

3 Espectroscopías electrónicas

- 3.1 Introducción
- 3.2 Espectros electrónicos de los complejos de metales de transición
- 3.3 Transiciones $d-d$. Diagramas de Tanabe–Sugano
- 3.4 Serie espectroquímica

3.1 Introducción

La espectroscopía electrónica ha permitido estudiar las estructuras electrónicas de átomos y moléculas y ha ayudado al desarrollo de la mecánica cuántica y a la actual comprensión del enlace químico.

Tipos de espectroscopía electrónica. Las espectroscopías electrónicas se pueden dividir en espectroscopías de ionización y de excitación.

• **Espectroscopía fotoelectrónica.** Es una técnica de ionización en la que la muestra se irradia con una radiación electromagnética de suficiente frecuencia como para arrancar un electrón del átomo o molécula. La energía sobrante se convierte en energía cinética del electrón:

$$h\nu = EE + E_c$$

Se utiliza un haz monocromático de suficiente energía como para ionizar los electrones de interés y el espectrómetro mide la energía cinética de los electrones ionizados. A partir de ν y E_c , se determina la energía EE , que corresponde a la energía del orbital del que hemos arrancado el electrón (figura 3.1). Si la energía de los fotones utilizados es suficientemente grande, podremos arrancar electrones de los niveles internos. En caso contrario, únicamente arrancaremos electrones de los niveles de valencia.

• **Niveles de valencia.** Cuando se utilizan fotones de energía menor de 40 eV, arrancamos electrones de estos niveles. La técnica recibe entonces el nombre de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) ya que la radiación utilizada está en la zona del ultravioleta. Esta técnica nos da información sobre el enlace de las moléculas ya que los electrones se arrancan de los orbitales moleculares de valencia que son los responsables de la formación de los enlaces entre los átomos. En concreto podemos obtener información sobre su energía, su ocupación y su carácter enlazante o antienlazante.

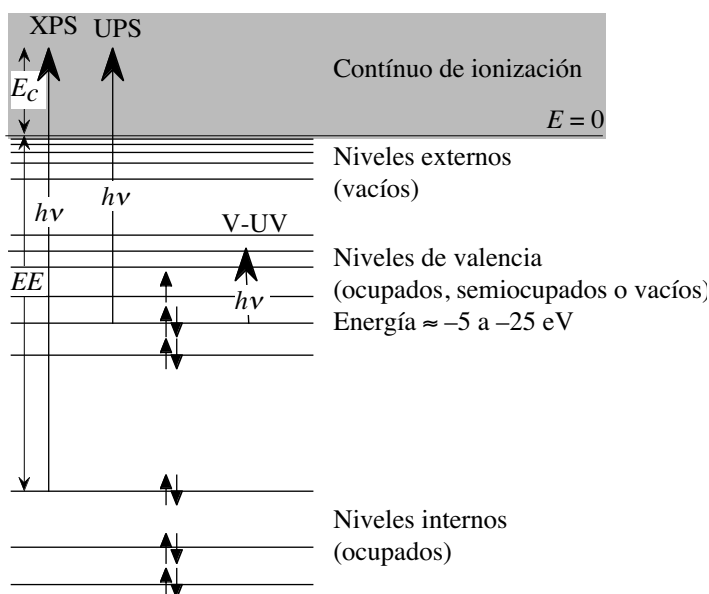


Figura 3.1. Esquema general de los niveles electrónicos. Se muestran ejemplos de transiciones XPS, UPS y V-UV.

• **Niveles interiores.** Para arrancar electrones de niveles interiores es necesario utilizar una radiación de mayor energía (entre 50 y 1200 eV), lo que se corresponde con la zona de los rayos X, por lo que la técnica recibe el nombre de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Recordemos que las capas internas de un átomo son poco afectadas por la formación de enlaces químicos, por lo que sus

señales de XPS (figura 3.2) apenas se modifican cuando éste se enlaza a otros átomos (puede haber únicamente unas variaciones de unos pocos eV por el cambio en la carga del átomo). Por ello, el espectro de XPS de un material nos permite saber qué átomos están presentes en él (salvo el hidrógeno, ya que éste no tiene niveles internos). Por esta razón, a esta técnica se le conoce también como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

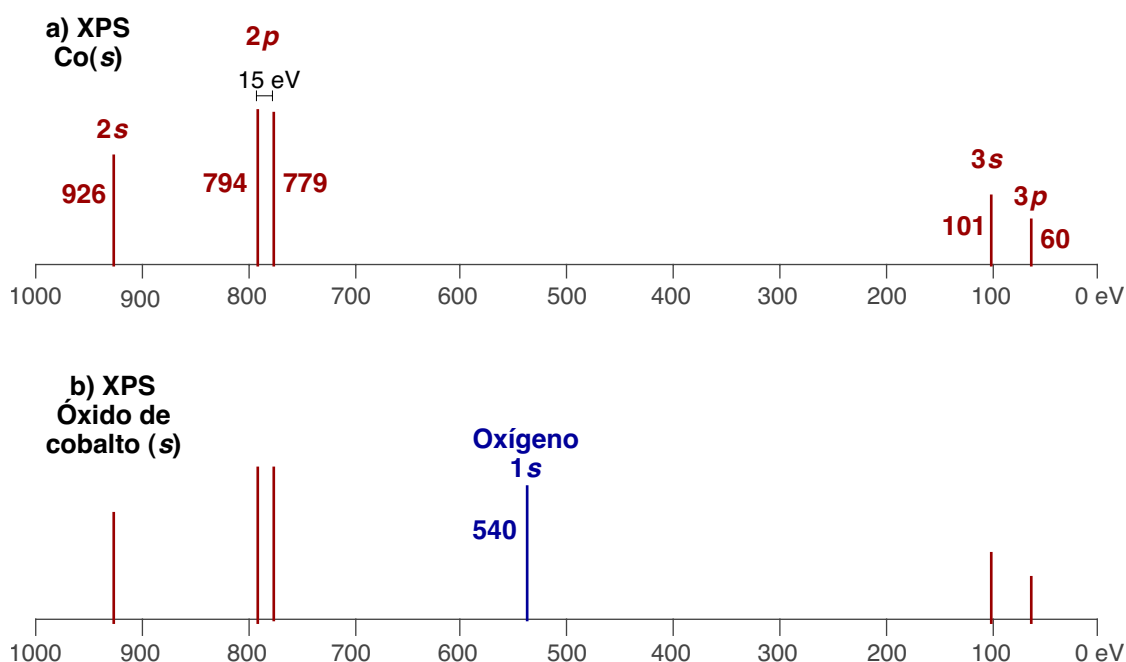


Figura 3.2. (a) Espectro XPS del cobalto metálico. En la zona registrada, se observan las señales correspondientes a los orbitales $2s$, $2p$, $3s$ y $3p$. La señal correspondiente al orbital $2p$ se encuentra desdoblada por el acoplamiento espín-órbita (el electrón arrancado puede estar en dos estados de $j = 3/2$ y $1/2$). (b) Espectro XPS de un óxido de cobalto. Se observan las señales correspondientes a los niveles internos del cobalto y del oxígeno.

- *Espectroscopía visible-ultravioleta (V-UV)*. Es una técnica de excitación en la que se mide, por absorción, las frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles cuánticos. Para ello, se barre el espectro electromagnético en la zona del visible-ultravioleta midiéndose las absorciones de energía cuando se alcanza la condición de resonancia $E = h\nu$. Los espectros electrónicos V-UV raramente dan información directa sobre la estructura molecular, por varias razones entre las que cabría señalar que las líneas son anchas y que puede ser complejo una asignación completa de las bandas. Además, existen complicaciones técnicas par obtener espectros fuera de un rango estrecho de frecuencias que cubre el visible y el ultravioleta cercano desde 700 hasta 200 nm (14.000 a 50.000 cm^{-1}), es decir, transiciones que tengan más de unos 6 eV de energía. En otras palabras, únicamente se observarán transiciones en aquellos compuestos que tengan suficientemente próximos en energía orbitales llenos y vacíos entre los que se puedan producir transiciones permitidas. Dos casos habituales son:

- *Sistemas con enlaces π* . Las transiciones entre los orbitales π enlazantes llenos y π antienlazantes vacío, de menor energía que las que implican a orbitales de tipo σ , son mejores candidatas a ser observadas en el V-UV.
- *Complejos de los metales de transición*. En estos complejos, los orbitales frontera son orbitales d del metal que están habitualmente semicompletos y se pueden observar transiciones entre ellos. Dado que el visible es la parte de menor energía del espectro V-UV, el número de sustancias que absorben en dicha zona es todavía más limitado, lo que explica que la gran mayoría de sustancias químicas sean incoloras.

3.2 Espectros electrónicos de los complejos de metales de transición

Tipos de transiciones. La figura 3.3(a) esquematiza un diagrama típico de orbitales moleculares de un complejo de un metal de transición. Los tipos de transiciones posibles se recogen en la figura 3.3(b) y se discuten a continuación.

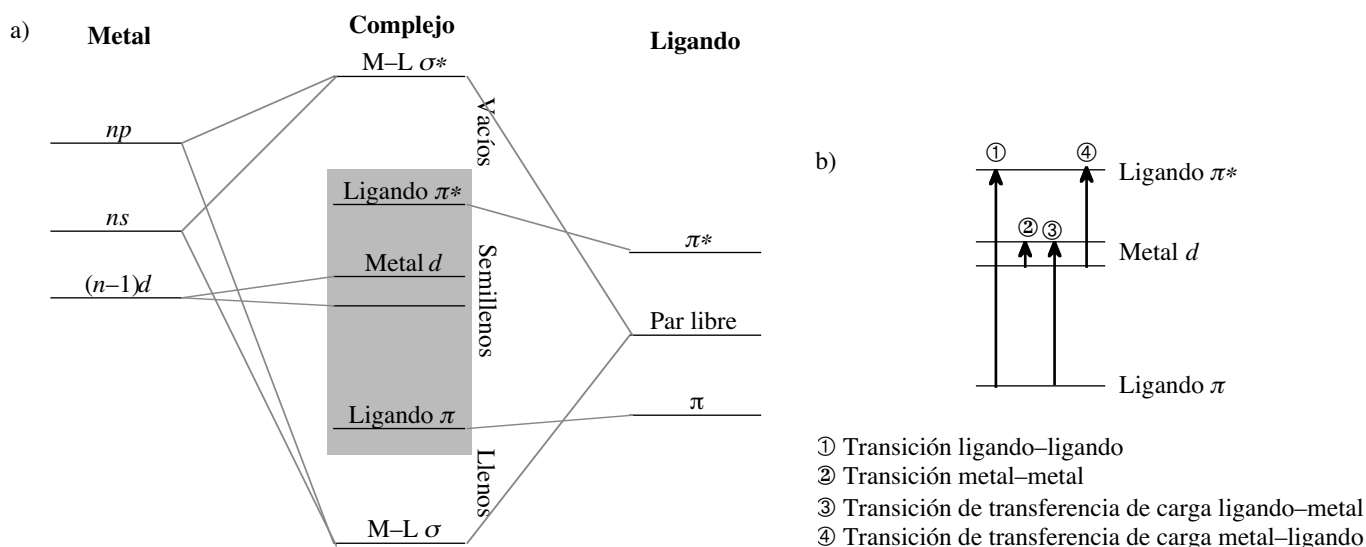


Figura 3.3. (a) Diagrama de Orbitales Moleculares típico de un complejo de metal de transición. Recuadrada está la zona en la que la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos entra habitualmente dentro del V-UV.

(b) Tipos principales de transiciones observables en V-UV para un complejo de metal de transición. El paso de un electrón desde un orbital del ligando a un orbital del metal o viceversa supone una transferencia de carga.

Transiciones ligando-ligando. Algunos ligandos poseen orbitales adecuados como para dar su propio espectro V-UV característico. Normalmente son ligandos orgánicos que contienen sistemas π (tabla 3.1) y se les suele llamar *cromóforos*. Generalmente, como son bandas procedentes de transiciones entre orbitales de dentro del ligando que son poco afectados por la coordinación del ligando al metal, las bandas aparecen en sus complejos a frecuencias similares que en el ligando libre, sirviendo para la identificación del ligando. En otros casos, como es el de las bandas de la piridina, sus energías serán afectadas por la coordinación al centro metálico, generalmente provocando un desplazamiento a energías mayores respecto del ligando libre.

Tabla 3.1. Bandas ligando-ligando de menor energía para algunos ligandos

Compuesto	λ_{max} (nm)
C_6H_6	184
$P(C_6H_5)_3$	215
$P(CH_3)_3$	201
$P(OCH_3)_3$	190
C_5H_5N	257

Transiciones metal-metal. Son generalmente transiciones entre orbitales del d del metal (transiciones $d-d$) y se estudiarán en el próximo apartado. Estas transiciones son de baja energía y aparecen habitualmente en la zona visible del espectro, lo que explica que los complejos de metales de transición sean generalmente coloreados, en contraste con lo que sucede con la mayor parte de sustancias químicas.

Transiciones de transferencia de carga. Bajo este nombre se agrupan dos tipos de transiciones (tabla 3.2):

- **Transiciones ligando-metal o reductivas.** Cuando el electrón pasa de un orbital centrado en el ligando a otro centrado en el metal. Se llaman reductivas porque el metal formalmente se reduce al recibir la transferencia de un electrón desde el ligando (el cual se oxida). Estas transiciones serán de

menor energía y aparecerán más probablemente en la región V–UV, cuando el metal se reduzca fácilmente (el orbital receptor del metal sea bajo en energía) y el ligando se oxide fácilmente (el orbital dador del metal sea alto en energía). Por ejemplo, MnO_4^- , CrO_4^{2-} , etc.

- *Transiciones metal–ligando u oxidativas.* Cuando el electrón pasa de un orbital centrado en el metal a otro centrado en el ligando. Se llaman oxidativas porque el metal formalmente se oxida. Estas bandas aparecerán habitualmente en metales en bajos estados de oxidación con ligandos fácilmente reducibles (Ejemplo $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{bipy})]$ que se transforma en $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_3(\text{bipy})^-]$).

Tabla 3.2. Bandas de transferencia de carga de menor energía para algunos complejos de transición

Complejo	λ_{max} (nm)	Complejo	λ_{max} (nm)
$[\text{RuCl}_6]^{2-}$	583 ($\pi \rightarrow t_{2g}$) (17150 cm^{-1})	$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	281 ($M \rightarrow L\pi^*$)
$[\text{RuCl}_6]^{3-}$	391 ($\pi \rightarrow t_{2g}$) (25600 cm^{-1})	$[\text{MnO}_4]^-$	529 ($n \rightarrow \pi^*$)
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	418 ($\pi \rightarrow t_{2g}$) (23900 cm^{-1})		
$[\text{OsBr}_6]^{2-}$	476 ($\pi \rightarrow t_{2g}$) (21000 cm^{-1})		
$[\text{OsI}_6]^{2-}$	667 ($\pi \rightarrow t_{2g}$) (15000 cm^{-1})		

En ambos casos, la transferencia electrónica produce una variación de polaridad de la especie y, por tanto, la energía de las bandas se verá afectada por la polaridad del disolvente (*solvatocroismo*).

Reglas de selección. *Primera regla.* Sólo un electrón puede estar implicado en una transición. Esta regla es muy rigurosa y es muy raro que no se cumpla.

Segunda regla. Regla de selección de espín. No se pueden modificar las orientaciones relativas de los espines de un complejo. En otras palabras, el espín total S no puede sufrir variación ($\Delta S = 0$). Esta regla es también muy rigurosa y, en todo caso, las bandas correspondientes a transiciones que violan esta regla son muy débiles.

Tercer regla. Regla de selección de Laporte. En una molécula o ion centrosimétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay cambio de paridad:



Esta regla prohíbe, por ejemplo, las transiciones entre orbitales del mismo subnivel (p. ej. p – p o d – d , ya que dichos orbitales tienen la misma paridad (figura 3.4).

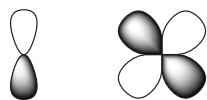


Figura 3.4. Los orbitales p son antisimétricos (u) respecto del centro de simetría. Los orbitales d son simétricos (g) respecto del centro de simetría.

Sin embargo, esta regla puede ser mitigada a través de varios mecanismos. Por ejemplo, la centrosimetría de una molécula se rompe debido a las vibraciones moleculares no centrosimétricas.

Las intensidades típicas de las bandas V–UV, clasificadas de acuerdo a su cumplimiento de la segunda y tercera reglas de selección, se recogen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Intensidades típicas de las bandas V–UV

Tipo de banda	Intensidad (ϵ_{max} en $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Prohibida por espín y por Laporte	<1
Permitida por espín, prohibida por Laporte	20 – 100
Permitida por espín, complejos no centrosimétricos	≈ 250
Permitida por espín y Laporte	100 – 50.000

3.3 Transiciones electrónicas d – d . Diagramas de Tanabe–Sugano

Las transiciones d – d están prohibidas por la regla de selección de Laporte, al menos en complejos centrosimétricos tales como los pertenecientes al grupo O_h . Esto explica que las coloraciones de los

complejos de metales de transición, que tal como hemos señalado se deben generalmente a transiciones $d-d$, no sean habitualmente intensas. Los colores intensos que presentan algunas sustancias como el MnO_4^- o el CrO_4^{2-} , se deben en estos ejemplos a bandas de transferencia de carga permitidas.

En lo que sigue, estudiaremos las transiciones $d-d$, centrándonos en dos aspectos de las bandas: la dependencia entre su número y el de electrones d , y entre su energía y la del desdoblamiento del campo de los ligandos.

Complejos d^1 octaédricos. En un complejo octaédrico, los orbitales d se desdoblan en dos grupos de simetría t_{2g} y e_g , por este orden de energía. La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g se llama *Energía del desdoblamiento del campo de los ligandos* (Δ_o). Solamente hay dos configuraciones electrónicas posibles, la fundamental t_{2g}^1 y la excitada e_g^1 , y una única transición $e_g^1 \leftarrow t_{2g}^1$ (figura 3.5). Por tanto, en el espectro V-UV esperamos observar una única transición $d-d$ de energía igual a Δ_o .

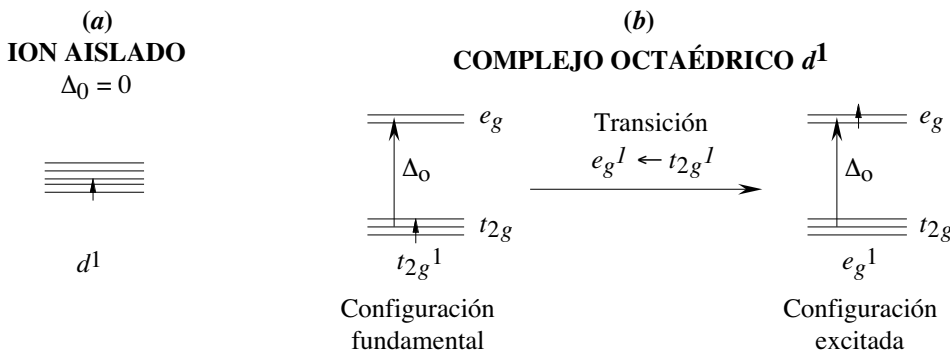


Figura 3.5. (a) Configuración electrónica fundamental de un ion d^1 de un metal de transición. (b) Configuraciones fundamental y excitada del mismo ion en un complejo octaédrico, y única transición posible.

Por las razones señaladas más abajo, es más apropiado expresar las transiciones electrónicas no como cambios en la configuración electrónica sino en el estado electrónico global del ion o *término* (recuadro 3.1)

Recuadro 3.1. En un ion de configuración d^1 tenemos un único electrón que tiene la distribución espacial o forma de un orbital d o, lo que es equivalente, un momento angular $l = 2$; como todos los electrones, tiene un espín $s = 1/2$. Lógicamente, la distribución electrónica global de esta configuración es igual a la de su único electrón. Esto se expresa diciendo que de una configuración d^1 deriva un único término de $L = 2$ y $S = 1/2$ (con mayúsculas) que se representa con el símbolo 2D : la forma global o momento angular total es la de un orbital d y el espín total tiene una multiplicidad o número de orientaciones de $2 (= 2S + 1)$. Si consideramos ahora un complejo octaédrico d^1 , la configuración fundamental t_{2g}^1 tiene una forma T_{2g} y una multiplicidad de espín de 2, por lo que el símbolo del término es $^2T_{2g}$. Análogamente, el símbolo del término derivado de la configuración e_g^1 es 2E_g .

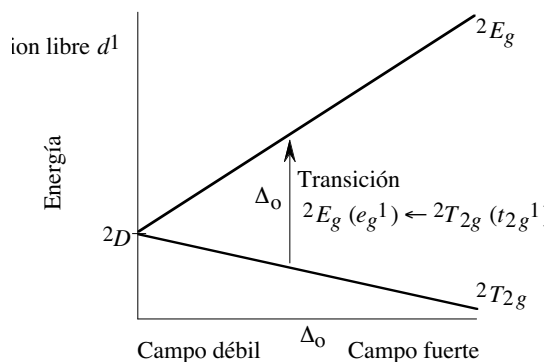
La transición electrónica de un complejo d^1 se escribe

$$^2E_g (e_g^1) \leftarrow ^2T_{2g} (t_{2g}^1)$$

indicando que es una transición entre un término $^2T_{2g}$ de una configuración t_{2g}^1 y un término 2E_g de una configuración e_g^1 , o simplemente

$$^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$$

si no es necesario aclarar la configuración a la que se refiere cada término.



Complejos d^1 tetraédricos. En un complejo tetraédrico, los orbitales d se desdoblan en dos grupos de simetría t_2 y e (los subíndices g y u desaparecen porque un complejo tetraédrico no es centrosimétrico). La situación es similar a la de un complejo octaédrico salvo que ahora el orden de energía es $e < t_2$ (figura 3.6).

COMPLEJO TETRAÉDRICO d^1

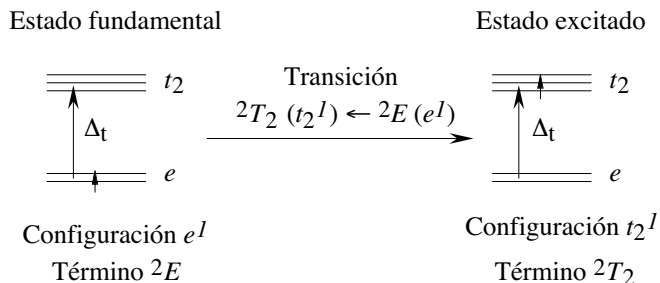
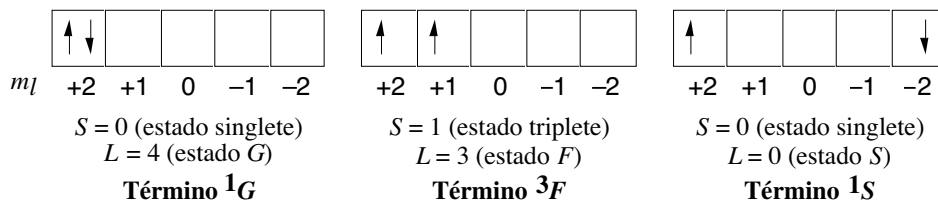


Figura 3.6. Configuraciones fundamental y excitada de un complejo d^1 tetraédrico, y única transición posible.

Complejos d^2 octaédricos. Cuando una configuración contiene más de un electrón, podemos encontrar complicaciones debido a las interacciones entre electrones que hacen que la configuración contenga distintos *términos* de energía (recuadro 3.2 y tabla 3.2).

Recuadro 3.2. Términos Russell–Saunders de una configuración d^2 . Para más información, consultar los apuntes de Enlace Químico y Estructura de la Materia.

Los dos electrones pueden ocupar diferentes posiciones relativas en los cinco orbitales d . Por ejemplo:



Si los espines de los dos electrones están en paralelo tenemos un estado *triplete* ($S = 1$, multiplicidad de espín $2S + 1 = 3$). Si los espines están en antiparalelo el estado es *singlete* ($S = 0$, multiplicidad de espín $2S + 1 = 1$). Si los electrones están en el mismo orbital, los momentos angulares orbitales son paralelos y el momento total es $L = 4$ (estado G). Si están en orbitales opuestos, con sus momentos angulares orbitales en antiparalelo, el momento total es $L = 0$ (estado S). Con orientaciones intermedias, podemos tener valores de $L = 3$ (estado F), 2 (estado D) y 1 (estado P).

El Principio de Exclusión de Pauli prohíbe ciertas combinaciones de estados de espín y orbital. Por ejemplo, los dos electrones no pueden estar en el mismo orbital (*estado G*) con el mismo espín (*estado triplete*). Por tanto, el estado $3G$ no está permitido. Los estados o *términos de Russell–Saunders* permitidos para una configuración d^2 son $3P$, $3F$, $1S$, $1D$ y $1G$. Los términos para todas las configuraciones d , se recogen en la tabla 3.4.

Energía de los términos. Lo más importante es que, por las interacciones electrónicas, cada término tiene una energía diferente (por ejemplo, las repulsiones son mayores cuando los dos electrones están en el mismo orbital). Para una configuración d^2 , la Primera Regla de Hund predice que el término de menor energía es aquel que tiene una máxima multiplicidad de espín ($S = 1$). Según la Segunda Regla de Hund, entre los dos estados *triplete* ($3P$, $3F$), el más estable es el de máxima multiplicidad orbital ($3F$). La figura 3.6 recoge el orden de energía habitual de dichos estados.

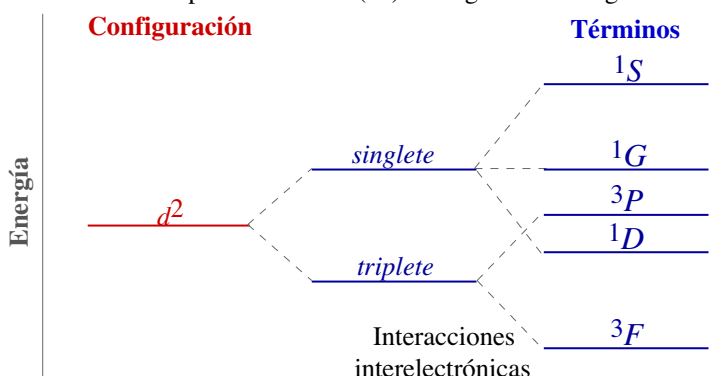
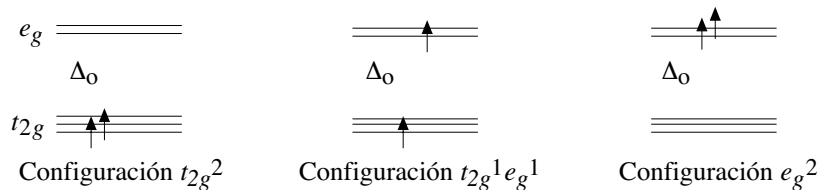


Figura 3.6. Orden habitual de energía de los términos de una configuración d^2 .

Tabla 3.4. Términos Russell–Saunders para configuraciones d^n

Configuración	Términos	Término fundamental
d^1 y d^9	2D	2D
d^2 y d^8	${}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^3P, {}^3F$	3F
d^3 y d^7	${}^2P, {}^2D(2), {}^2F, {}^2G, {}^2H, {}^4P, {}^4F$	4F
d^4 y d^6	${}^1S(2), {}^1D(2), {}^1F, {}^1G(2), {}^1I, {}^3P(2), {}^3D, {}^3F(2), {}^3G, {}^3H, {}^5D$	5D
d^5	${}^2S, {}^2P, {}^2D(3), {}^2F(2), {}^1I, {}^2G(2), {}^3H, {}^2I, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G, {}^6S$	6S

Para simplificar y en lo que sigue, consideraremos únicamente estados tripletes, es decir estados en los que los dos electrones tienen el espín en paralelo y, por tanto, están en orbitales diferentes. En un complejo octaédrico con dos electrones desapareados, existen tres configuraciones posibles:



cuya energía está en el orden $t_{2g}^2 < t_{2g}^1 e_g^1 < e_g^2$. Según la Primera Regla de Selección, la única transición permitida partiendo de la configuración fundamental es la $t_{2g}^1 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^2$, lo que indicaría que únicamente debe observarse una transición en el V–UV cuya energía sería Δ_0 . Sin embargo, veremos que esto no es así debido a que las interacciones electrónicas hacen que algunas de las configuraciones anteriores contengan más de un término de energía. La determinación de estos términos se puede realizar cualitativamente de dos formas que llevan al mismo resultado. Se puede partir de las configuraciones del complejo, en las que ya se ha considerado el efecto del campo Δ_0 , y analizar el efecto sobre su energía de las interacciones electrónicas. Alternativamente, se puede partir de los términos del ion aislado, en los que ya se ha considerado el efecto de las interacciones electrónicas, y analizar el efecto sobre su energía del campo de los ligandos Δ_0 . En lo que sigue utilizaremos este segundo enfoque.

Para ello, intentaremos visualizar por qué en una configuración d^2 pueden existir dos términos *triplete* 3P y 3F de distinta energía. En estos términos *triplete*, los electrones ocupan orbitales diferentes. Ahora bien, los dos electrones pueden estar en orbitales que compartan el mismo plano (por ejemplo, d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$) o en orbitales situados en distintos planos (por ejemplo d_{xy} y d_{xz} , d_{xy} y d_{z^2} o $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}). El primer caso, en el que las repulsiones interelectrónicas son mayores, se corresponde con el término 3P . El segundo caso, con el término fundamental 3F .

Efecto del desdoblamiento del campo sobre los términos del ion aislado. Veamos ahora qué ocurre con la energía de los estados 3P y 3F cuando los cinco orbitales d se desdoblan en los niveles de energía t_{2g} (orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) y e_g (orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}), por efecto del campo Δ_0 . El término 3F del ion se desdobla en el complejo en tres términos, que se etiquetan de acuerdo a sus propiedades de simetría como ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ y ${}^3A_{2g}$, que corresponden cada uno a una de las tres configuraciones posibles t_{2g}^2 , $t_{2g}^1 e_g^1$ y e_g^2 . El orden de energía de estos tres términos es, por tanto, ${}^3T_{1g} < {}^3T_{2g} < {}^3A_{2g}$ (figura 3.7).

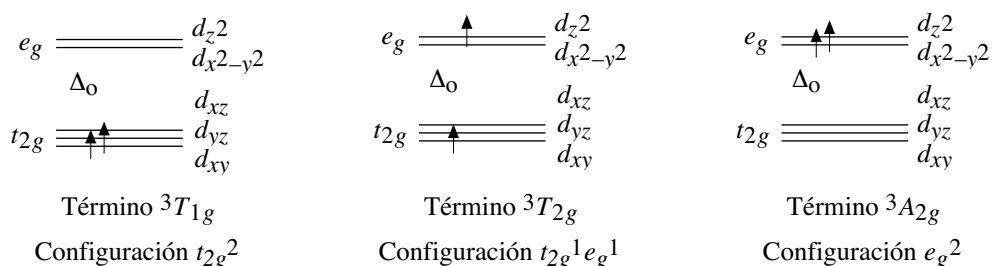


Figura 3.7. Términos del complejo derivados del término 3F del ion, ordenados de menor a mayor energía.

Para el término 3P del ion, las cosas son diferentes ya que sus dos electrones comparten plano, lo que sólo es posible si uno está en un orbital t_{2g} (por ejemplo, el d_{xy}) y el otro en un orbital e_g (p. ej. $d_{x^2-y^2}$). Por ello el término 3P del ion únicamente da lugar a un término del complejo, que se etiqueta como ${}^3T_{1g}$, de acuerdo a sus propiedades de simetría (figura 3.8).

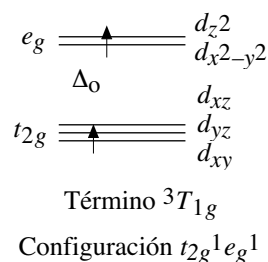


Figura 3.8. Término del complejo derivado del término 3P del ion.

Recuadro 3.3. Deducción del desdoblamiento de un término por efecto del campo de los ligandos mediante teoría de grupos

Cuando un ion forma un complejo, su simetría desciende de la esférica a la correspondiente del complejo. La simetría de un complejo octaédrico, siempre que todos sus sustituyentes sean iguales, es O_h . Para determinar el desdoblamiento de un término en un complejo O_h no hay más que buscar en las *Tablas de descenso de simetría* la equivalencia correspondiente entre el grupo esférico (R_3) y el O_h . En las tablas suministradas no aparece el grupo O_h sino el O , pero para basta añadir la centrosimetría apropiada, en este caso g :

P	T_1	T_{1g}
F	$A_2 + T_1 + T_2$	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$

Recuadro 3.4. Deducción de los términos de la configuración de un complejo por teoría de grupos

Los términos de una configuración se deducen haciendo el producto directo de las simetrías de los orbitales de la configuración. Para ello, pueden utilizarse las *Tablas de Productos de Simetría* suministradas en el Tema 1. Sólo hay que tener en cuenta dos cosas. Primera, las *tablas* no incluyen el subíndice de centrosimetría. Su determinación es sencilla ya que $g \times g = g$, $g \times u = u$, $u \times u = g$. Segunda, cuando multiplicamos la simetría de orbitales degenerados, algunas de las soluciones obtenidas implicarían colocar los electrones en el mismo orbital, lo cual no está permitido si ambos electrones tienen el espín desapareado. En estos casos, la única solución permitida es la marcada con un corchete.

Configuración t_{2g}^2	$t_{2g} \times t_{2g} = A_{1g} + E_g + [T_{1g}] + T_{2g}$	Sólo T_{1g} es válida
Configuración $t_{2g}^1 e_g^1$	$t_{2g} \times e_g = T_{1g} + T_{2g}$	
Configuración e_g^2	$e_g \times e_g = A_{1g} + [A_{2g}] + E_g$	Sólo A_{2g} es válida

Diagramas de correlación. Podemos trazar un diagrama de correlación, partiendo de dos casos extremos. En la izquierda colocamos los términos del ion aislado, que representan los estados de energía del ion sometido a un campo de los ligandos nulo, pero que consideran las interacciones electrónicas. En la derecha colocamos las configuraciones electrónicas en el complejo, que representan los estados de energía del ion sometido a un campo de los ligandos no nulo, pero despreciando las repulsiones electrónicas. Para estudiar el V–UV, nos interesa considerar los casos en los que ni el campo de los ligandos ni las interacciones electrónicas son nulas, que podemos considerar como casos intermedios de los dos extremos considerados (figura 3.9).

Lo importante de esto es que, si registramos el espectro V–UV de un ion d^2 , la excitación de un electrón de la configuración fundamental t_{2g}^2 da lugar no a una, sino a dos bandas, pues tenemos dos transiciones de energía diferente dependiendo de si la configuración excitada $t_{2g}^1 e_g^1$ se obtiene en su término ${}^3T_{2g}$ o ${}^3T_{1g}$.

Complejos d^9 octaédricos. Para un complejo d^9 octaédrico tenemos dos configuraciones electrónicas: $t_{2g}^6 e_g^3$ (fundamental) y $t_{2g}^5 e_g^4$ (excitada, figura 3.10). La simetría de una configuración dada es igual a la de su complementaria (!una figura y su molde tienen la misma simetría!). Esto significa que la configuración $t_{2g}^6 e_g^3$ es equivalente, desde el punto de vista de simetría a la e_g^1 , por lo que también contiene un único término 2E_g . En el mismo sentido, la configuración $t_{2g}^5 e_g^4$ contiene un término de simetría ${}^2T_{2g}$, tal como la configuración t_{2g}^1 . La única diferencia estriba en que los términos de una

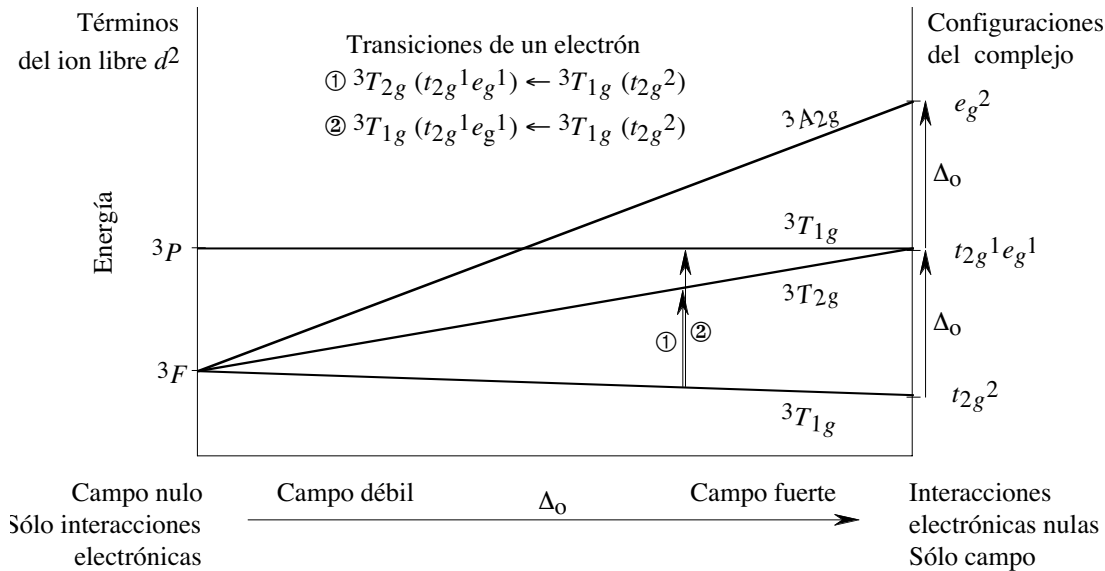


Figura 3.9. Diagrama de correlación de términos de energía para un complejo d^2 octaédrico.

COMPLEJO OCTAÉDRICO d^9

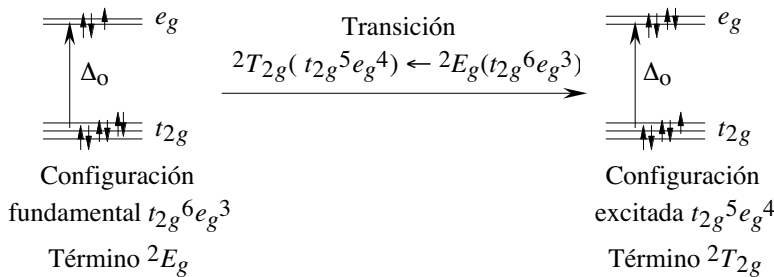


Figura 3.10. Configuraciones fundamental y excitada de un complejo d^9 octaédrico, y única transición posible.

Ejercicio 3.1. Completa la siguiente tabla:

	Configuración d^1	Configuración d^9
Complejo tetraédrico	$2T_2 \leftarrow 2E$	
Complejo octaédrico	$2E_g \leftarrow 2T_{2g}$	$2T_{2g} \leftarrow 2E_g$

Solución. $2E \leftarrow 2T_2$. Obsérvese que, en cuanto a las transiciones posibles, $d^1(\text{octaédrico}) \equiv d^9(\text{tetraédrico})$ y $d^1(\text{tetraédrico}) \equiv d^9(\text{octaédrico})$. Esta observación se puede extrapolar al resto de configuraciones:

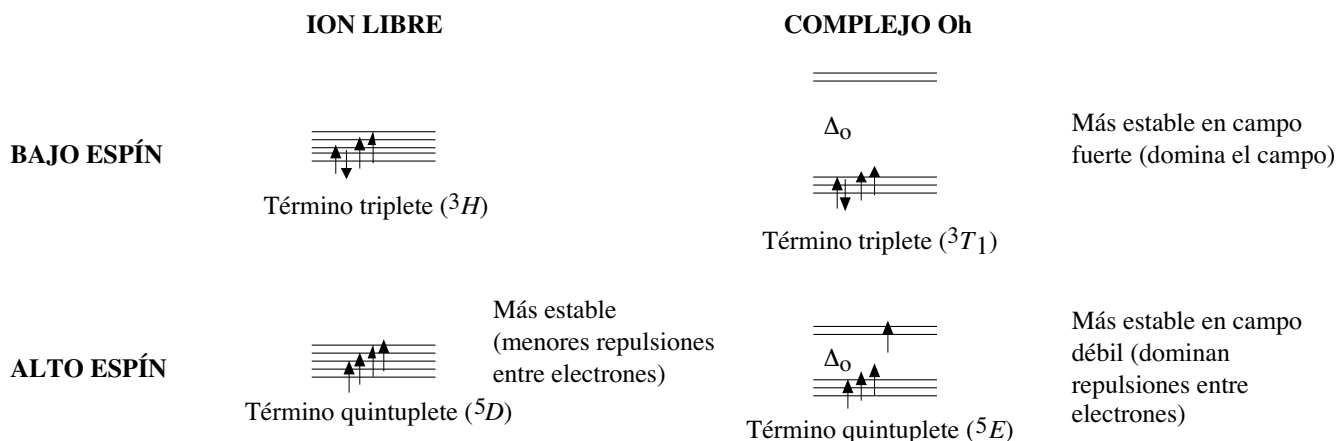
Configuraciones con los mismos tipos de transiciones		
$d^1(\text{octaédrico}) \equiv d^9(\text{tetraédrico})$	\leftarrow invertidas en energía \rightarrow	$d^9(\text{octaédrico}) \equiv d^1(\text{tetraédrico})$
$d^2(\text{octaédrico}) \equiv d^8(\text{tetraédrico})$	\leftarrow invertidas en energía \rightarrow	$d^8(\text{octaédrico}) \equiv d^2(\text{tetraédrico})$
$d^3(\text{octaédrico}) \equiv d^7(\text{tetraédrico})$	\leftarrow invertidas en energía \rightarrow	$d^7(\text{octaédrico}) \equiv d^3(\text{tetraédrico})$
$d^4(\text{octaédrico}) \equiv d^6(\text{tetraédrico})$	\leftarrow invertidas en energía \rightarrow	$d^6(\text{octaédrico}) \equiv d^4(\text{tetraédrico})$
$d^5(\text{octaédrico}) \equiv d^5(\text{tetraédrico})$		

configuración d^9 están invertidos en energía respecto de los términos de una configuración d^1 .

Diagramas de Tanabe–Sugano. Se pueden obtener diagramas cualitativos como los anteriores para cada una de las configuraciones electrónicas d^n . Estos diagramas permiten predecir el número de bandas esperadas para un complejo en función del número de electrones d . Sin embargo, si además deseamos relacionar cuantitativamente Δ_o con la energía de las bandas, debemos utilizar unos diagramas cuantitativos como los *diagramas de Tanabe–Sugano*. La diferencia exacta de energía entre dos estados no depende sólo de Δ_o sino también de la intensidad de las repulsiones electrónicas. La intensidad de estas repulsiones se expresa habitualmente en función de los *parámetros de Racah B y C*, que toman valores tanto más altos cuanto mayores son las repulsiones entre electrones y las interacciones entre espines. Para evitar tener que escribir un diagrama de Tanabe–Sugano para cada posible valor de B y C ,

- se considera que $C \approx 4B$, lo cual es un valor medio generalmente aceptable.
- se elimina la dependencia del diagrama de B trazando E/B frente a Δ_o/B , en lugar de E frente a Δ_o .

Otra característica de los diagramas de Tanabe–Sugano es que se le asigna arbitrariamente una energía igual a cero al término fundamental (hay que recordar que lo que nos interesa de los diagramas no son las energías absolutas, sino las diferencias de energía relacionadas con las transiciones). A consecuencia de ello, cuando el término fundamental cambia, caso de configuraciones como la d^4 en las que a bajo campo es más estable la configuración de alto espín y a alto campo la de bajo espín, se produce una “deformación” en el diagrama.



3.4 Serie espectroquímica

Tal como hemos señalado, la espectroscopía visible-ultravioleta (V-UV) permite obtener los valores de la energía del desdoblamiento del campo de los ligandos Δ_o . A partir de estos valores experimentales, se pueden observar algunas regularidades en los cambios de Δ_o con el metal o los ligandos.

Por ejemplo, se pueden obtener los valores de Δ_o para una serie de complejos de un ion metálico dado con diferentes ligandos. De acuerdo a estos valores, se pueden ordenar los ligandos según la intensidad de campo que generen para el ion metálico considerado. Si se compara la ordenación obtenida para distintos ligandos, se observará que es casi la misma para cualquier ion metálico. Hay ligandos que generan campos fuertes (valores elevados de desdoblamiento Δ_o) para cualquier complejo y los hay que generan campos débiles. Estos resultados han permitido establecer una *serie espectroquímica* (tabla 3.5), que es una ordenación de ligandos de acuerdo al desdoblamiento Δ_o que producen.

Tabla 3.5. Serie espectroquímica

Ligandos de campo fuerte			Ligandos de campo débil										
CO	CN ⁻	PPh ₃	NO ₂ ⁻	bipy	en	NH ₃	H ₂ O	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SCN ⁻	Br ⁻	I ⁻

El orden general es ácidos $\pi >$ sin efecto $\pi >$ bases π débiles $>$ bases π , lo que se puede justificar perfectamente por la teoría de orbitales moleculares.

Bibliografía complementaria

B. N. Figgis “Introduction to ligand fields”, Interscience Publishers, 1966, 351 páginas.

Seminarios

espectros electrónicos de los complejos de metales d

- 3.1 Escribe la configuración d y usa los diagramas de Tanabe–Sugano para identificar el término fundamental de un complejo (a) de bajo espín $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (b) $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, (c) de alto espín $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.
- 3.2 Usando los diagramas de Tanabe–Sugano, señala el número de bandas de absorción $d-d$ que se espera que presenten los siguientes complejos:

- a) $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (alto espín), c) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (alto espín).
- 3.3 Estima Δ_0 para $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{4+}$ (absorción a 18300 cm^{-1}).
- 3.4 El complejo $[\text{CoL}_6]^{3+}$ presenta en disolución acuosa dos bandas de intensidad similar en su espectro visible-ultravioleta.
- a) Señala si se trata de un complejo de alto o bajo espín.
b) Asigna a transiciones las bandas observadas.
c) Teniendo en cuenta que la banda de menor energía aparece a 18000 cm^{-1} y que B vale 600 cm^{-1} , determina el valor de Δ_0 y la posición de la segunda banda.
- 3.5 Si un complejo de Fe(II) tiene una susceptibilidad paramagnética elevada, ¿cuál es su término fundamental de acuerdo al diagrama de Tanabe-Sugano? ¿Qué términos participan en la transición electrónica permitida por espín de menor energía?
- 3.6 El espectro de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ tiene una banda muy débil en el rojo (15300 cm^{-1}) y dos bandas de intensidad moderada que aparecen a 21500 (la de menor energía) y $x \text{ cm}^{-1}$ en el V-UV cercano.
- a) Asigna a transiciones las bandas observadas.
b) Teniendo en cuenta que B vale 615 cm^{-1} , determina el valor de Δ_0 y de x .
- 3.7 Explica por qué $[\text{FeF}_6]^{3-}$ no es coloreado mientras que $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es coloreado y exhibe una única banda en el visible.
- 3.8 Usando los diagramas de Tanabe-Sugano, estima Δ_0 y B para (a) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (absorciones a 8500 , 15400 y 26000 cm^{-1}); (b) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (absorciones a 10750 , 17500 y 28200 cm^{-1}); (c) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ (ox = oxalato) (absorciones a 17400 y 23600 cm^{-1}); (d) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (absorciones a 17000 y 25500 cm^{-1}); (e) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (absorciones a 26455 , 32258 y 37879 cm^{-1}).
- 3.9 El parámetro de Racah B es 460 cm^{-1} en $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ y 615 cm^{-1} en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Considera la naturaleza del enlace con los dos ligandos y explica la diferencia en el efecto nefelauxético.
- 3.10 El vidrio ordinario parece casi incoloro cuando se mira a través de la superficie pero verde cuando se mira de un extremo (cuando la luz que lo atraviesa recorre un camino mayor a lo largo del vidrio). El color está asociado con la presencia de Fe^{3+} en la matriz del silicato. Describe la transición.
- 3.11 El ion $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ es violeta pálido, mientras que CrO_4^{2-} es amarillo intenso. Caracteriza el origen de las transiciones y explica las intensidades relativas.
- 3.12 El gel de sílice autoindicador pasa de azul oscuro a rosa pálido cuando se humedece. Dicho gel contiene iones de Co(II) en un entorno tetraédrico que pasa a octaédrico por coordinación de moléculas de agua. Explica los cambios de color.

Soluciones a los seminarios

- 3.1 a) d^6 , t_{2g}^6 , $^1A_{1g}$; b) d^1 , t_{2g}^1 , $^2T_{2g}$; c) d^5 , $t_{2g}^3 e_g^2$, $^6A_{1g}$.
- 3.2 a) d^1 , sólo 1 banda $^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$; b) d^4 alto espín, la única transición permitida por espín es $^5T_{2g} \leftarrow ^5E_g$; c) d^6 alto espín, la única transición permitida por espín es $^5E_g \leftarrow ^5T_{2g}$.
- 3.3 Como es un d^1 , $\Delta_0 = 18300 \text{ cm}^{-1}$ (219 kJ/mol).
- 3.4 a) Es de bajo espín; b) $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$ y $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$; c) $\Delta_0 = 19800 \text{ cm}^{-1}$, $E_2 = 26400 \text{ cm}^{-1}$
- 3.5 Un complejo d^6 octaédrico de Fe(II) puede ser de alto espín ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) o de bajo espín (t_{2g}^6 , $S = 0$). Si el complejo tiene una alta susceptibilidad magnética tiene que ser de alto espín. El término fundamental para el caso de alto espín es $^5T_{2g}$. El único otro término del mismo espín es 5E_g , por lo que la única transición permitida por espín es $^5E_g \leftarrow ^5T_{2g}$.
- 3.6 a) Es un complejo d^6 . Las dos bandas de intensidad moderada tienen que estar permitidas por espín, mientras que la muy débil tiene que estar prohibida por espín. Si es de alto espín, la única transición permitida por espín es $^5E_g \leftarrow ^5T_{2g}$. Si es de bajo espín, hay varias transiciones permitidas por espín: $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$, $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$, $^1E_g \leftarrow ^1A_{1g}$. La presencia de 2 bandas de intensidad moderada sugiere que es de bajo espín. Las primeras dos transiciones citadas anteriormente corresponden a estas dos bandas. La banda débil corresponde a la transición prohibida por espín $^3T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$. b) $\Delta_0 = 23400 \text{ cm}^{-1}$, $E_2 = 30000 \text{ cm}^{-1}$.
- 3.7 El complejo d^5 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ debe de ser de alto espín: el término fundamental es $^6A_{1g}$ y como no hay otros términos de la misma

multiplicidad de espín, no hay transiciones permitidas por espín, por lo que el complejo tiene que ser incoloro. El complejo d^6 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es también de alto espín, pero en este caso hay una transición permitida por espín: ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$, lo que hace que el complejo sea coloreado y tenga una sola banda en su espectro visible.

- 3.8 a) Complejo d^8 octaédrico; transiciones permitidas por espín ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$; $\Delta_0/B \approx 8$, $\Delta_0 = 8500 \text{ cm}^{-1}$, $B \approx 1060 \text{ cm}^{-1}$; b) Complejo d^8 octaédrico; transiciones permitidas por espín ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$; $\Delta_0/B \approx 13$, $\Delta_0 = 11000 \text{ cm}^{-1}$, $B \approx 850 \text{ cm}^{-1}$; c) Complejo d^3 octaédrico; transiciones permitidas por espín ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$; $\Delta_0/B \approx 30,5$, $\Delta_0 = 18000 \text{ cm}^{-1}$, $B \approx 600 \text{ cm}^{-1}$; d) Complejo d^2 octaédrico; transiciones permitidas por espín ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g}$; $\Delta_0/B \approx 27$, $\Delta_0 = 18000 \text{ cm}^{-1}$, $B \approx 680 \text{ cm}^{-1}$.
- 3.9 Los orbitales d del metal tienen que estar más extendidos en el complejo de cianuro que en el de amoníaco (el cianuro es aceptor π , lo que hace que los orbitales t_{2g} se deslocalicen en el ligando).
- 3.10 Los iones Fe^{3+} son d^5 . La transición que colorea ligeramente el vidrio es muy débil por lo que debe de estar prohibida por espín. En bajo espín, existen varias transiciones permitidas por espín, por lo que debe de tratarse de una situación de alto espín, que no tiene transiciones permitidas por espín.
- 3.11 El color violeta pálido del complejo con agua es debido a transiciones $d-d$ permitidas por espín, pero prohibidas por Laporte, lo que justifica la moderada coloración. El CrO_4^{2-} es un d^0 , por lo que no son posibles transiciones $d-d$. Por ello, el color intenso tiene que deberse a bandas de transferencia de carga del ligando al metal.
- 3.12 La transformación supone un cambio drástico pues el entorno del cobalto(II) pasa de tetraédrico (y alto espín) a octaédrico (y bajo espín). El desdoblamiento del campo producido por 4 ligandos en un entorno tetraédrico (Δ_t) es mucho menor que el producido por los 6 ligandos de una geometría octaédrica (Δ_0). Esto explica no solo el cambio de alto a bajo espín, sino también la variación importante observada en la energía de las transiciones y puesta de manifiesto por el cambio de color. La atenuación del color podría estar asociada al efecto producido por la regla de selección de Laporte, ya que se pasa de un entorno no centrosimétrico a otro centrosimétrico.