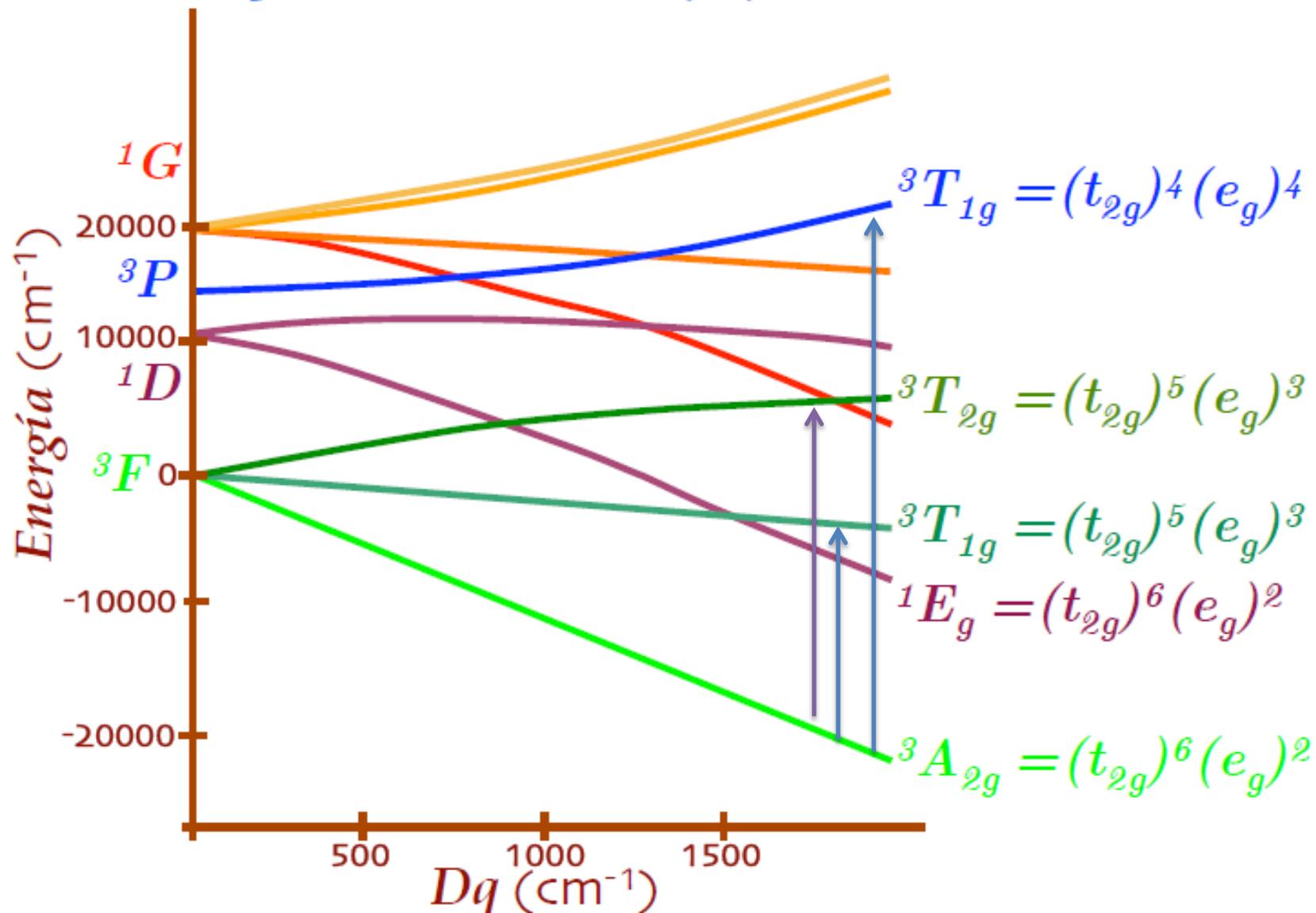
Así, las líneas de estos estados tienen mayor curvatura en el caso tetraédrico que en el octaédrico

Dado que los diagramas de *Orgel*, solo pueden aplicarse al caso de los complejos de campo débil (alto espín), el estado  ${}^2G$  no se muestra

Si añadiéramos al diagrama los estados de bajo espín, veríamos entonces claramente, que al aumentar la fuerza del campo, las configuraciones  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  y  $d^7$ ; pueden cambiar de alto espín a bajo espín, como se ha visto cualitativamente

# Diagramas de Orgel

● El diagrama del  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ )



# Diagramas de Tanabe-Sugano

Los diagramas de *Tanabe y Sugano* están relacionados con los de *Orgel*, pero incluyen tanto los términos de alto como los de bajo espín. Estos diagramas se emplean para tratar el problema de la interpretación del espectro incluyendo ambos campos (fuerte y débil). Pero ahora en vez de graficar la separación de los estados directamente en términos de la energía, se considera que el estado basal es el cero y la energía de cada uno de los otros estados se grafica relativa al estado basal. Dado que estos diagramas consideran, la correlación que existe entre los estados de alto y bajo espín, es necesario incluir todos los estados del sistema.

## Diagramas de Tanabe-Sugano

Además para hacerlos generales habremos de incluir algunos otros parámetros

Tomando en cuenta que la repulsión electrónica es la responsable de las diferencias energéticas entre los estados espectroscópicos (Términos), es necesario expresarla por medio de algunos parámetros que hablen de ella

Estos no son más que combinaciones lineales de algunas integrales de *coulomb* y de *intercambio*, y se les conoce como los *parámetros de Racah B y C*. Estos, a pesar de poder obtenerse numéricamente, en general se evalúan empíricamente a partir de los espectros de los iones libres

# Diagramas de Tanabe-Sugano

- Aquí se presenta una tabla con los valores de **B** y **C** para un grupo de metales de transición

<i>Carga</i> →	0		+1		+2		+3		+4	
<i>Elemento</i> ↓	<i>B</i>	<i>B/C</i>								
Ti	560	3.3	680	3.7	720	3.7				
V	580	3.9	660	4.2	765	3.9	860	4.8		
Cr	790	3.2	710	3.9	830	4.1	917	4.5	1040	4.1
Mo	460	3.9	440	4.5						
W	370	5.1								
Mn	720	4.3	870	3.8	960	3.5	680			
Re	850	1.4	470	4.0			1140	3.2		
Fe	805	4.4	870	4.2	1060	4.1				
Ru	600	5.4	670	3.5	620	6.5				
Co	780	5.3	880	4.4	1120	3.9				
Ni	1025	4.1	1040	4.2	1080	4.5				
Pd					830	3.2				
Cu			1220	4.0	1240	3.8				

## Diagramas de Tanabe-Sugano

Para obtener las diferencias de energía entre estados de diferente multiplicidad, se requieren ambos parámetros  $B$  y  $C$  (p ej. la diferencia entre las energías entre el  ${}^4F$  y el  ${}^2G$  es  $4B+3C$ )

Y para caracterizar los estados de la misma multiplicidad, el parámetro  $B$  basta

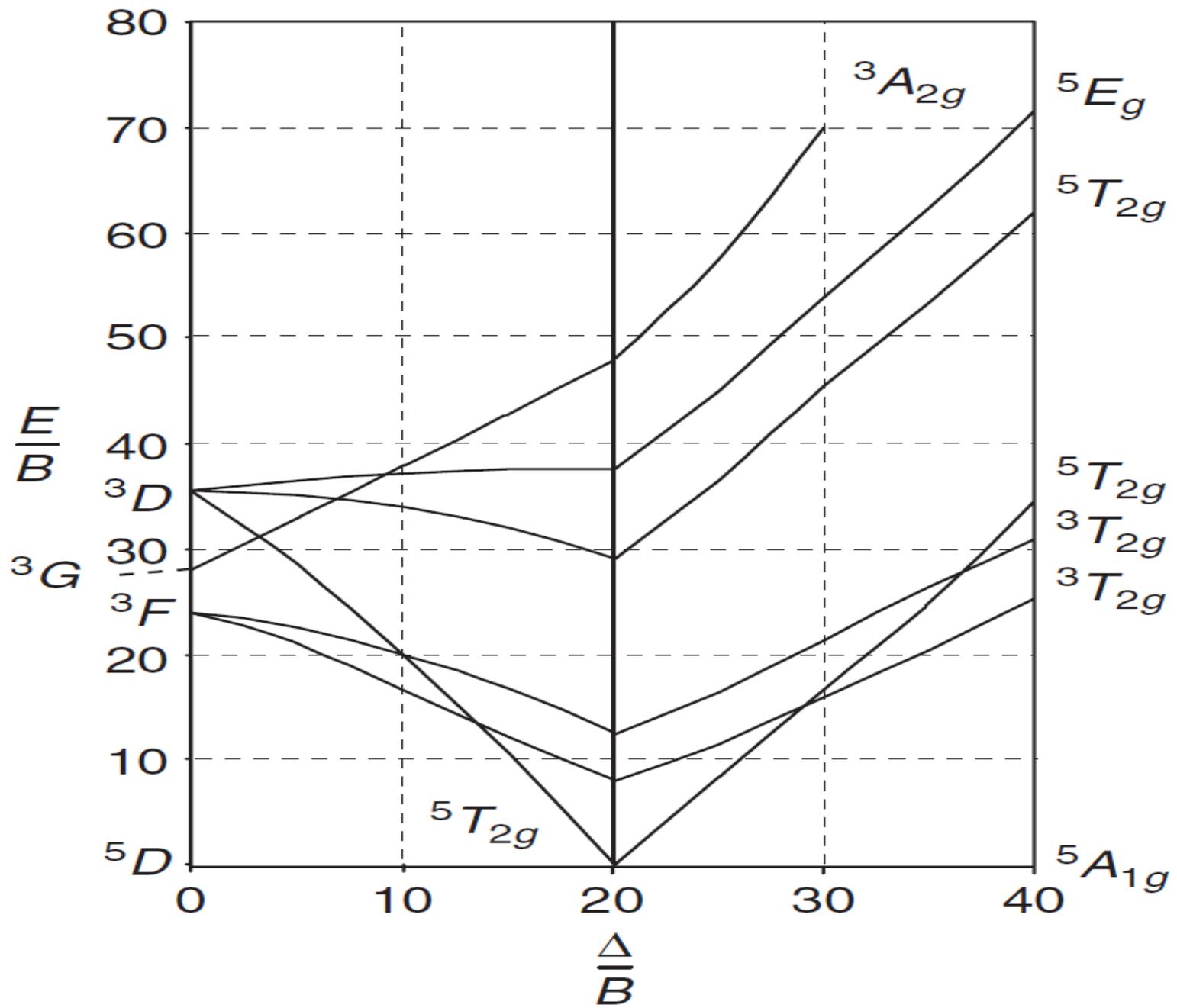
Entonces, los diagramas de *Tanabe y Sugano* se presentan como gráficas de la energía de separación en términos de  $10Dq$ , pero expresados en unidades de  $E/B$  y  $10Dq/B$  respectivamente

Además para representar exactamente los valores de energía debemos conocer el valor de  $B/C$

Al emplear estos diagramas se puede caracterizar espectroscópicamente ahora si, tanto los complejos de alto como los de bajo espín

# Diagramas de Tanabe-Sugano

De lo anterior, puede estimarse que  $B \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  y  $C \sim 4B$  para la mayoría de los metales de transición. Ahora bien, con objeto de emplear correctamente estos diagramas, estudiaremos un ejemplo en donde presentaremos el diagrama y lo analizaremos. En este diagrama solo mostramos unos cuantos términos, los más importantes.



# Efecto nefelauxético

Esto es el resultado de un fenómeno conocido como *efecto nefelauxético* (expansión de la nube) y que se atribuye a la deslocalización de los electrones en los orbitales moleculares formados por los orbitales del metal y los del ligante

Como consecuencia de esta deslocalización, la repulsión electrónica disminuye haciendo que  $B'$  siempre sea menor que  $B$

*Jørgensen* sugiere que este efecto puede calcularse empleando dos parámetros, uno para el metal y otro para el ligante (serie *nefelauxética*)

El efecto total en el complejo es proporcional al producto de ambos parámetros:  $1-\beta = h_L \times k_M$

Como la nube se expande la repulsión electrón-electrón disminuye, dando como consecuencia que la energía de apareamiento de los electrones se menor .

Ligantes con retrodonación  $\pi$ , muestran un efecto nefelaxético mayor

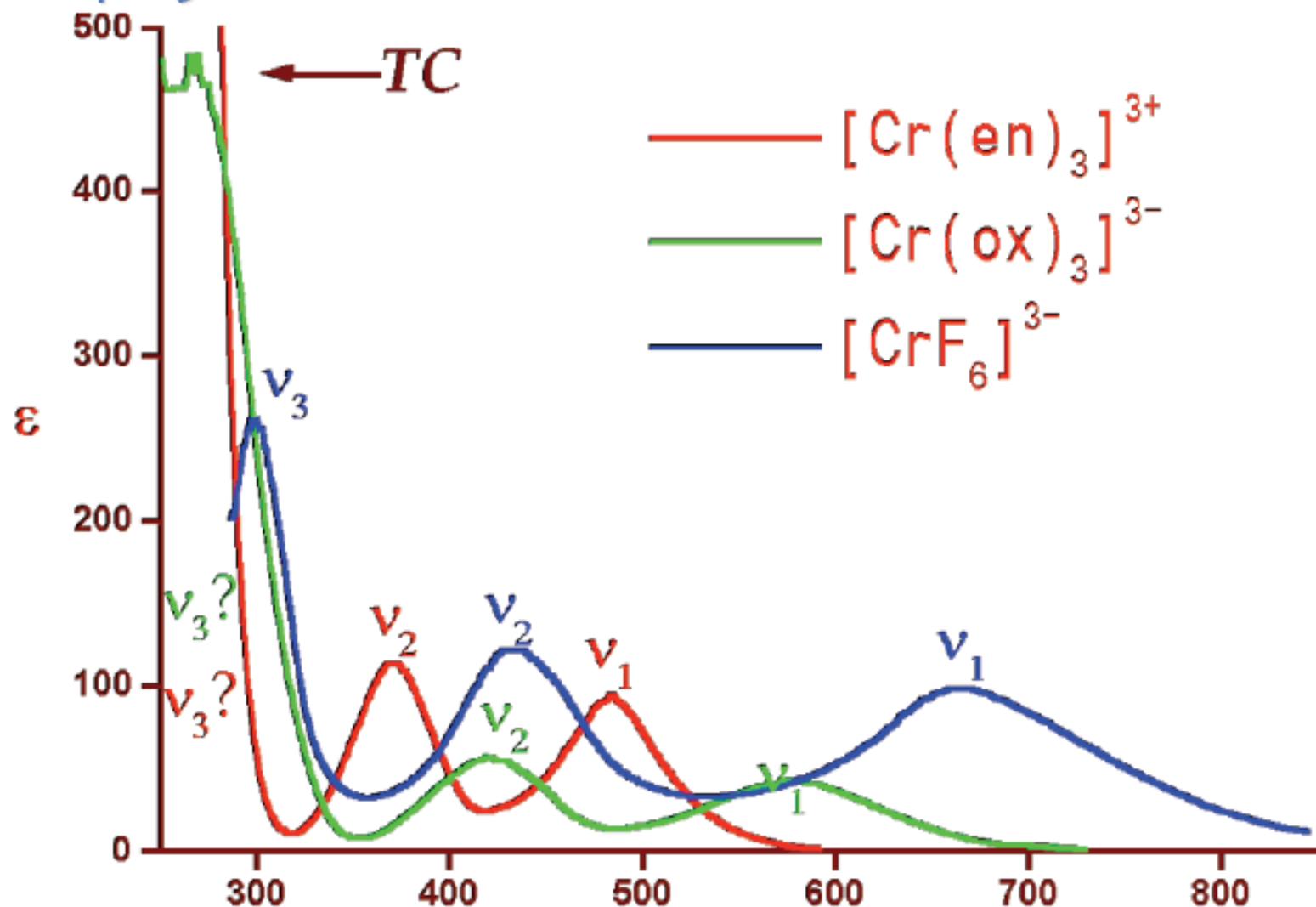
# Efecto nefelauxético

● Valores del efecto:

Ligante $L$	$h_L$	Metal $M$	$k_M$
$F^-$	0.8	Mn(II)	0.07
$H_2O$	1.0	V(III)	0.10
$NH_3$	1.4	Ni(II)	0.12
$ox^{2-}$	1.5	Cr(III)	0.20
en	1.5	Fe(III)	0.24
$CN^-$	2.1	Co(III)	0.33

# Espectroscopia, un poco más

A continuación un ejemplo numérico, tres complejos de  $\text{Cr}^{3+}$ :



# Métodos cuantitativos

**Table 18.6** Equations for Calculating  $Dq$  and  $B$  from Spectra.

Spectral bands known	Equations
Ions having "T" ground states	
$\nu_1, \nu_2, \nu_3$	$Dq = (\nu_2 - \nu_1)/10$ $B = (\nu_2 + \nu_3 - 3\nu_1)/15$
$\nu_1, \nu_2$	$Dq = (\nu_2 - \nu_1)/10$ $B = \nu_1(\nu_2 - 2\nu_1)/(12\nu_2 - 27\nu_1)$
$\nu_1, \nu_3$	$Dq = [(5\nu_3^2 - (\nu_3 - 2\nu_1)^2)^{1/2} - 2(\nu_3 - 2\nu_1)]/40$ $B = (\nu_3 - 2\nu_1 + 10Dq)/15$
$\nu_2, \nu_3$	$Dq = [(85\nu_3^2 - 4(\nu_3 - 2\nu_2)^2)^{1/2} - 9(\nu_3 - 2\nu_2)]/340$ $B = (\nu_3 - 2\nu_2 + 30Dq)/15$
Ions having "A" ground states	
$\nu_1, \nu_2, \nu_3$	$Dq = \nu_1/10$ $B = (\nu_2 + \nu_3 - 3\nu_1)/15$
$\nu_1, \nu_2$	$Dq = \nu_1/10$ $B = (\nu_2 - 2\nu_1)(\nu_2 - \nu_1)/(15\nu_2 - 27\nu_1)$
$\nu_1, \nu_3$	$Dq = \nu_1/10$ $B = (\nu_3 - 2\nu_1)(\nu_3 - \nu_1)/(15\nu_3 - 27\nu_1)$
$\nu_2, \nu_3$	$Dq = [(9\nu_2 + \nu_3) - (85(\nu_2 - \nu_3)^2 - 4(\nu_2 + \nu_3)^2)^{1/2}]/340$ $B = (\nu_2 + \nu_3 - 30Dq)/15$

# Método de Lever

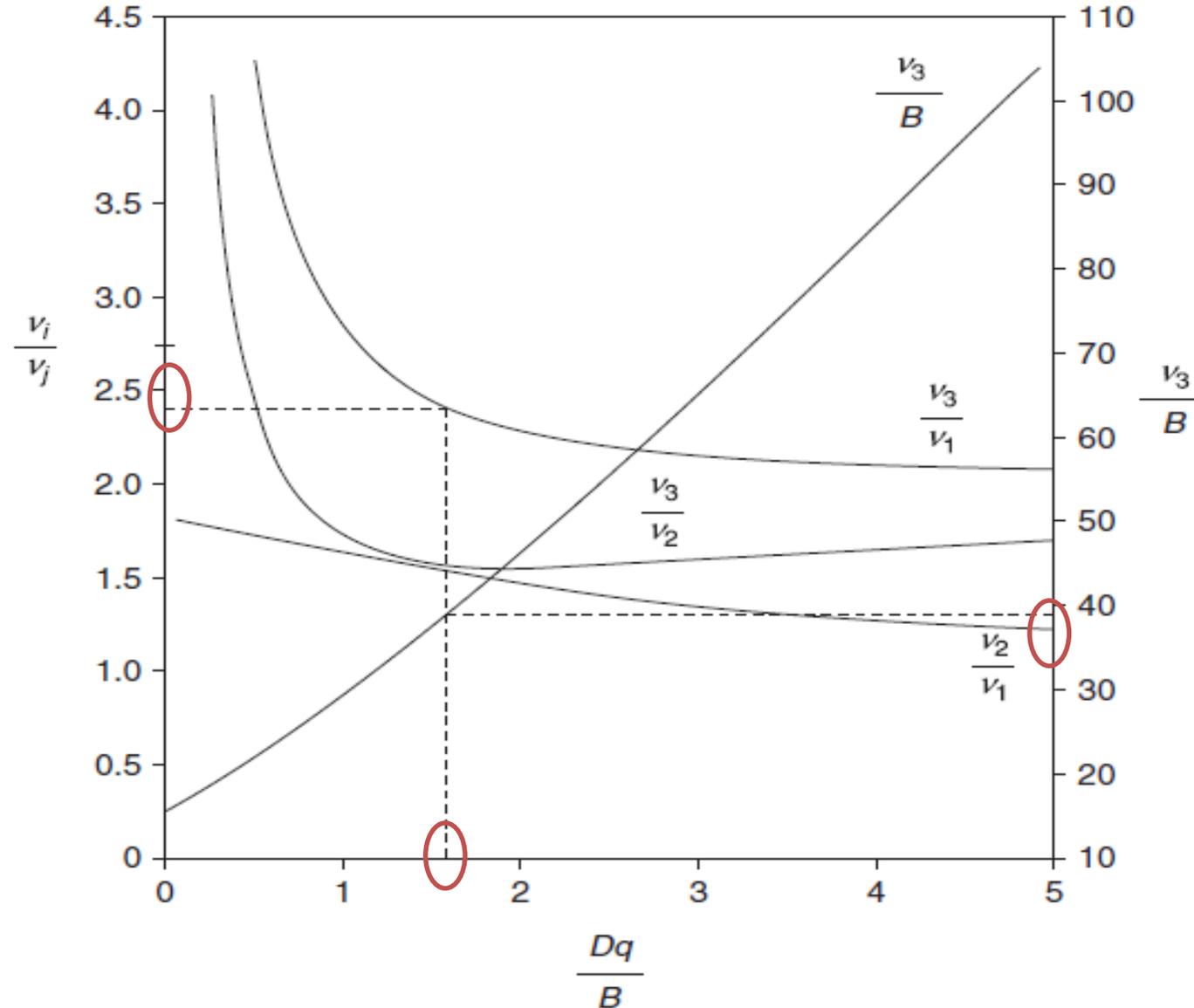
Es un método con el cual se evalúa muy rápidamente  $Dq$  y  $B$

El método se basa en calcular las relaciones de las energías  $\nu_3/\nu_1$ ,  $\nu_3/\nu_2$  y  $\nu_2/\nu_1$ , los valores Lever originalmente los tabuló pero es más útil graficados. También introduce una relación  $\nu_3/B$ . Se tienen dos gráficas para los iones con estado basal A y T.

Para usar el método es necesario usar los máximos experimentales en las bandas y calcular las relaciones  $\nu_3/\nu_1$ ,  $\nu_3/\nu_2$  y se puede interpolar en la gráfica.

# Método de Lever

El caso de  $\text{CrX}_6^{3-}$ , las absorciones observadas son  $11000$  y  $26500 \text{ cm}^{-1}$ , y representan  $\nu_1$  y  $\nu_3$  respectivamente, de esta manera  $\nu_3/\nu_1=2.41$ . El  $\text{Cr}^{3+}$  es un  $d^3$  con estado basal  ${}^4A_{2g}$



# Método de Lever

Como  $\nu_3/\nu_1=2.41$

$$\nu_3/B=38.5$$

$$B=Dq/1.6 \quad \text{y} \quad B=\nu_3/38.5$$

$$DQ=\nu_3 \times 1.6/38.5 = 26500 \text{ cm}^{-1} \times 1.6/38.5 = 1100 \text{ cm}^{-1}$$

El valor de B es aprox.  $690 \text{ cm}^{-1}$

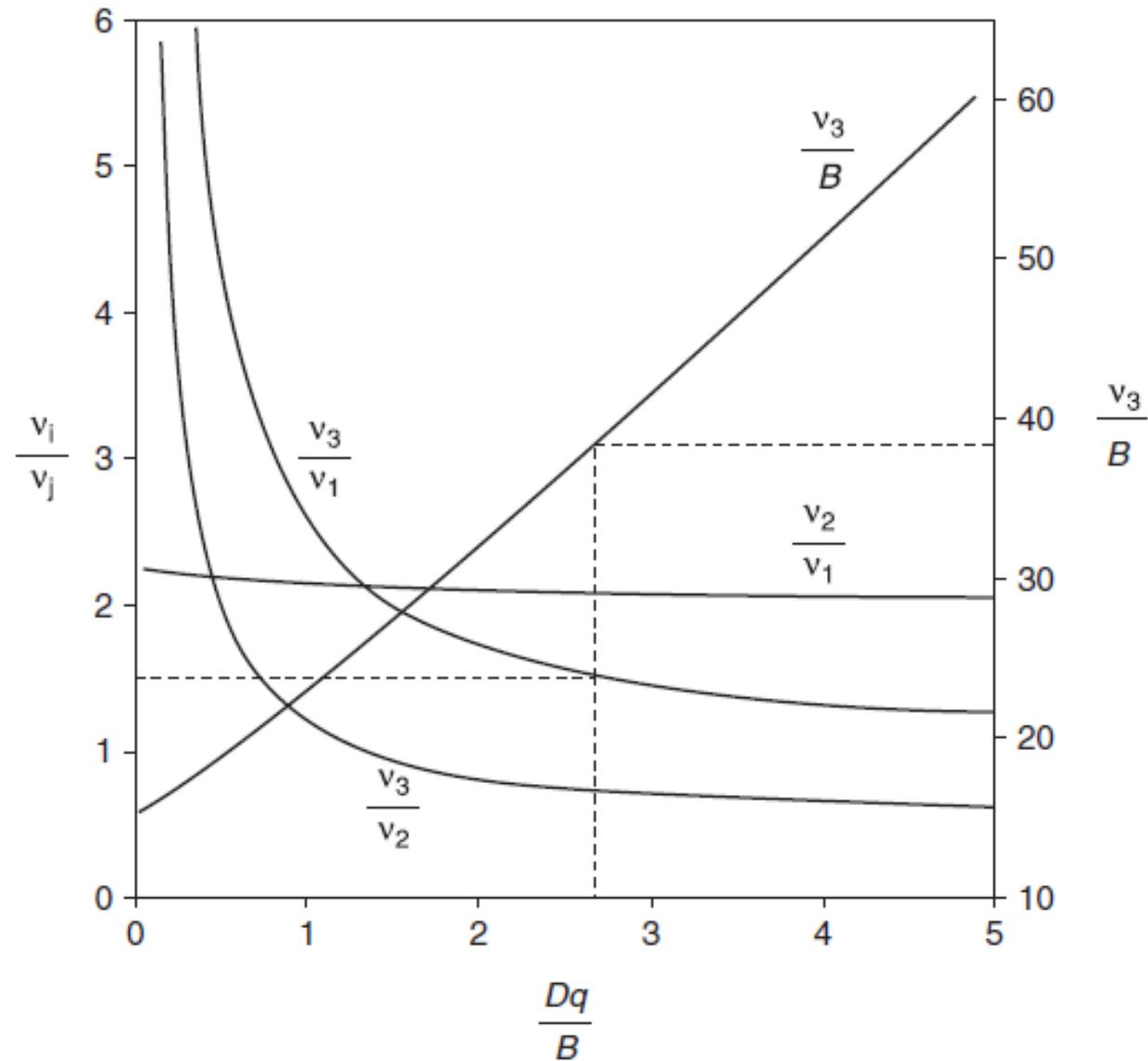
No todo es miel sobre hojuelas surge un problema, el identificar las bandas, cual es cual.

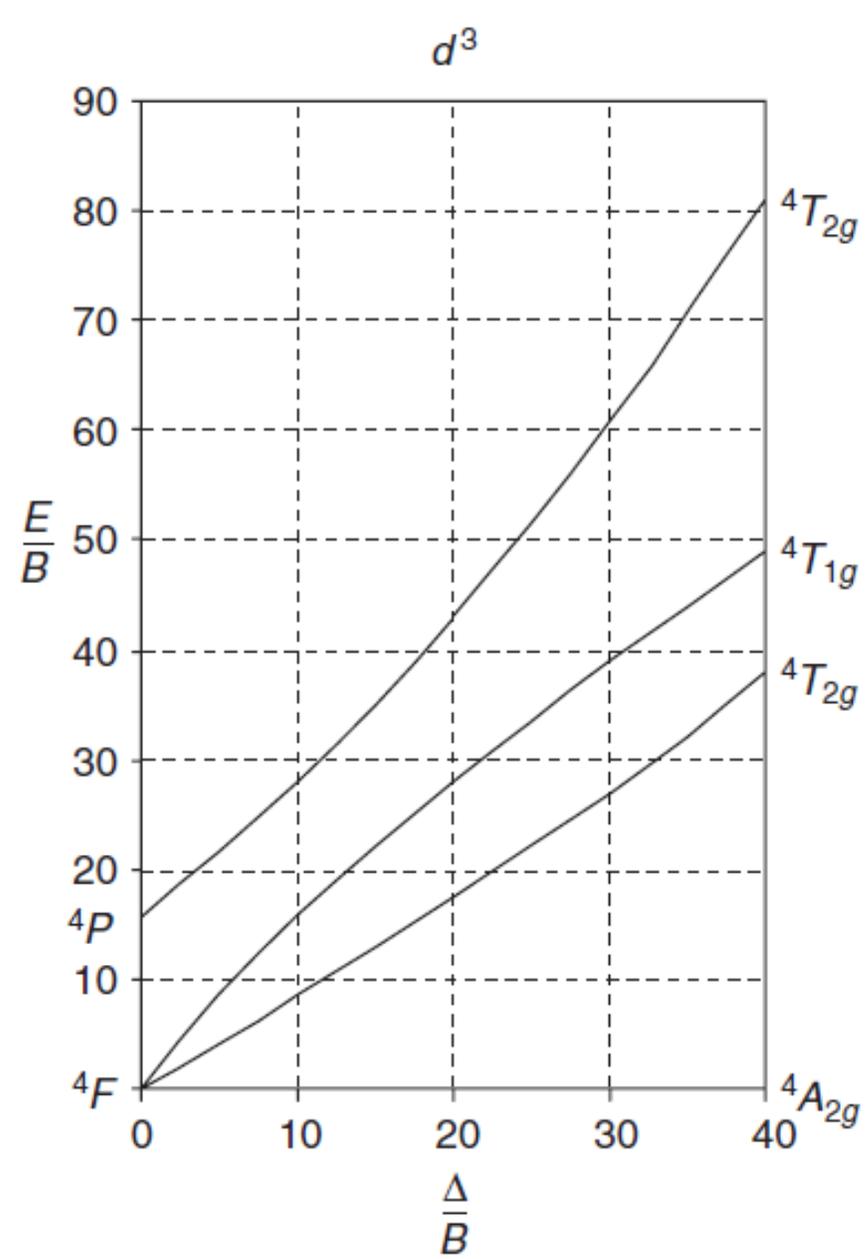
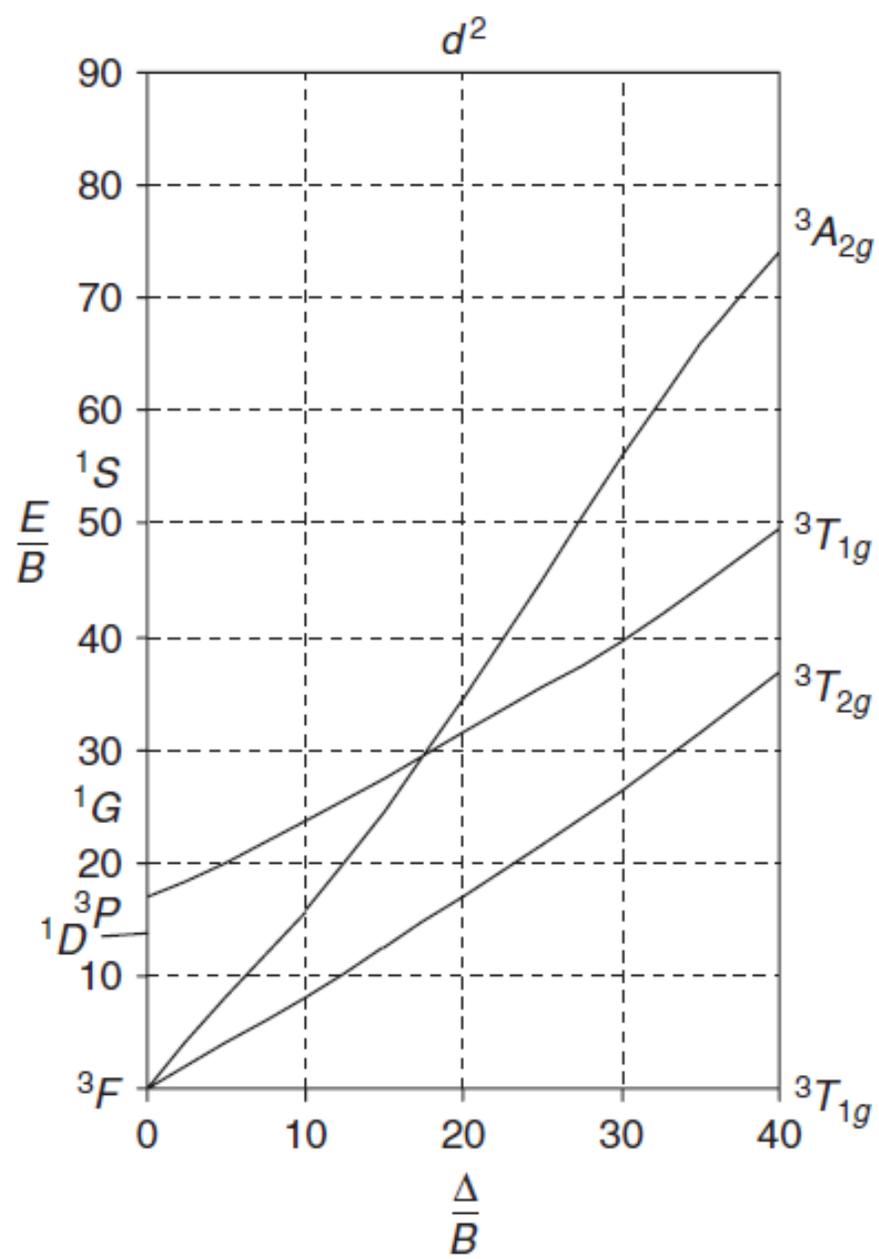
¿Qué hacemos?

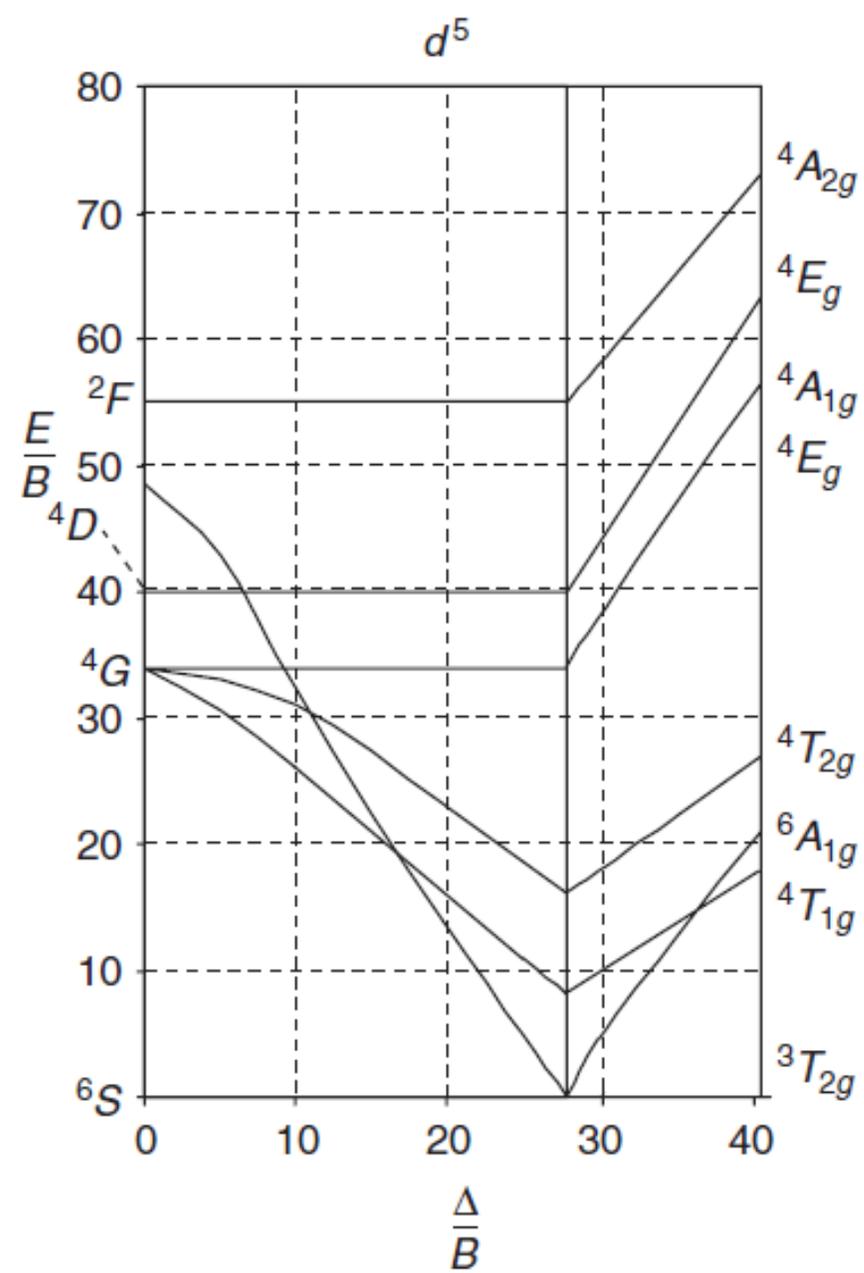
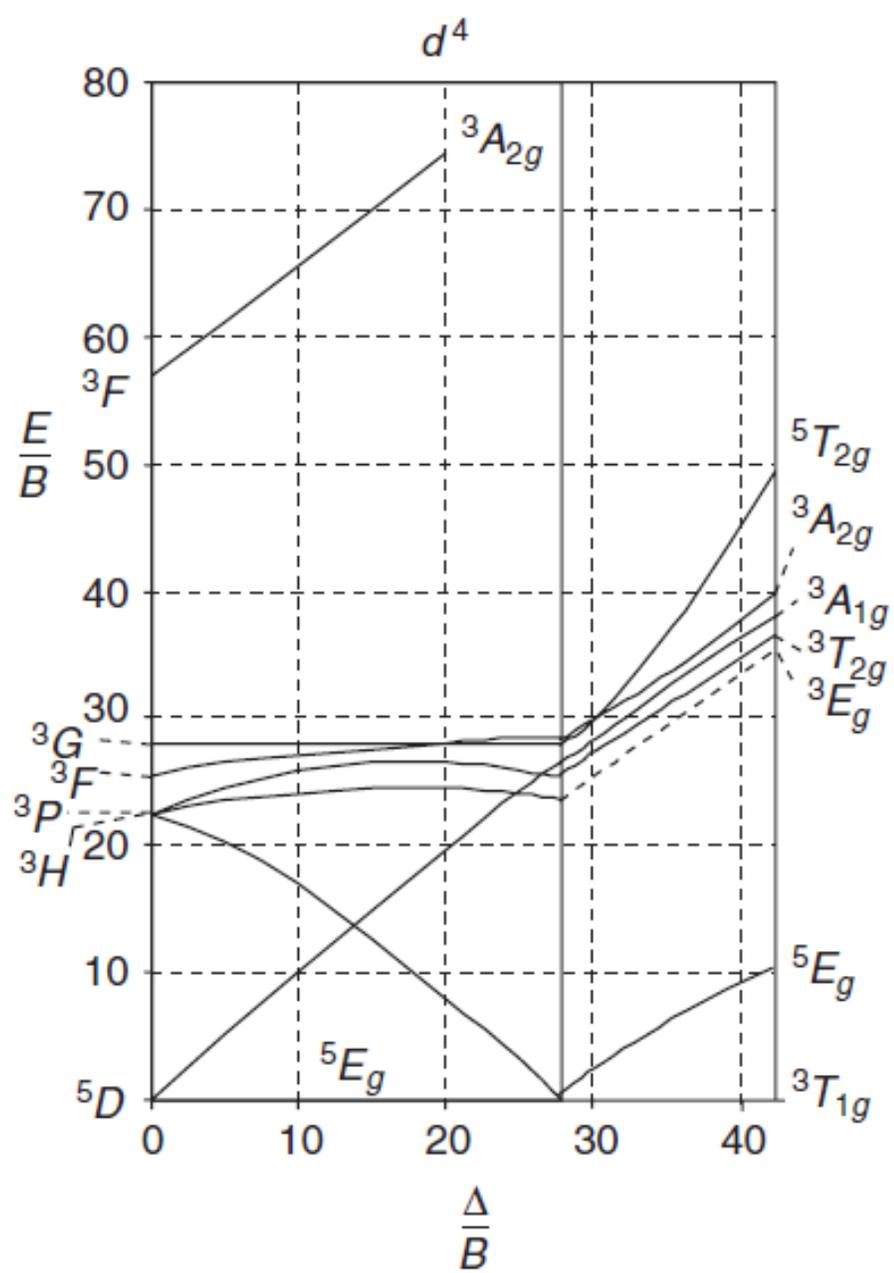
Recurrir a los típicos valores para discriminar:

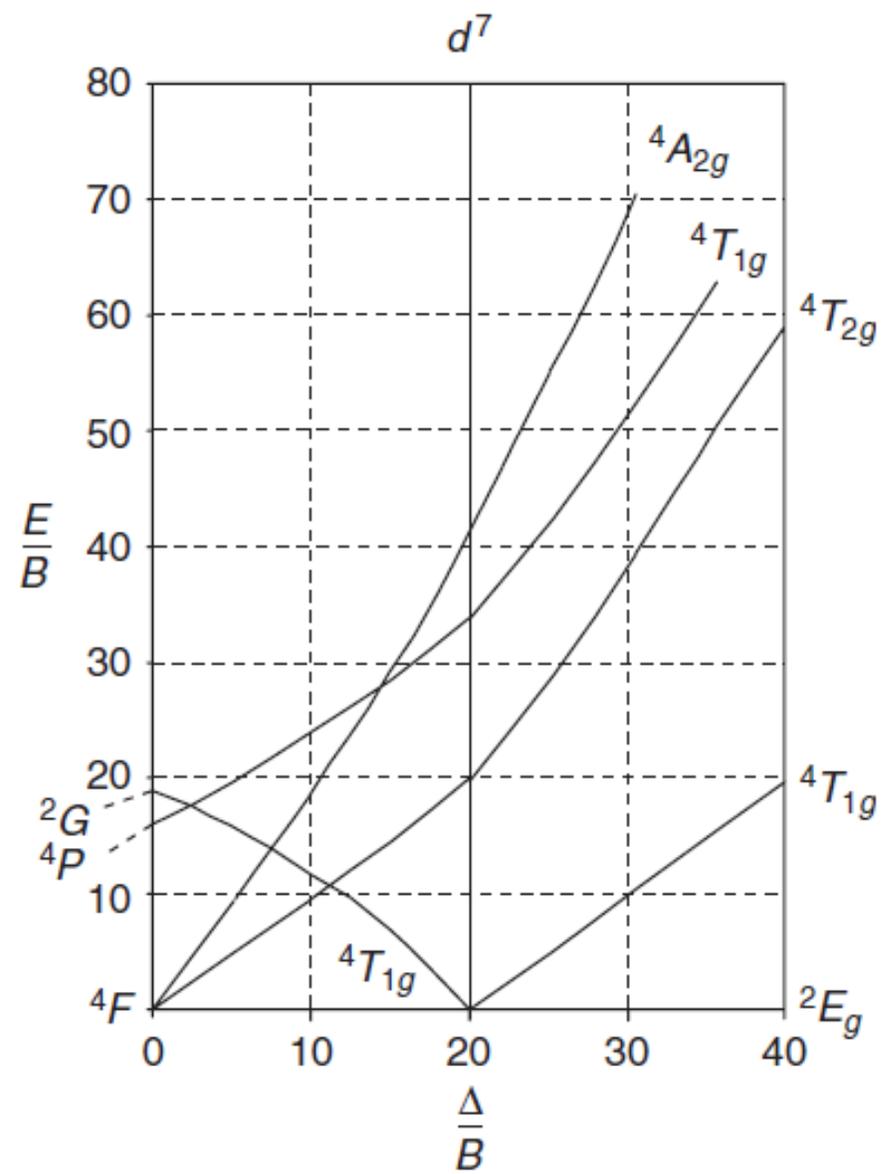
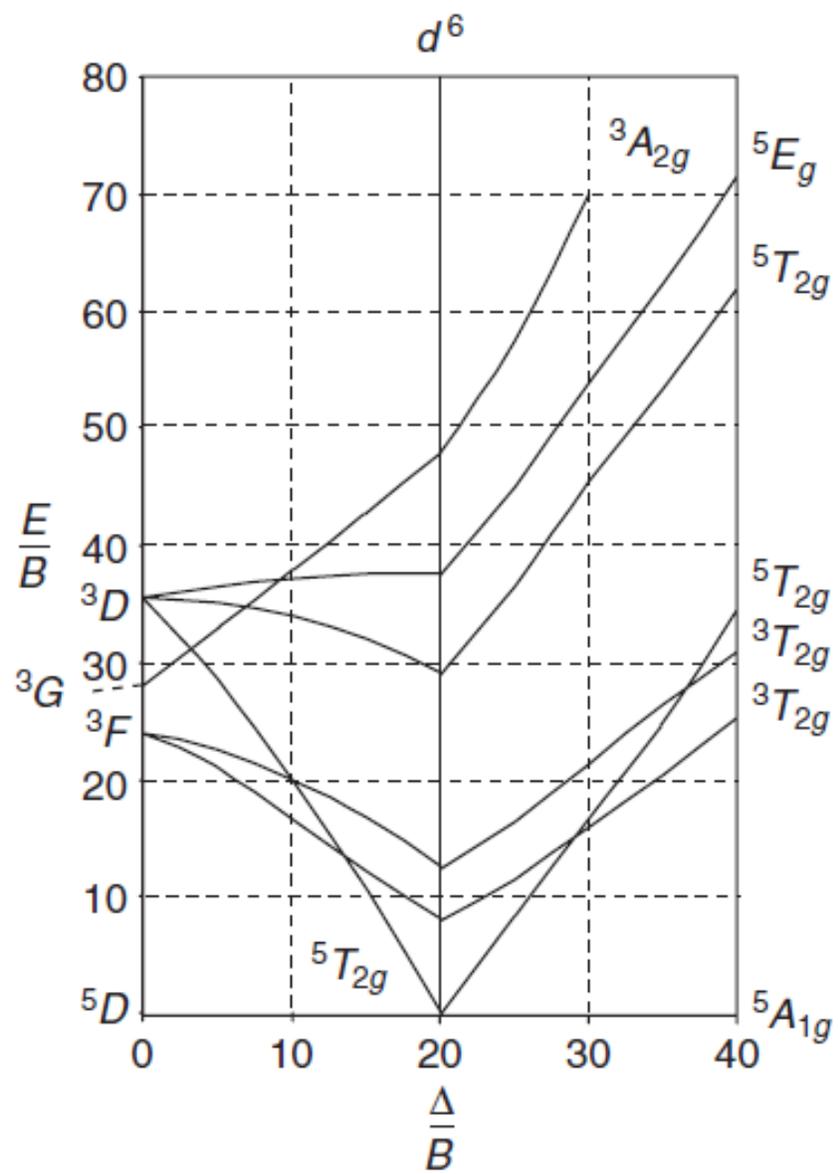
Para iones 3+ en la primera serie de transición los valores de B están típicamente entre  $1500$  y  $2400 \text{ cm}^{-1}$  y DQ está entre  $15000$  y  $24000 \text{ cm}^{-1}$ , así que las relaciones de bandas no pueden ser cualquier cosa y en el ejemplo la relación = 2.41 solo puede corresponder a  $\nu_3/\nu_1$

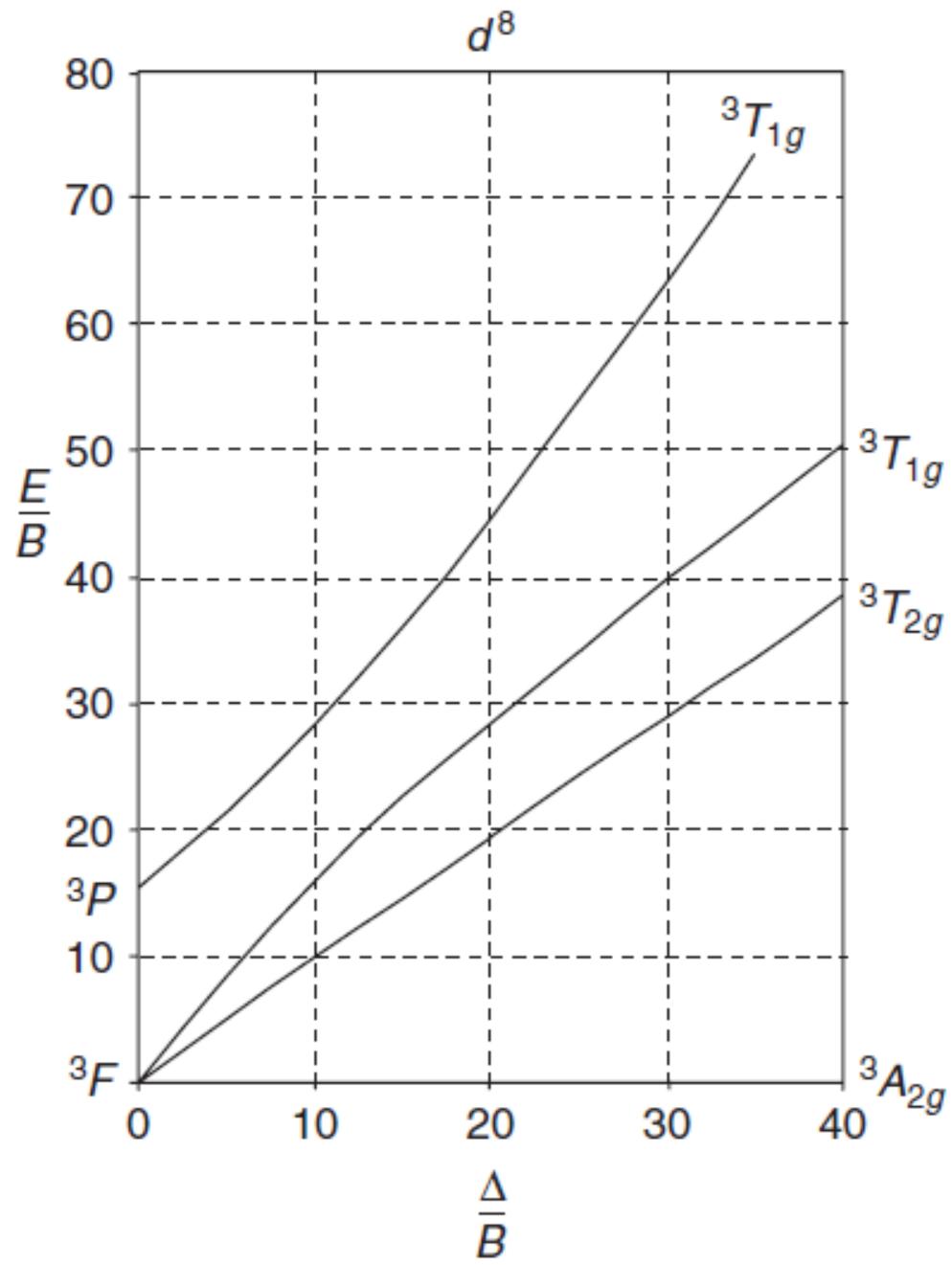
# Es diagrama para estado basal T











## Espectroscopia, un poco más

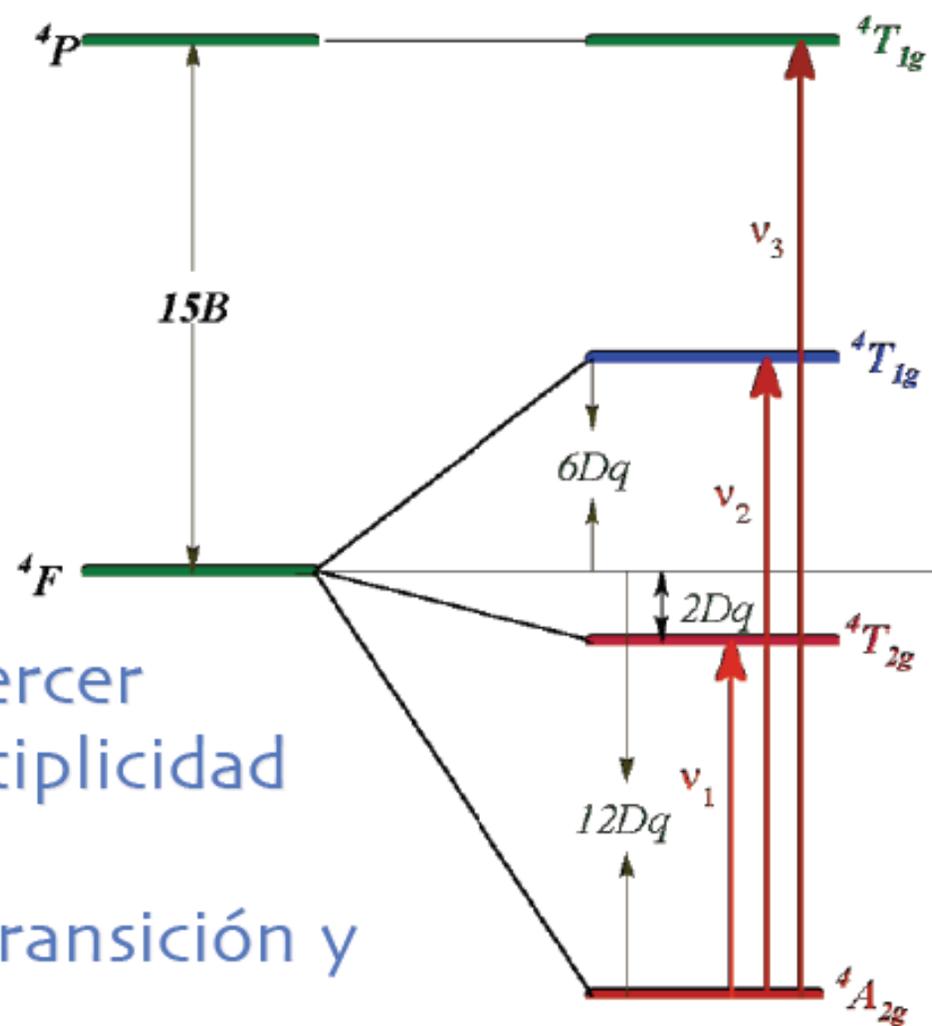
Estos espectros muestran dos bandas bien definidas y en algunos se detecta la presencia de una tercera

Esta banda muy a menudo estará oscurecida por la presencia de lo que se conoce como *banda de transferencia de carga*, que corresponde a la transferencia de un electrón desde un orbital del ligante a uno del metal

Esto se racionaliza pensando que esta banda corresponde a la ionización del ligante y significa que el metal se reduce, esto ocurre a energías menores cuando el metal está en un estado de oxidación mayor y cuando el ligante es más fácilmente oxidable

# Espectroscopia, un poco más

Para asignar entonces cada una de las bandas a una transición particular, recordamos que el  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ), es un  ${}^4F$ , Al estar en un campo octaédrico, se desdoblará en un estado basal  ${}^4A_{2g}$  y dos estados excitados,  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^4T_{1g}$ . Además, tendremos un tercer estado con la misma multiplicidad  ${}^4P$ ,  ${}^4T_{1g}$ . En la figura vemos cada transición y su costo energético:



## Espectroscopia, un poco más

Las transiciones observadas serán,

- $\nu_1 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
- $\nu_2 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
- $\nu_3 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(4P)$

Ya que las demás están prohibidas

A continuación los valores experimentales de  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$  en  $kk$  o  $1000 \times cm^{-1}$

<b>Ligante</b>	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
Fluor	14.9	22.7	34.4
oxalato	17.5	23.9	?
etilendiamina	21.8	28.5	?

# Espectroscopia, un poco más

Si regresamos al diagrama tenemos que la primera transición según el diagrama es:

$$\nu_1 = 10Dq \text{ es decir } \Delta$$

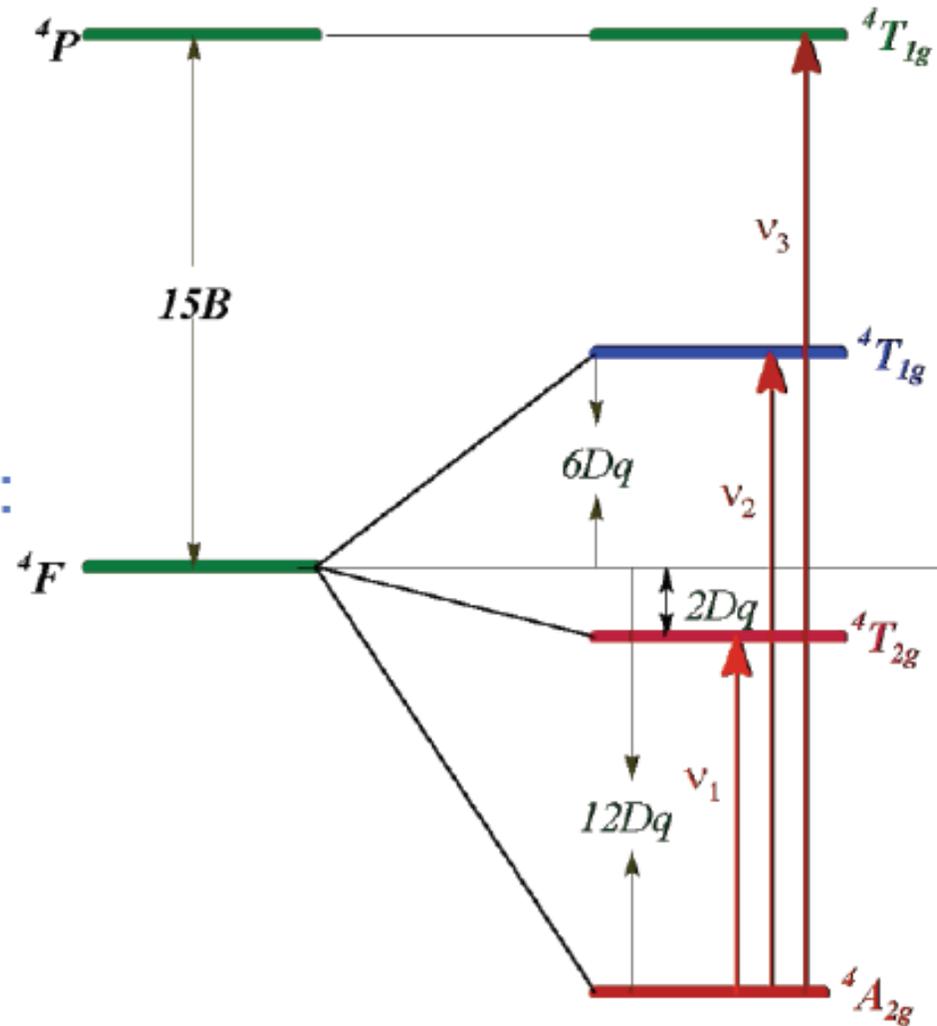
Crece al pasar de F a en, como se esperaba según la serie electroquímica

La segunda transición es:

$$\nu_2 = 18Dq,$$

Y la tercera transición según la figura debe ser

$$\nu_3 = 12Dq + 15B$$



## Espectroscopia, un poco más

El valor observado de la primera transición, será  $10Dq$  o sea  $\Delta$

Sin embargo para el caso de F el valor de  $\nu_2$  debería ser 80% mayor que la de  $\nu_1$ , es decir  $26.8\text{kk}$

Por otra parte el de  $\nu_3$  debería ser  $12Dq + 15B$ , es decir  $31.7\text{kk}$

Una vista a la tabla indica que algo anda mal

<b>Ligante</b>	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
Fluor	14.9	22.7	34.4
oxalato	17.5	23.9	?
etilendiamina	21.8	28.5	?

# Espectroscopia, un poco más

La primera transición (de menor energía) tiene una energía igual a  $10Dq$ ,

La segunda debería tener una energía de

energía de  $18Dq$  si no fuera por

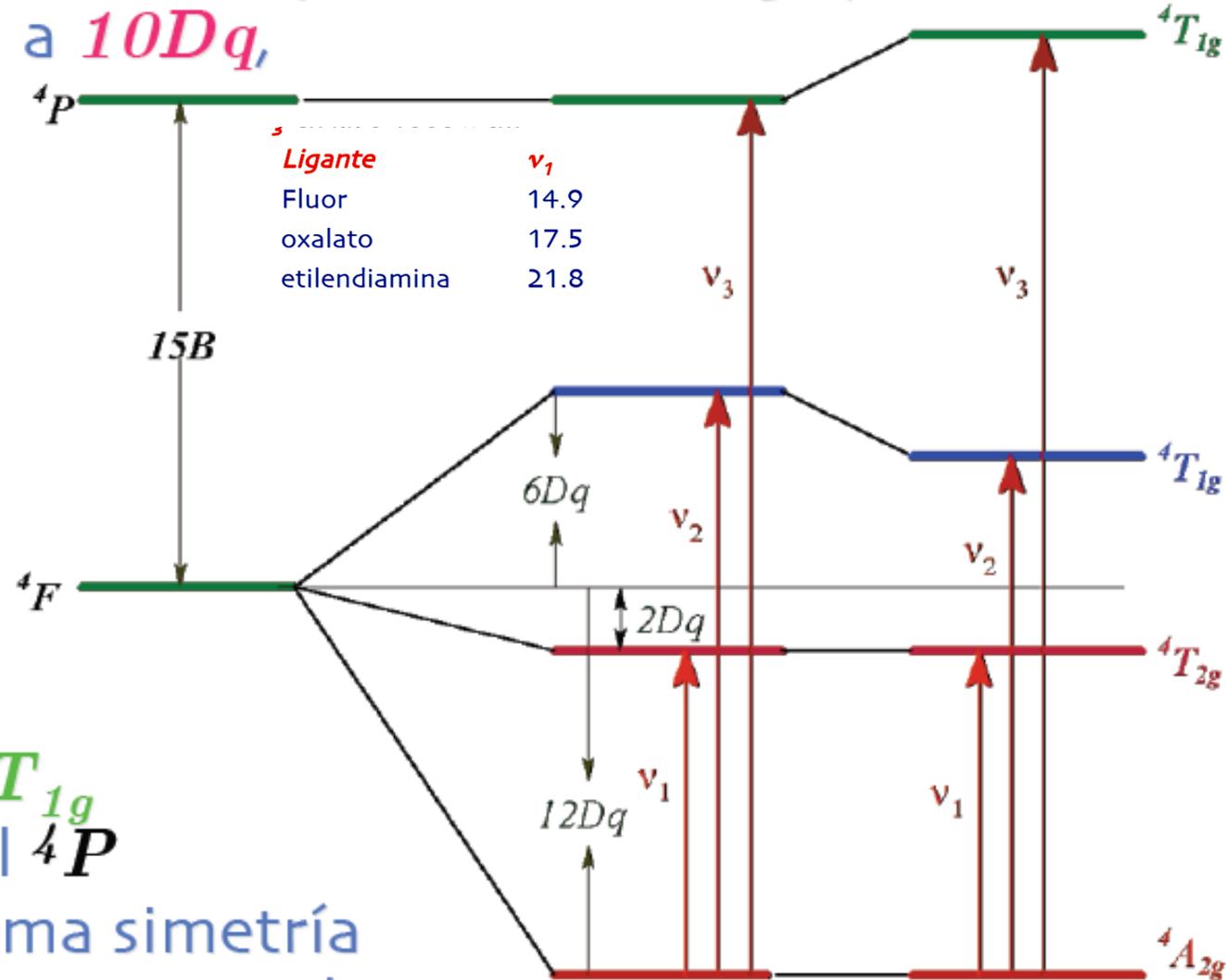
que los estados  ${}^4T_{1g}$

procedente del  ${}^4F$  y el  ${}^4T_{1g}$

que viene del  ${}^4P$

tienen la misma simetría

y ello hace que se mezclen



## Espectroscopia, un poco más

Esta mezcla será inversamente proporcional a la diferencia de energía entre los estados  $F$  y  $P$

Como resultado de la mezcla de los estados, el estado  ${}^4T_{1g}({}^4F)$ , tendrá menor energía en tanto que el estado  ${}^4T_{1g}({}^4P)$ , tendrá mayor energía que la que debiera tener si no hubiese ocurrido esta mezcla

En el caso del  $\text{Cr}^{3+}$ , el valor exacto de  $B$  es de 918 y  $C$  de  $4133 \text{ cm}^{-1}$  para el ion libre

Usando estos parámetros, podemos comparar los resultados calculados con los obtenidos experimentalmente

## Espectroscopia, un poco más

Para mejorar la interpretación debemos hacer dos correcciones, la primera es la mezcla de los estados Y la segunda tiene que ver con que el valor de  $B$  para el ion libre, que no es el mismo que de sus complejos debido al *efecto nefelauxético*  
Si se conocen las tres transiciones, el valor de  $B'$  se obtiene directamente así:

$$15B' = \nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1$$

Así para el caso del **F**,

$$B' = \frac{34400 + 22700 - 3(14900)}{15} = 827\text{cm}^{-1}$$

## Espectroscopia, un poco más

Si se desconoce una de las transiciones, todavía podemos obtener el valor de  $B'$

Para ello empleamos la ecuación que define la razón nefelauxética así,

$$\beta = \frac{B'}{B}$$

Para estimar el valor de  $\beta$  recurrimos a la serie nefelauxética usando los valores apropiados en la ecuación:

$$1 - \beta = h_L \cdot k_M = 1.5 \times 0.2 = 0.3$$

Por tanto  $\beta = 0.7$  y  $B' = 0.7 \times 918 = 642$

Una vez que se conocen los valores de  $\Delta$  y  $B'$  es posible estimar todas las frecuencias de las transiciones de un complejo

## Espectroscopia, un poco más

Las ecuaciones apropiadas para los complejos octaédricos  $d^3$  y  $d^8$  que nos permiten calcular las tres frecuencias  $\nu$  (// en la tabla) son:

$$\nu_1 = A_{2g} \rightarrow T_{2g} = 10Dq = \Delta_o$$

$$\nu_2 = A_{2g} \rightarrow T_{1g}(F) = 7.5B' + 1.5\Delta - \frac{1}{2} \left( 225B'^2 + (\Delta)^2 - 18B'\Delta \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\nu_3 = A_{2g} \rightarrow T_{1g}(P) = 7.5B' + 1.5\Delta + \left( 225B'^2 + (\Delta)^2 - 18B'\Delta \right)^{\frac{1}{2}}$$

Con estas ecuaciones hemos caracterizado por completo nuestro sistema:

## Espectroscopia, un poco más

$[\text{CrF}_6]^{3-}$				
<i>Predicción</i>	<i>Exp</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	
$12Dq + 15B + x$	<b>34.4</b>	$33.4 + x$		
$18Dq-x$	<b>22.7</b>	$26.8 - x$	<b>22.4</b>	<b><math>\Delta=14.9</math></b>
$10Dq$	<b>14.9</b>	<b>14.9</b>	<b>14.9</b>	<b><math>B'=827</math></b>
$[\text{Cr(ox)}_3]^{3-}$				
<i>Predicción</i>	<i>Exp</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	
$12Dq + 15B + x$	*	$34.8 + x$	<b>38.1</b>	
$18Dq-x$	<b>23.9</b>	$31.5 - x$	<b>24.0</b>	<b><math>\Delta=17.5</math></b>
$10Dq$	<b>17.5</b>	<b>17.5</b>	<b>17.5</b>	<b><math>B'=642</math></b>
$[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$				
<i>Predicción</i>	<i>Exp</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	
$12Dq+15B+x$	*	$40.0 + x$	<b>46.5</b>	
$18Dq-x$	<b>28.5</b>	$39.3 - x$	<b>28.7</b>	<b><math>\Delta=21.8</math></b>
$10Dq$	<b>21.8</b>	<b>21.8</b>	<b>21.8</b>	<b><math>B'=642</math></b>

## Errores del modelo del campo cristalino

Aunque la serie espectroquímica racionaliza las diferencias energéticas, espectroscópicas y magnéticas de los compuestos de coordinación, Y puede incluso tener cierta capacidad de predicción Presenta dificultades de interpretación muy serias Si el desdoblamiento de los orbitales  $d$ , procede únicamente del efecto de las cargas puntuales (iones o dipolos), debería esperarse que los aniones ejercieran el mayor efecto Por lo contrario, los ligantes aniónicos están en el lado bajo de la serie

# Errores del modelo del campo cristalino

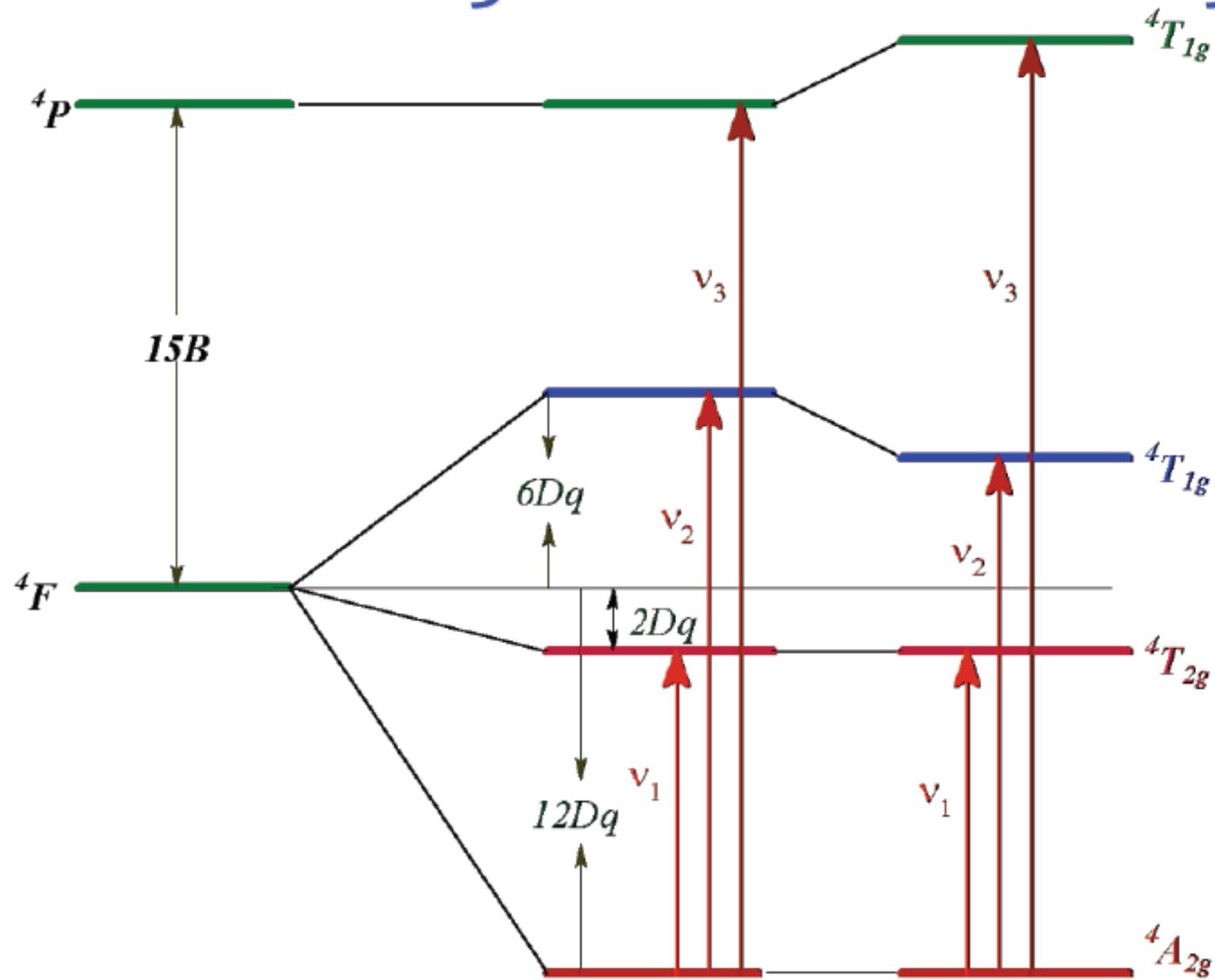
Aún peor, el  $\text{OH}^-$  esta por debajo del  $\text{H}_2\text{O}$  a pesar de su carga

En tanto que el  $\text{NH}_3$  que tiene un momento dipolo de  $\mu = 4.90 \times 10^{-30} \text{Cm}$ , tiene un mayor efecto que el agua que tiene un momento dipolo de  $\mu = 6.17 \times 10^{-30} \text{Cm}$ ,

Es decir el efecto sobre el campo es mayor en el amoniaco a pesar de que sus momentos dipolo están en el orden inverso

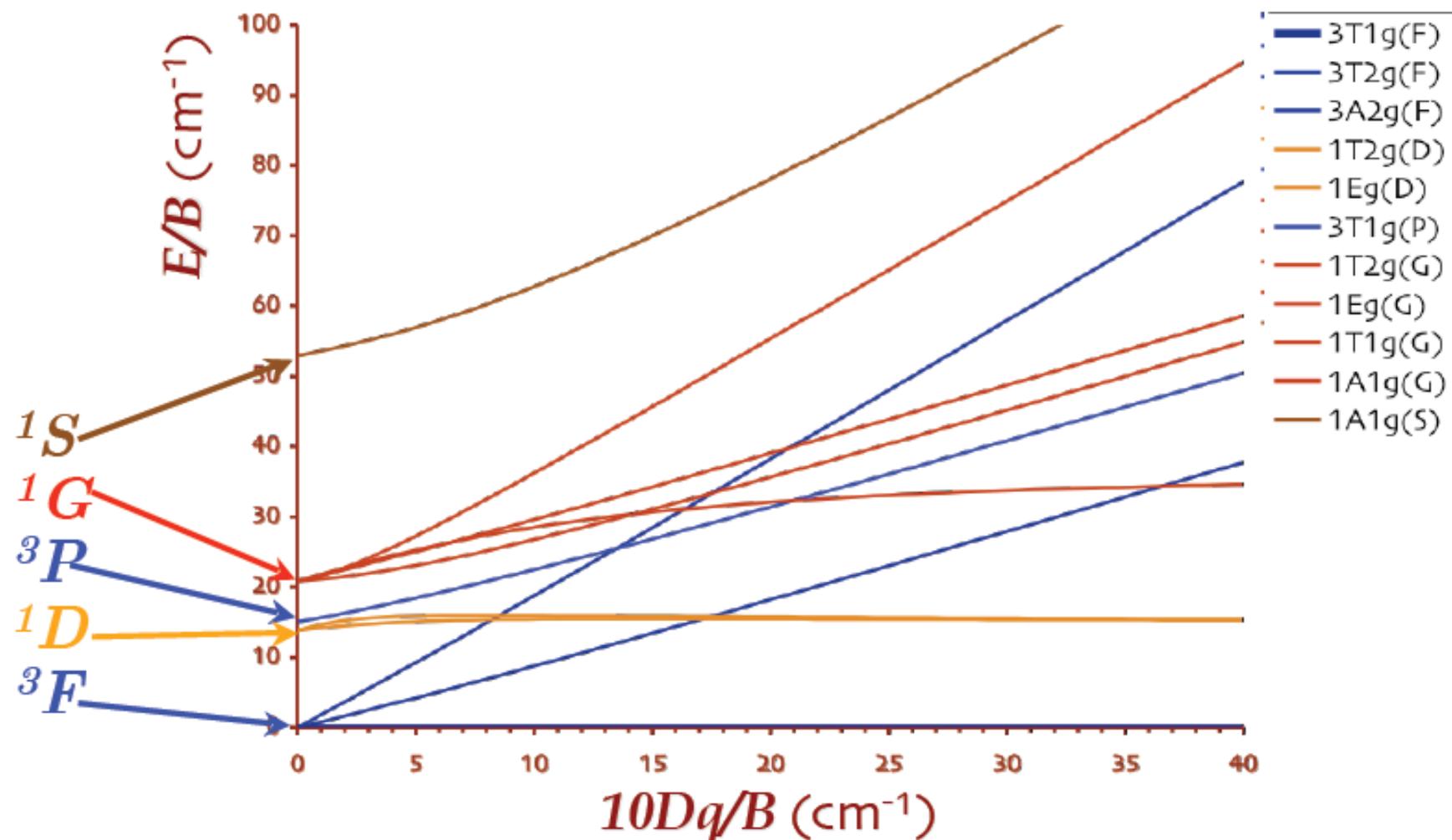
Esta debilidad de la TCC, sugiere que la suposición de que los ligantes y metales interactuaban de manera puramente electrostática, es cuando menos incompleta

# Diagramas de Tanabe-Sugano



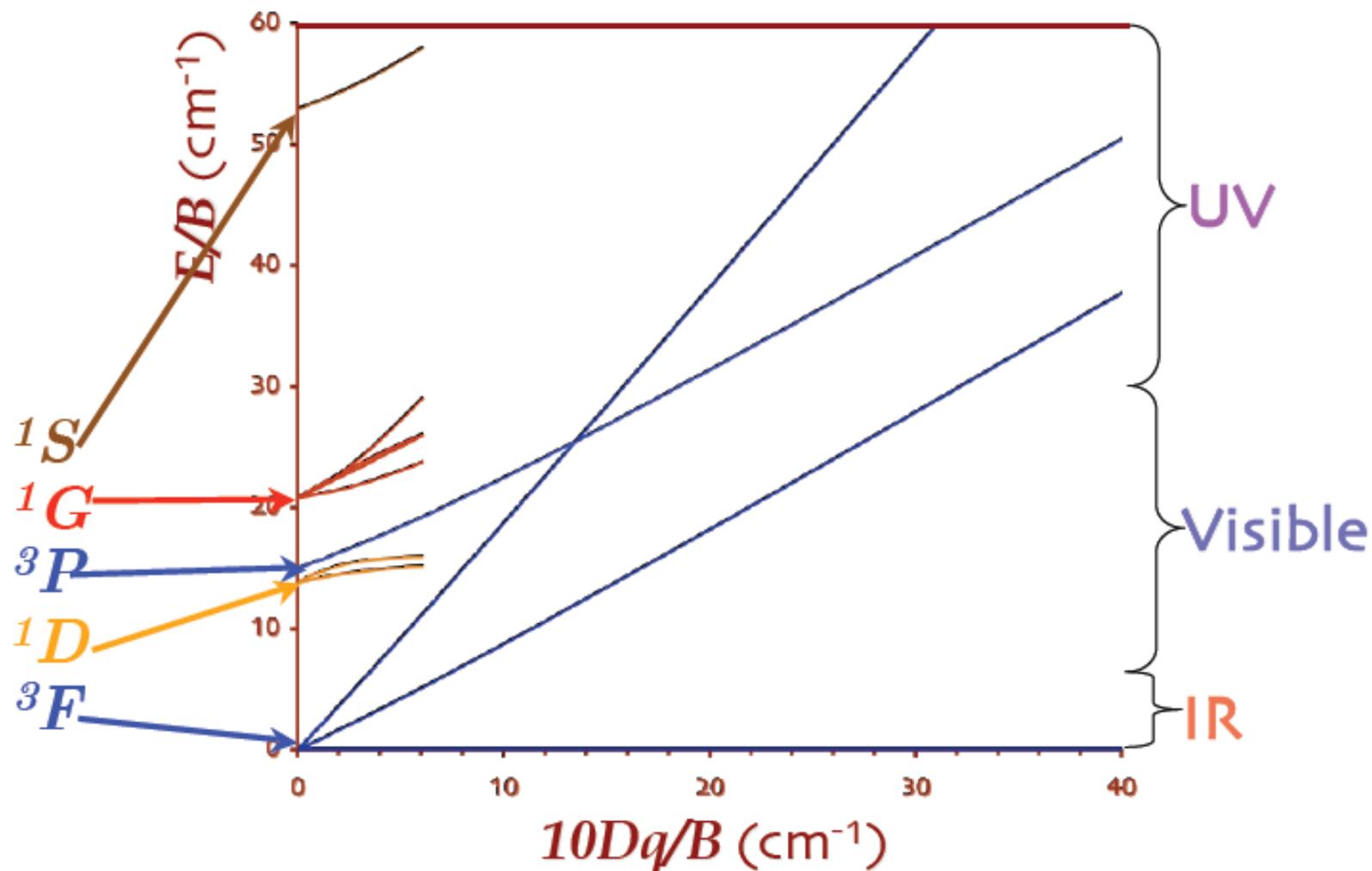
# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^2$  (completa)



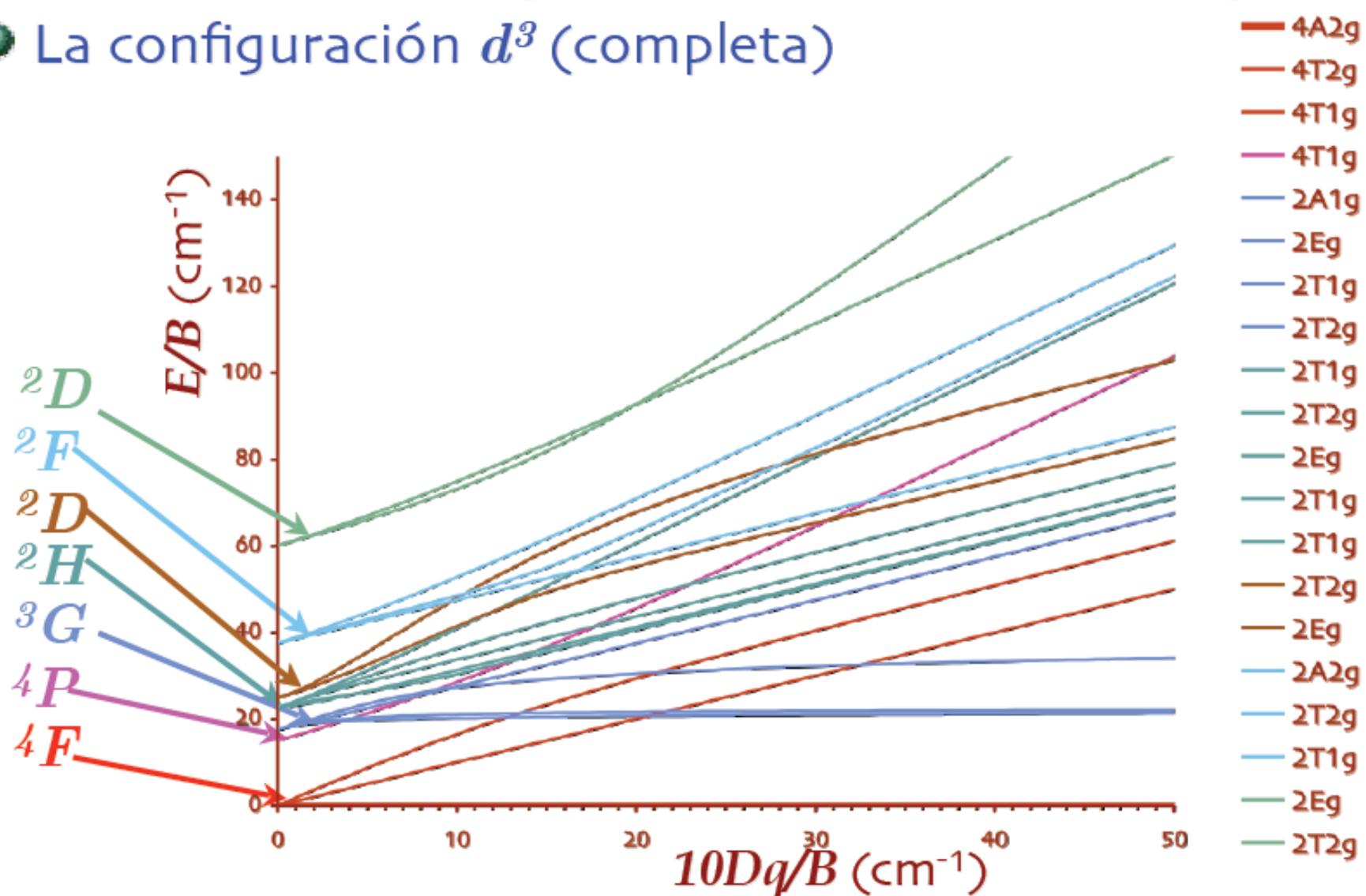
# Diagramas de Tanabe-Sugano

La configuración  $d^2$  (transiciones)



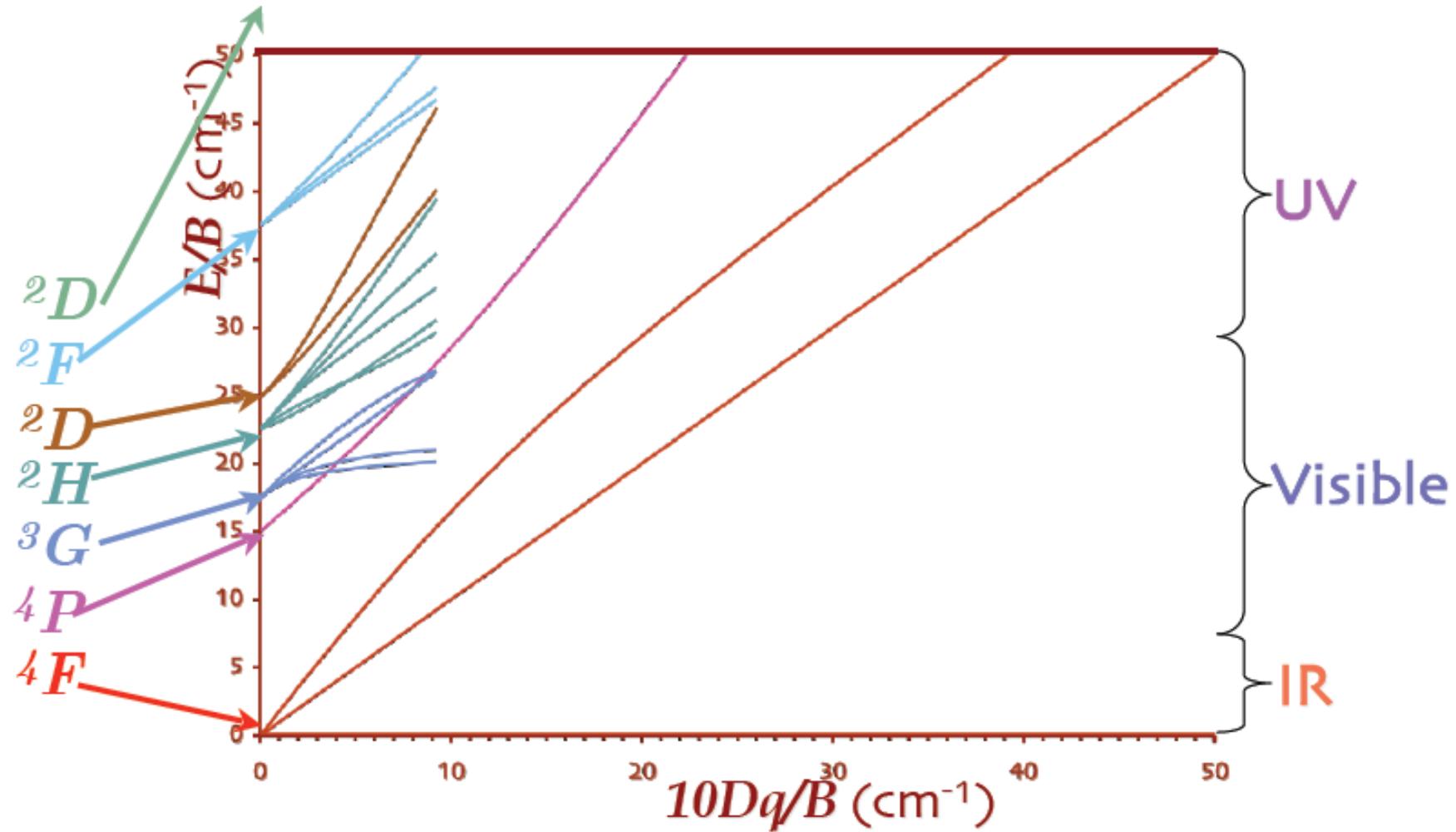
# Diagramas de Tanabe-Sugano

● La configuración  $d^3$  (completa)



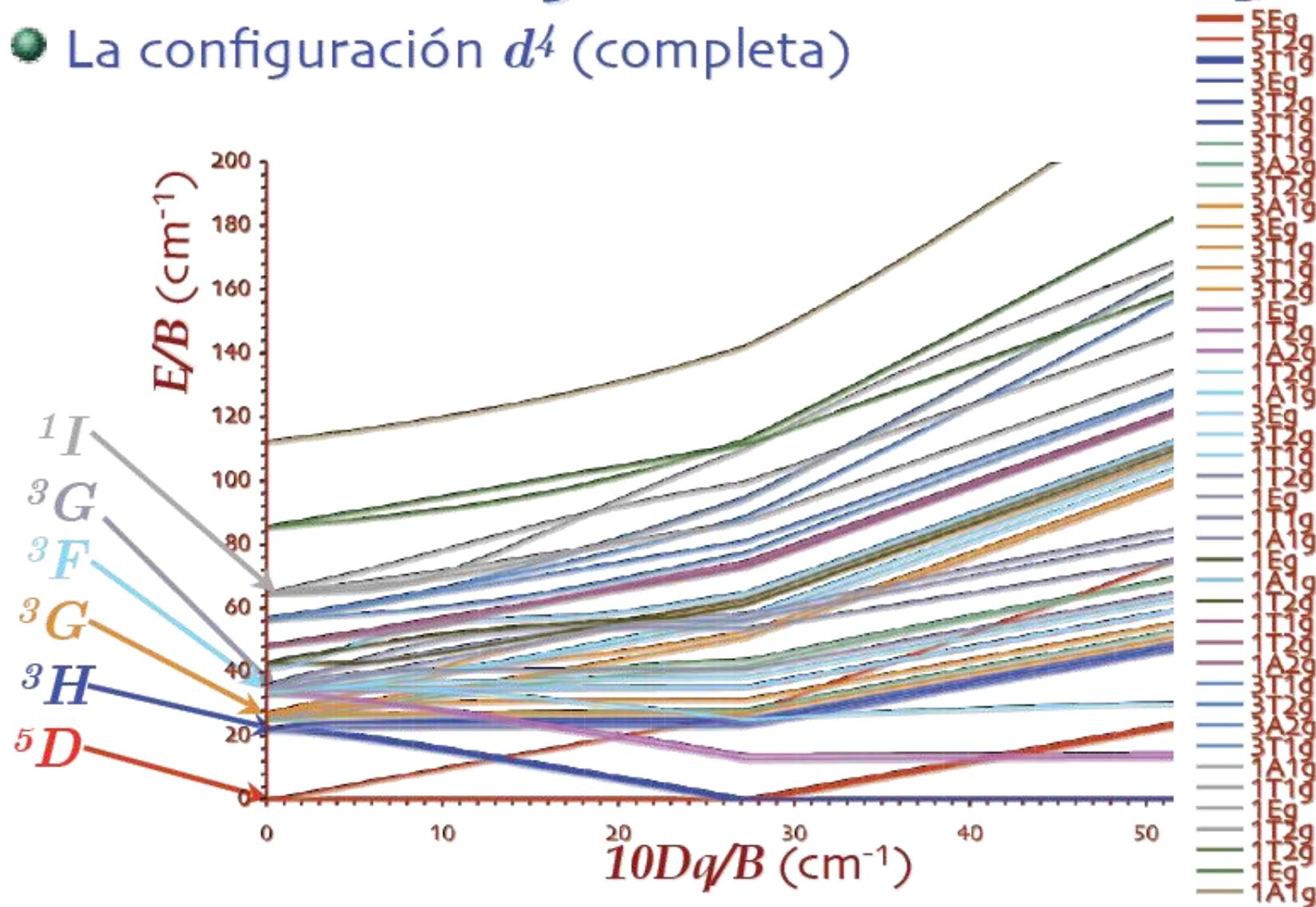
# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^3$  (transiciones)



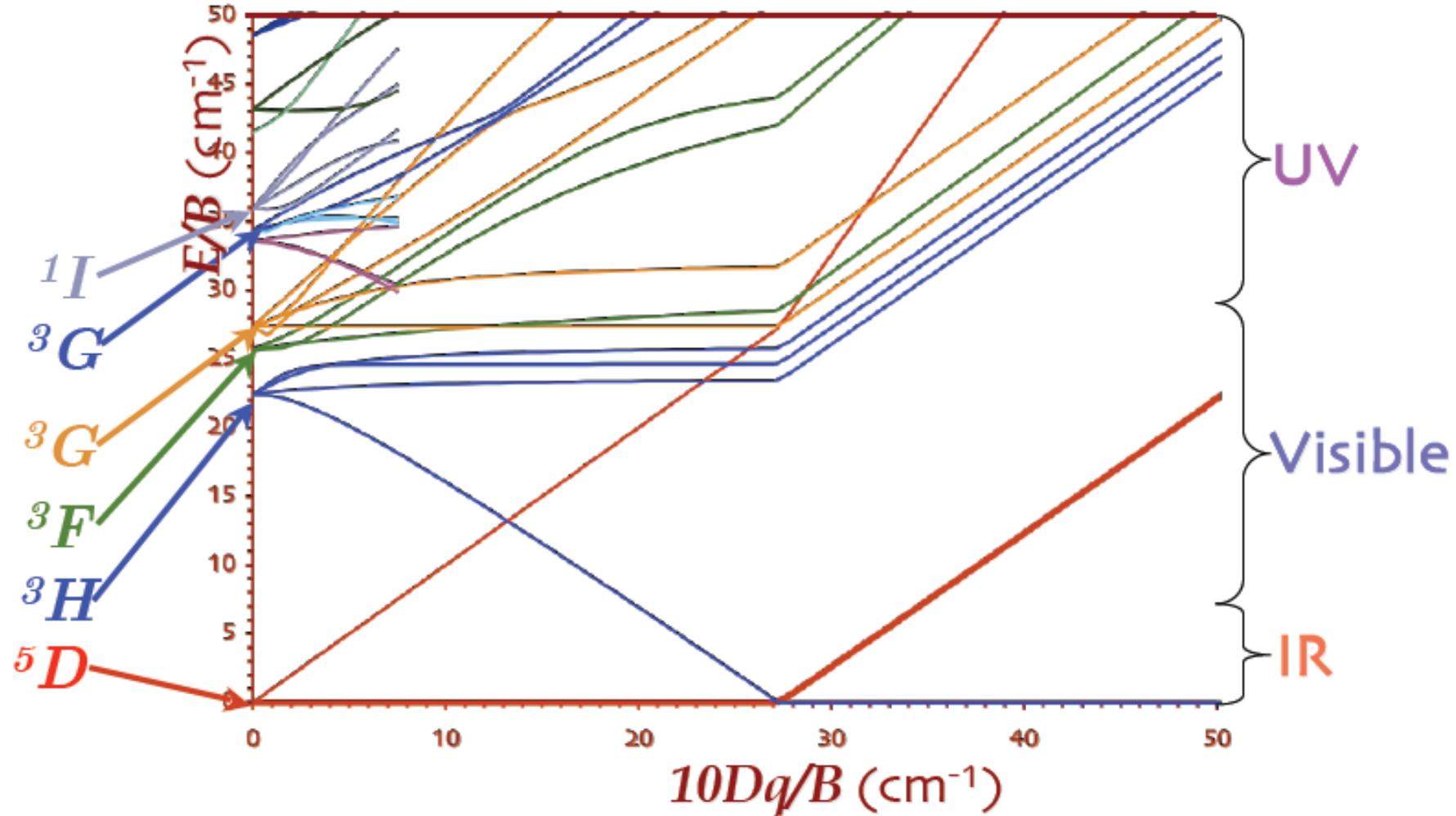
# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^4$  (completa)



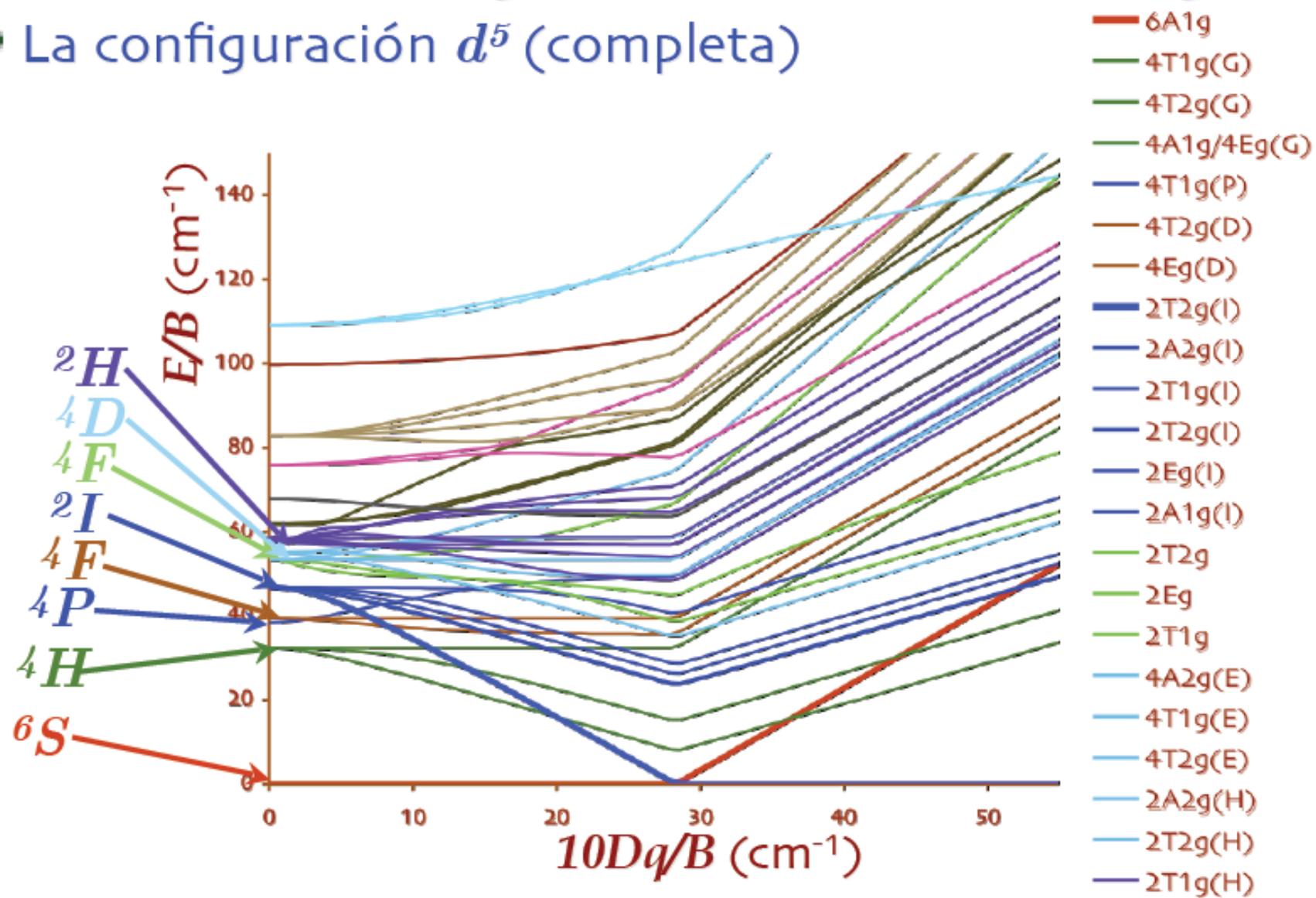
# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^4$  (transiciones)



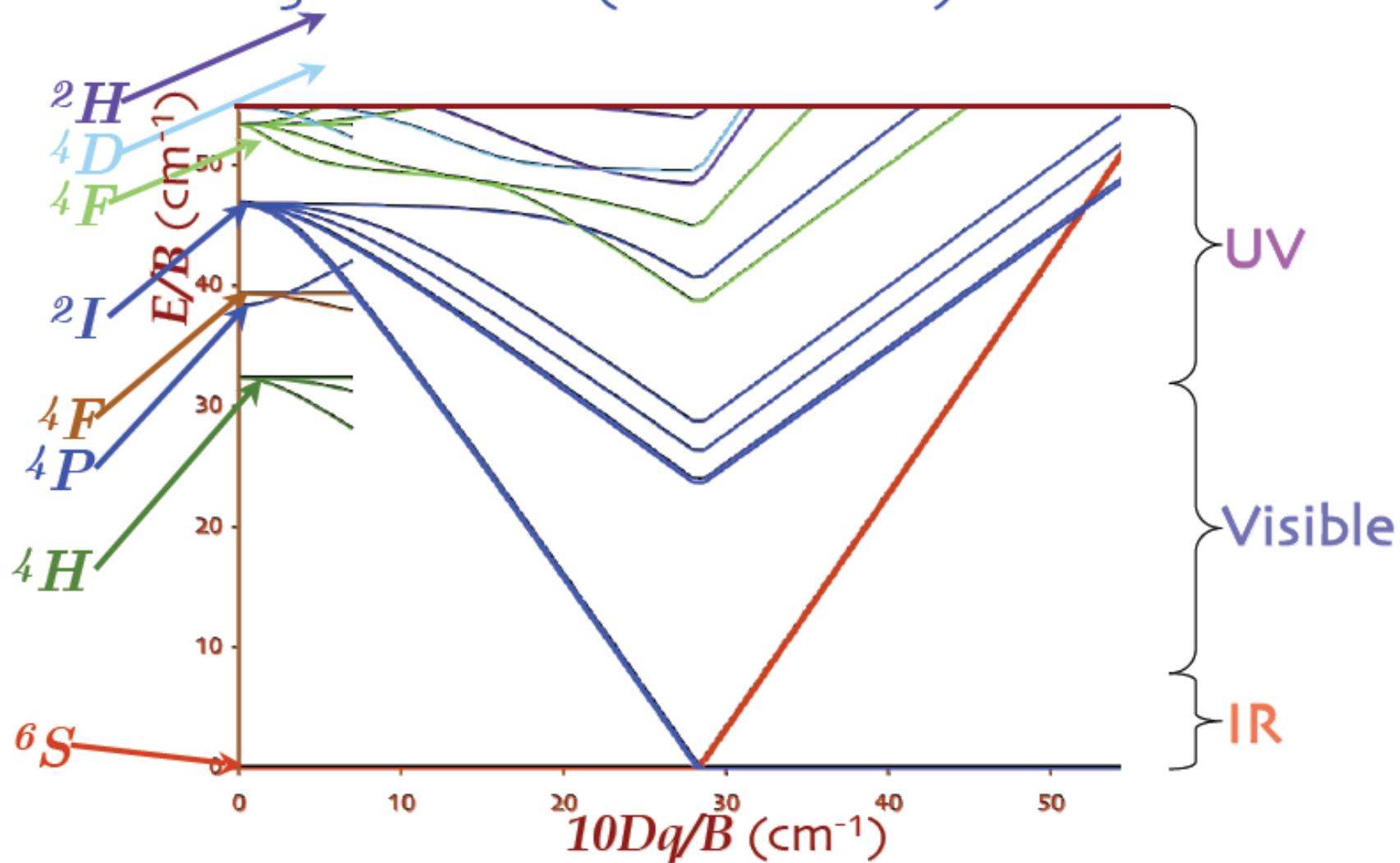
# Diagramas de Tanabe-Sugano

● La configuración  $d^5$  (completa)



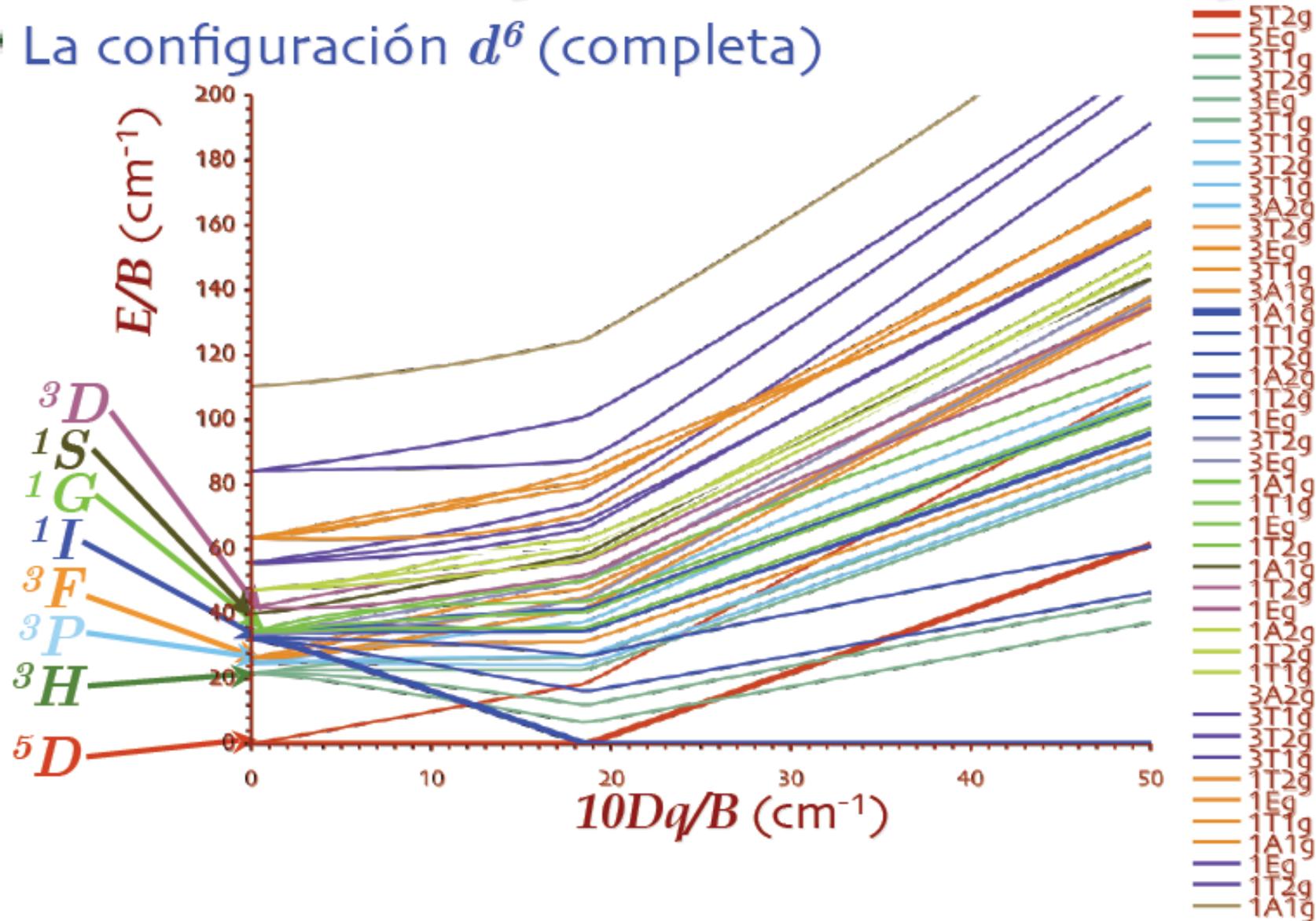
# Diagramas de Tanabe-Sugano

● La configuración  $d^5$  (transiciones)



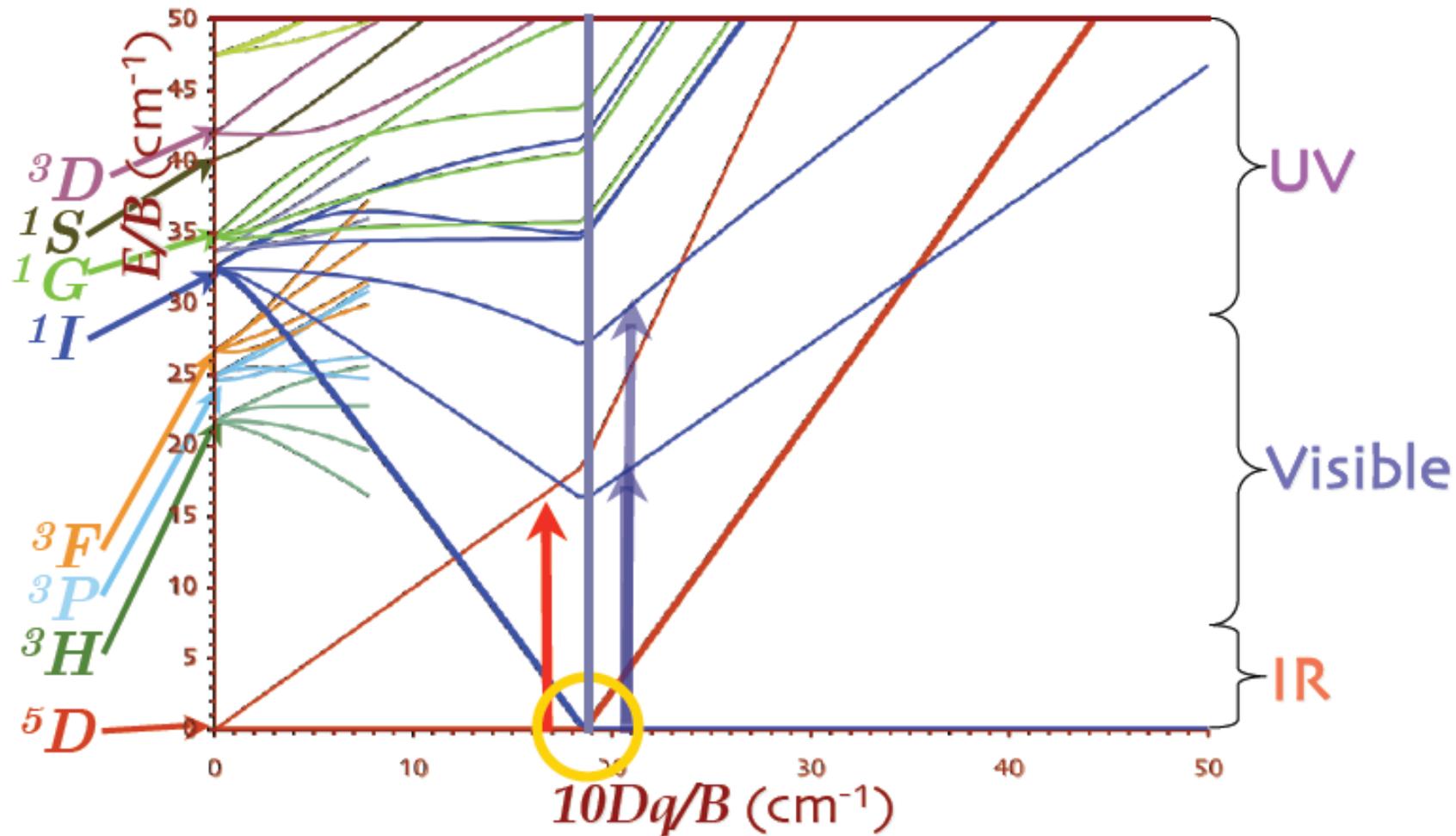
# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^6$  (completa)



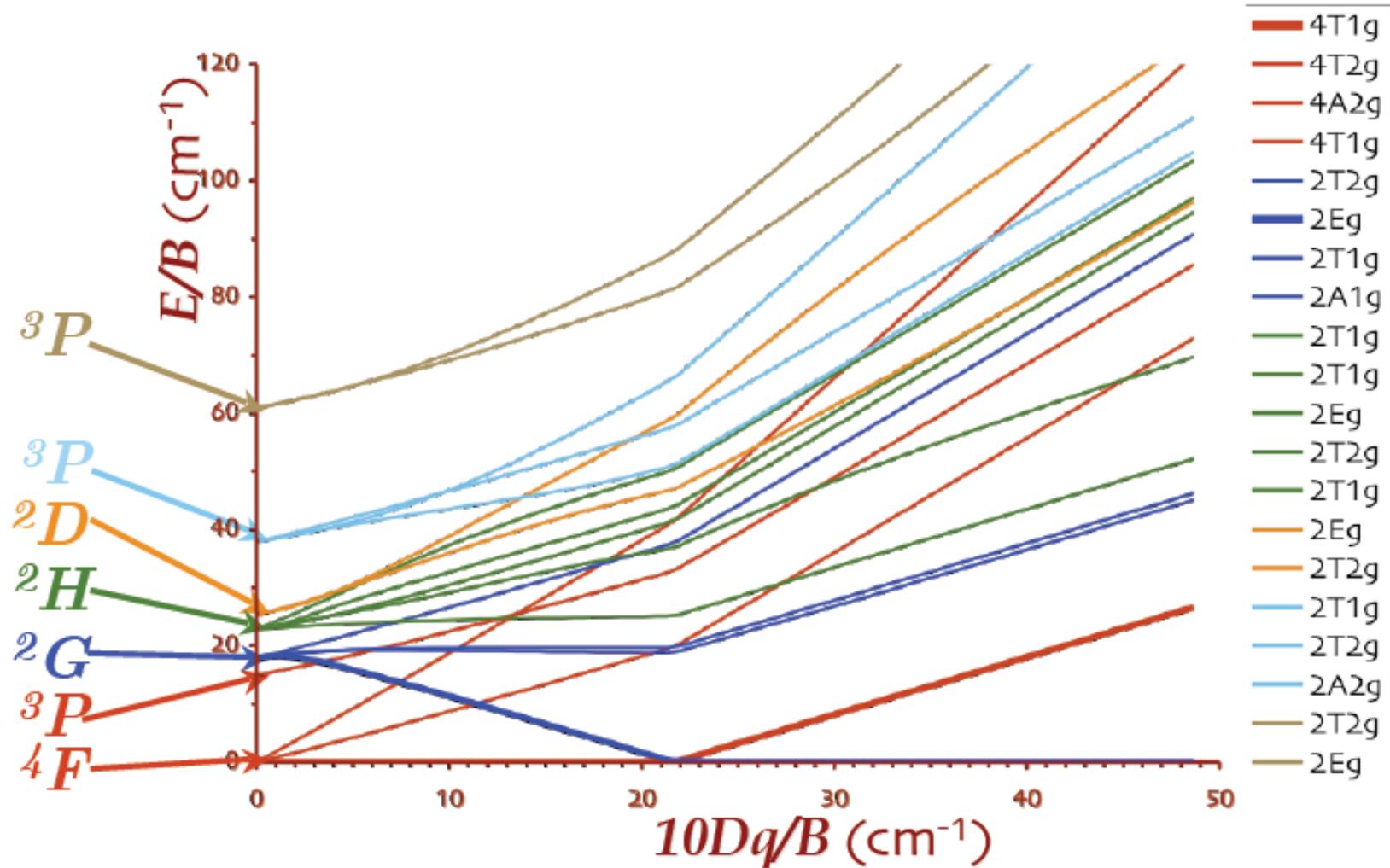
# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^6$  (completa)



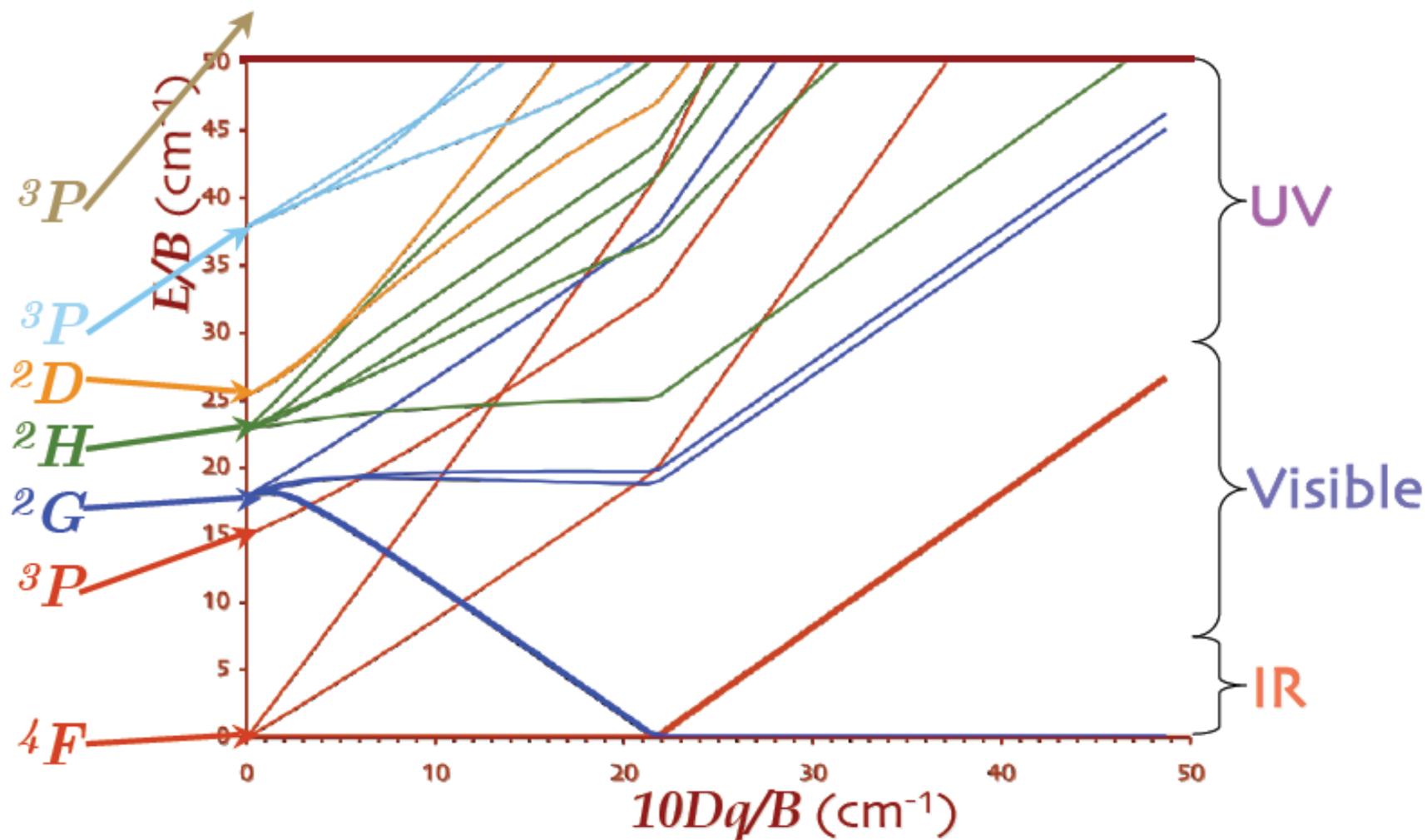
# Diagramas de Tanabe-Sugano

● La configuración  $d^7$  (completa)



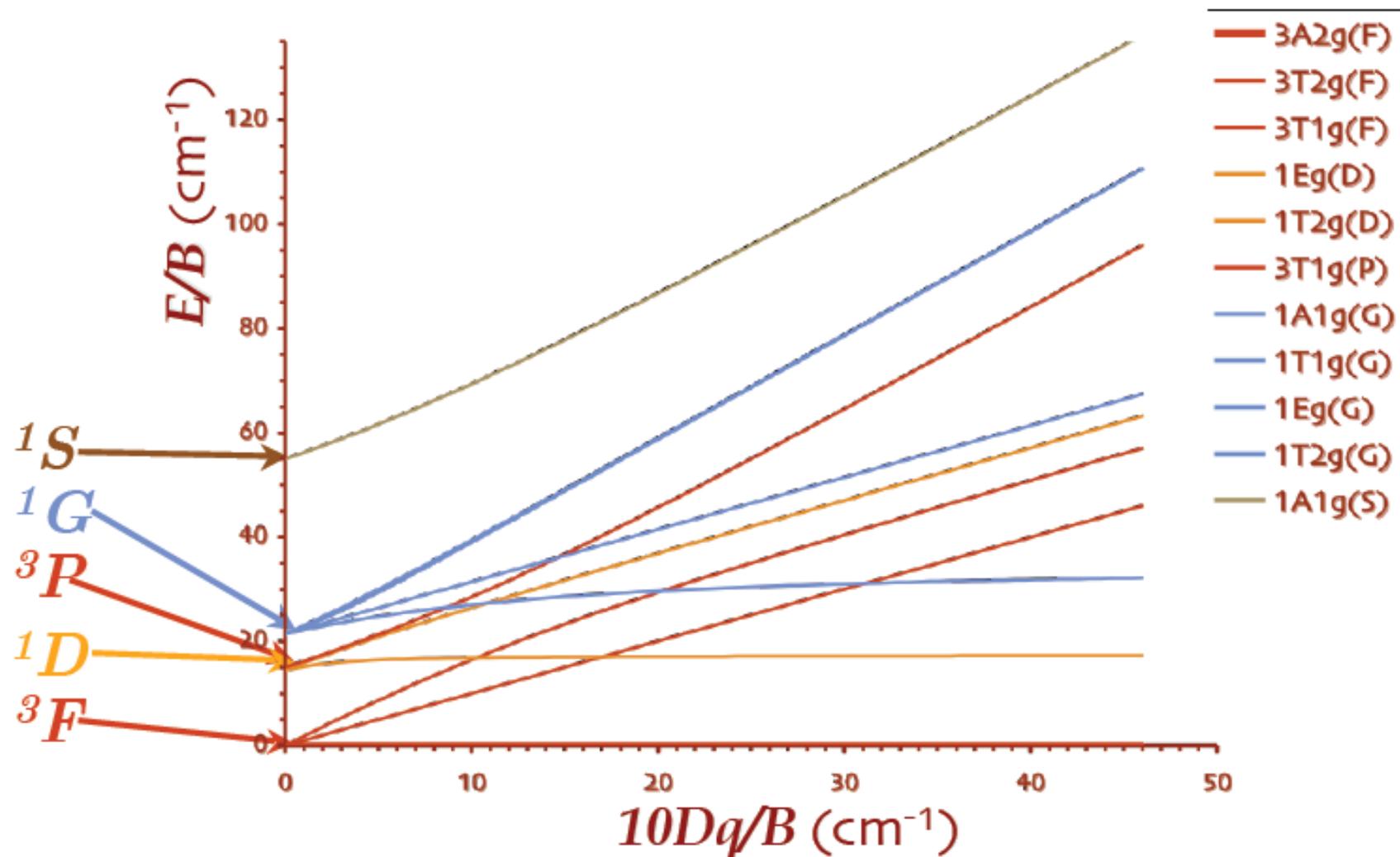
# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^7$  (transiciones)



# Diagramas de Tanabe-Sugano

● La configuración  $d^8$  (completa)



# Diagramas de Tanabe-Sugano

- La configuración  $d^8$  (transiciones)

