

Tema 6: Espectroscopia electrónica

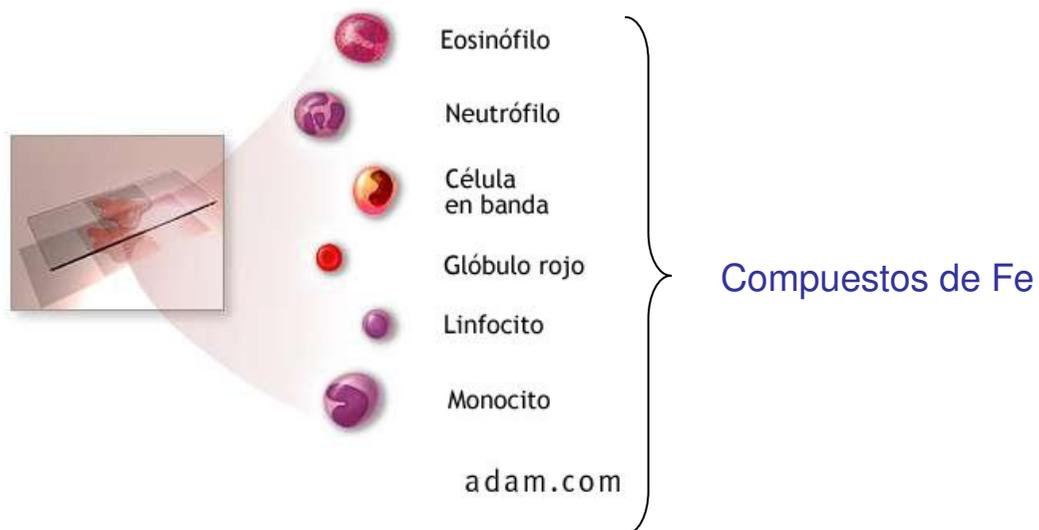
1.- Introducción

- El color es uno de los aspectos más llamativos de los compuestos de coordinación.
- Desde antiguo se conocen compuestos de coordinación que se usan como colorantes:

Azul de prusia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; obtenido por Diesbach (Berlín, pcpios del XVIII)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, naranja; obtenido por Tassaert (1798)

- Coloración de compuestos biológicos



Tema 6: Espectroscopia electrónica

1.- Introducción

-El color de muchas piedras preciosas se debe a metales.



Esmeralda:
Cr(III) en $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$



Amatista:
Fe(II), Fe(III) y Ti(IV) en
 Al_2O_3

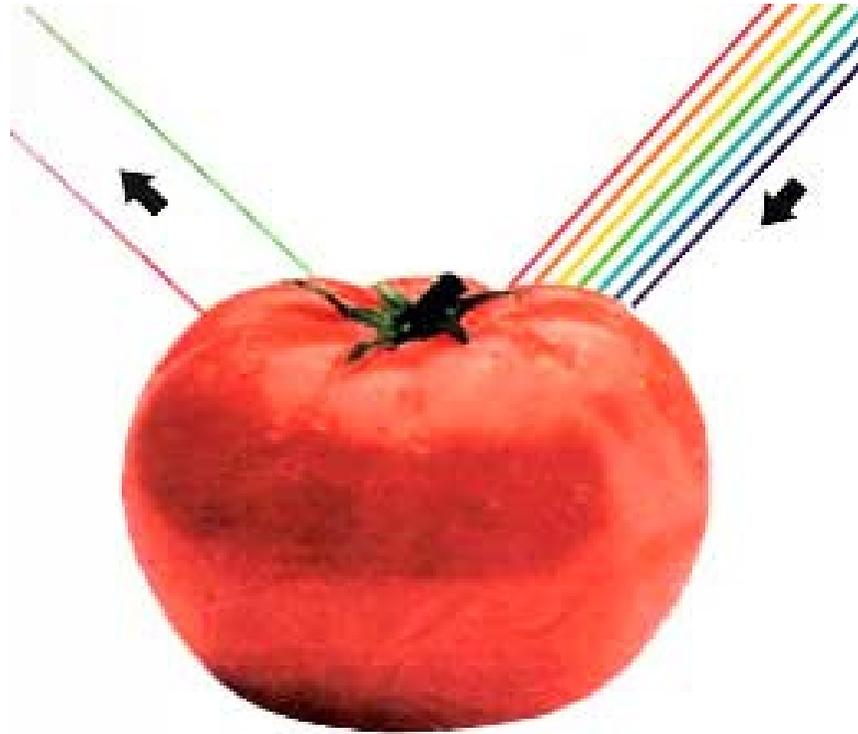


Rubi:
Cr(III) en Al_2O_3

Tema 6: Espectroscopia electrónica

1.- Introducción

-El color de los compuestos es el complementario al absorbido.



Un tomate es rojo porque absorbe verde y azul, reflejando sólo el rojo

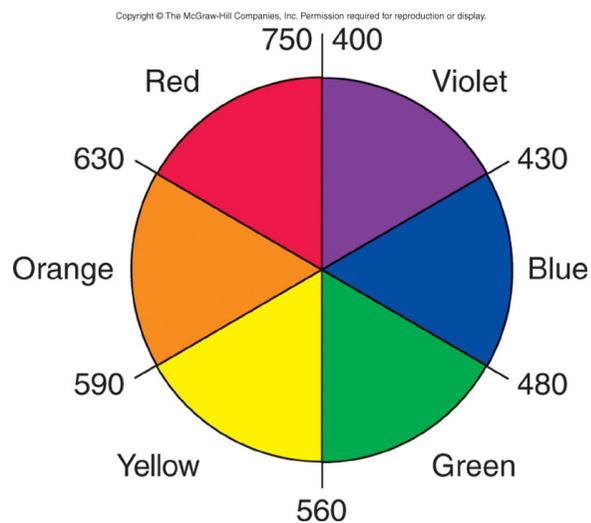
Tema 6: Espectroscopia electrónica

1.- Introducción

-El color de los compuestos es el complementario al absorbido.

Table 23.11 Relation Between Absorbed and Observed Colors

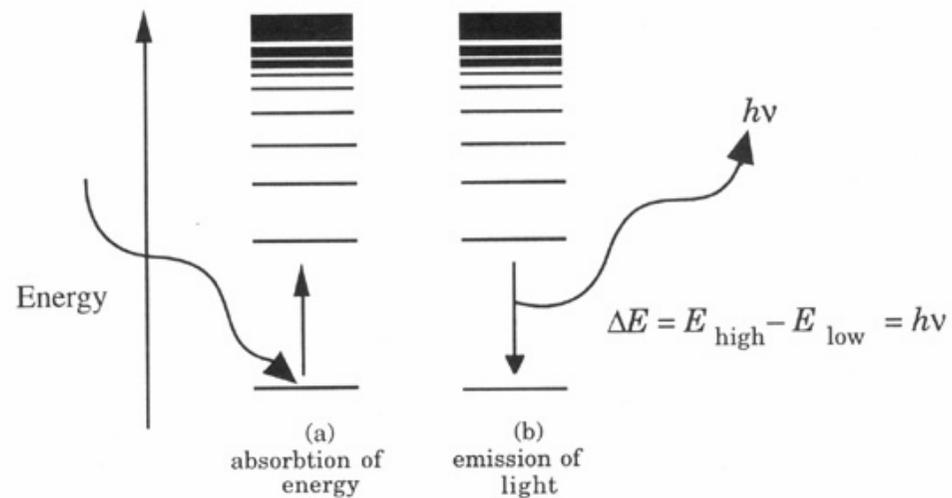
Absorbed Color	λ (nm)	Observed Color	λ (nm)
Violet	400	Green-yellow	560
Blue	450	Yellow	600
Blue-green	490	Red	620
Yellow-green	570	Violet	410
Yellow	580	Dark blue	430
Orange	600	Blue	450
Red	650	Green	520



Tema 6: Espectroscopia electrónica

1.- Introducción

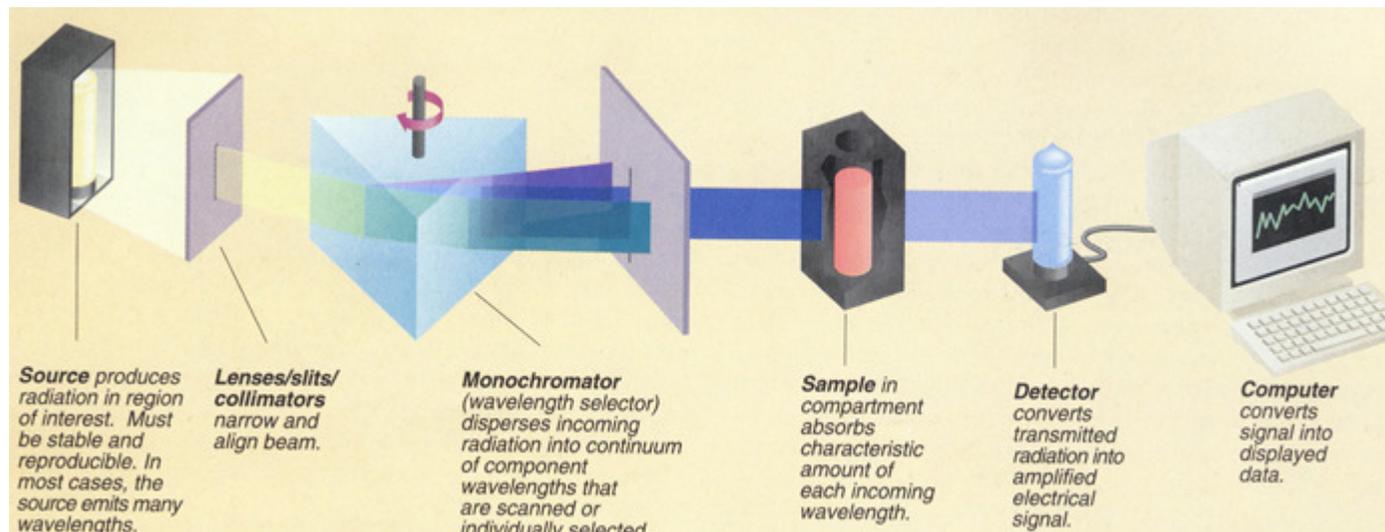
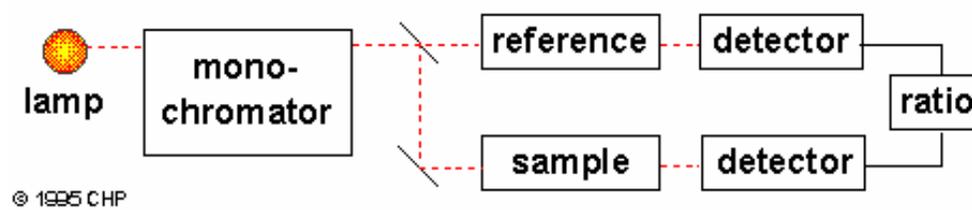
-La espectroscopía UV-vis, es una técnica de excitación que mide absorción de frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles cuánticos.



Tema 6: Espectroscopia electrónica

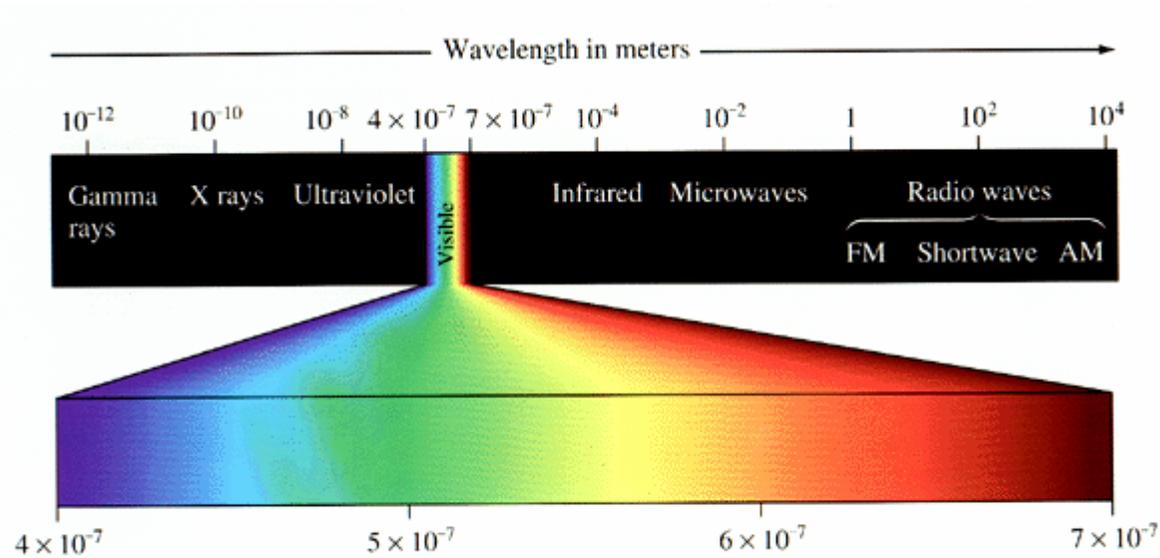
1.- Introducción

-La espectroscopía UV-vis, es una técnica de excitación que mide absorción de frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles cuánticos.

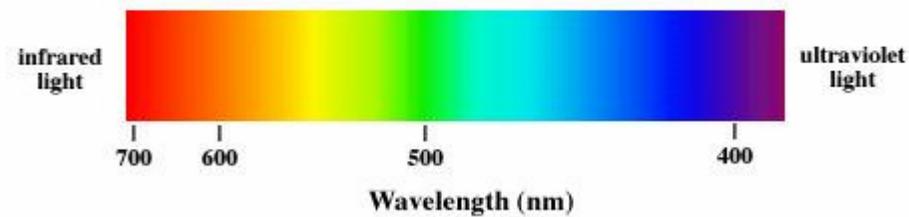


Tema 6: Espectroscopia electrónica

1.- Introducción



The Visible Spectrum



© 1995 CHP

Tema 6: Espectroscopia electrónica

1.- Introducción

-Sistemas típicos que dan transiciones UV.vis.:



- Sistemas con enlaces π .** Típicamente en sistemas orgánicos, con enlaces π , sistemas aromáticos, etc.
- Complejos de metales de transición.** Los orbitales d suelen estar incompletos, por lo que se suelen observar transiciones entre ellos.

Tema 6: Espectroscopia electrónica

2.- Espectros electrónicos de complejos de metales de transición

-Los diferentes tipos de transiciones quedan esquematizados en la figura adjunta:

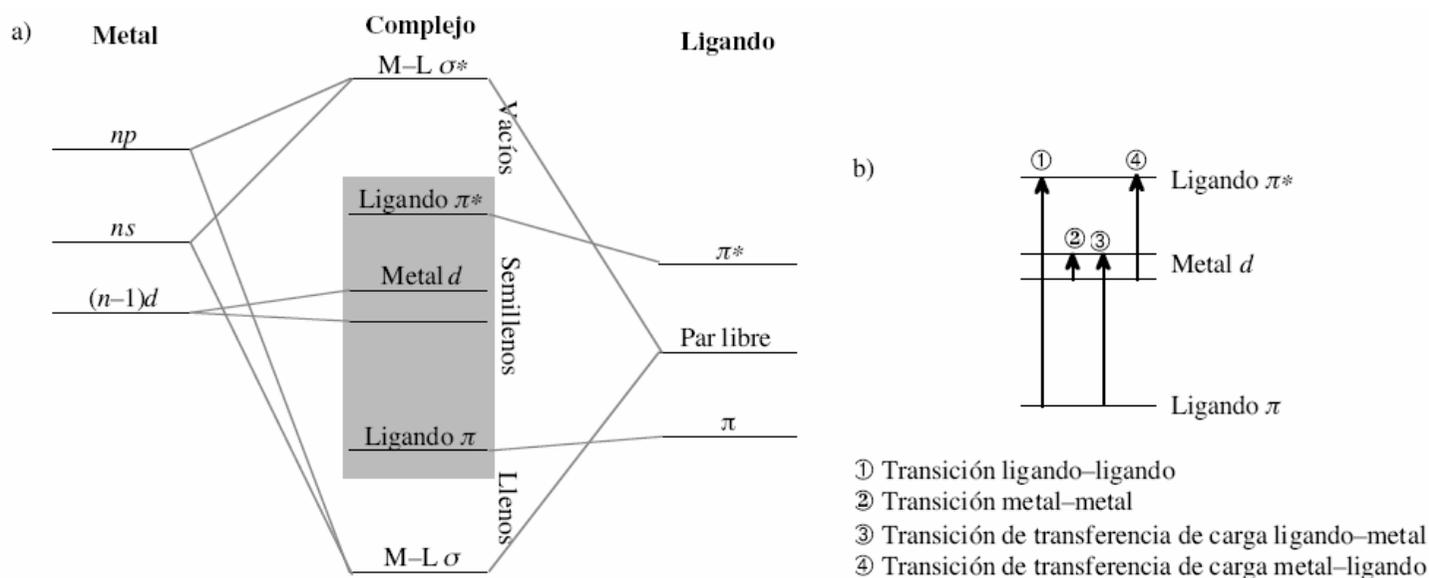


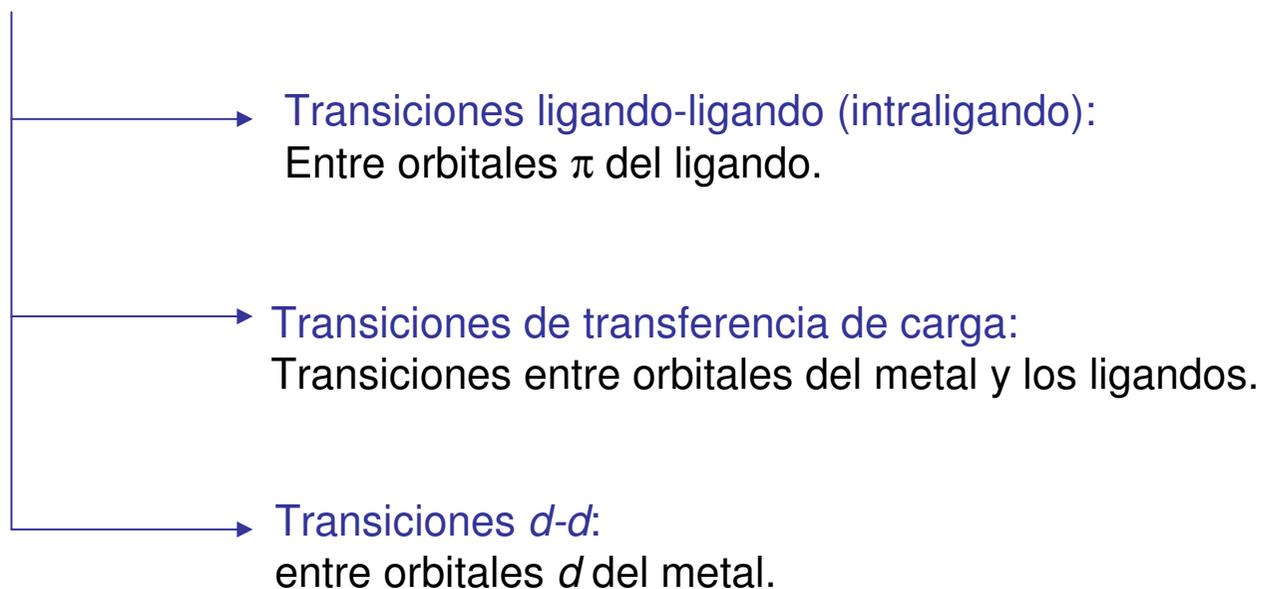
Figura 3.3. (a) Diagrama de Orbitales Moleculares típico de un complejo de metal de transición. Recuadrada está la zona en la que la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos entra habitualmente dentro del V-UV.

(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.

Tema 6: Espectroscopia electrónica

2.- Espectros electrónicos de complejos de metales de transición

-Los diferentes tipos de transiciones quedan esquematizados en la figura adjunta:



Tema 6: Espectroscopia electrónica

2.- Espectros electrónicos de complejos de metales de transición

-Los diferentes tipos de transiciones quedan esquematizados en la figura adjunta:

→ Transiciones ligando-ligando (intraligando):
Entre orbitales π del ligando.

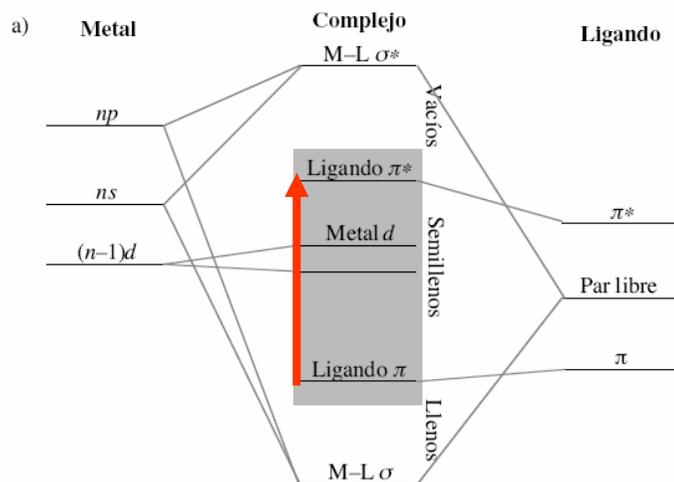


Tabla 3.1. Bandas ligando-ligando de menor energía para algunos ligandos

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

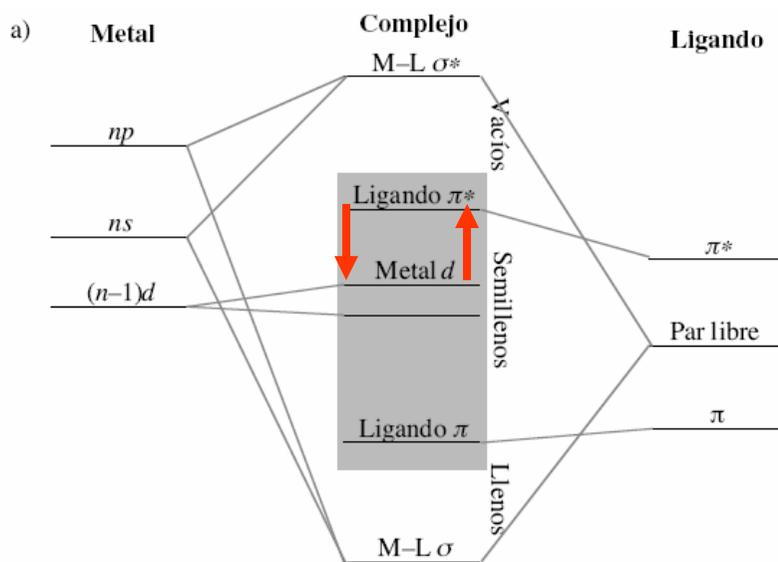
Fuente: Ernesto de Jesús. <http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm>

Tema 6: Espectroscopia electrónica

2.- Espectros electrónicos de complejos de metales de transición

-Los diferentes tipos de transiciones quedan esquematizados en la figura adjunta:

→ Transiciones de transferencia de carga:



-Ligando metal (reductivas) TCLM

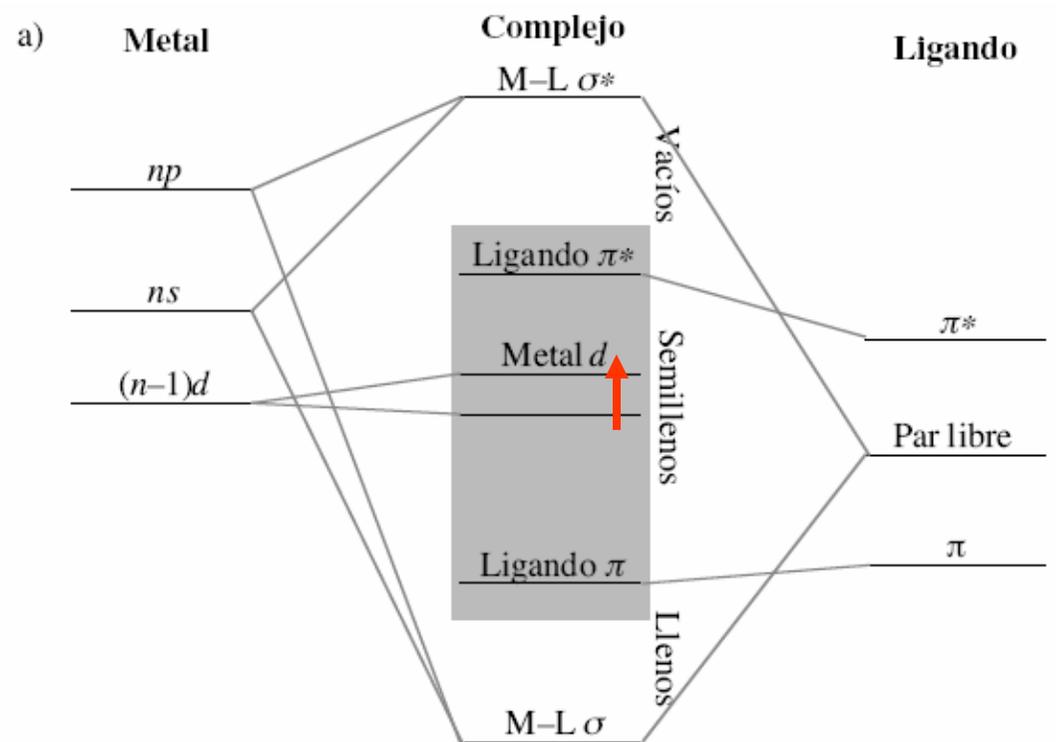
-Metal-ligando (oxidativas): TCML

Tema 6: Espectroscopia electrónica

2.- Espectros electrónicos de complejos de metales de transición

-Los diferentes tipos de transiciones quedan esquematizados en la figura adjunta:

→ Transiciones $d-d$:

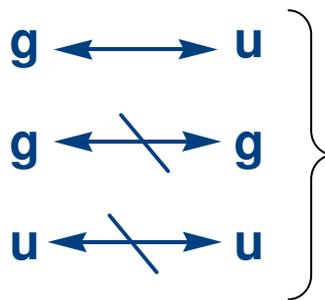


Tema 6: Espectroscopia electrónica

2.- Espectros electrónicos de complejos de metales de transición

-**Transiciones permitidas:** Reglas de selección:

- 1) *Primera regla. Las transiciones son monoeléctricas.* Esto quiere decir que cada transición implicará únicamente a un electrón
- 2) *Segunda regla. Regla de selección de espín.* No se pueden modificar las orientaciones relativas de espín de un complejo. En otras palabras, las transiciones permitidas entre estados implican que no haya variación de espín ($\Delta S = 0$).
- 3) *Tercera regla. Regla de selección de Laporte.* En una molécula o ion centrosimétrico las únicas transiciones permitidas son aquéllas que implican un cambio de paridad:



Prohíbe transiciones p-p, d-d en complejos centrosimétricos



Los complejos O_h tienen colores más ténues que los T_d

Tema 6: Espectroscopia electrónica

2.- Espectros electrónicos de complejos de metales de transición

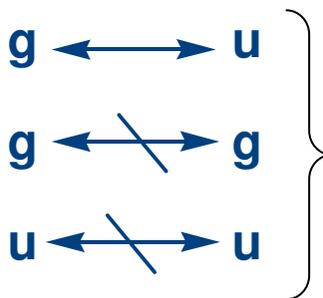
-**Transiciones permitidas:** Reglas de selección:

Tabla 3.3. Intensidades típicas de las bandas V-UV

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

Fuente: Ernesto de Jesús. <http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm>

3) *Tercera regla. Regla de selección de Laporte.* En una molécula o ion centrosimétrico las únicas transiciones permitidas son aquéllas que implican un cambio de paridad:



Prohíbe transiciones p-p, d-d en complejos centrosimétricos

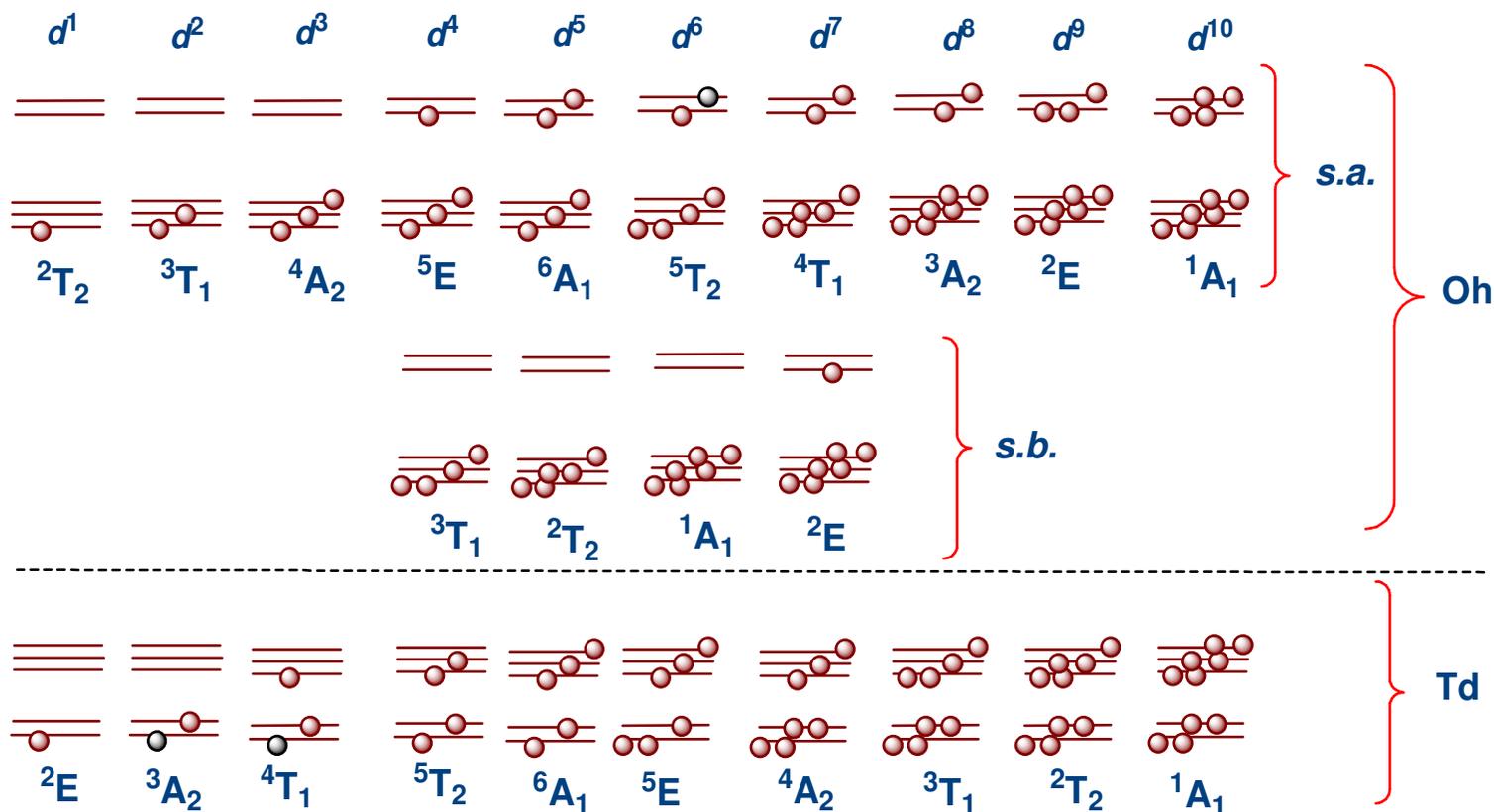


Los complejos O_h tienen colores más ténues que los T_d

Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

-Configuraciones y estados fundamentales de iones en geometrías O_h y T_d :

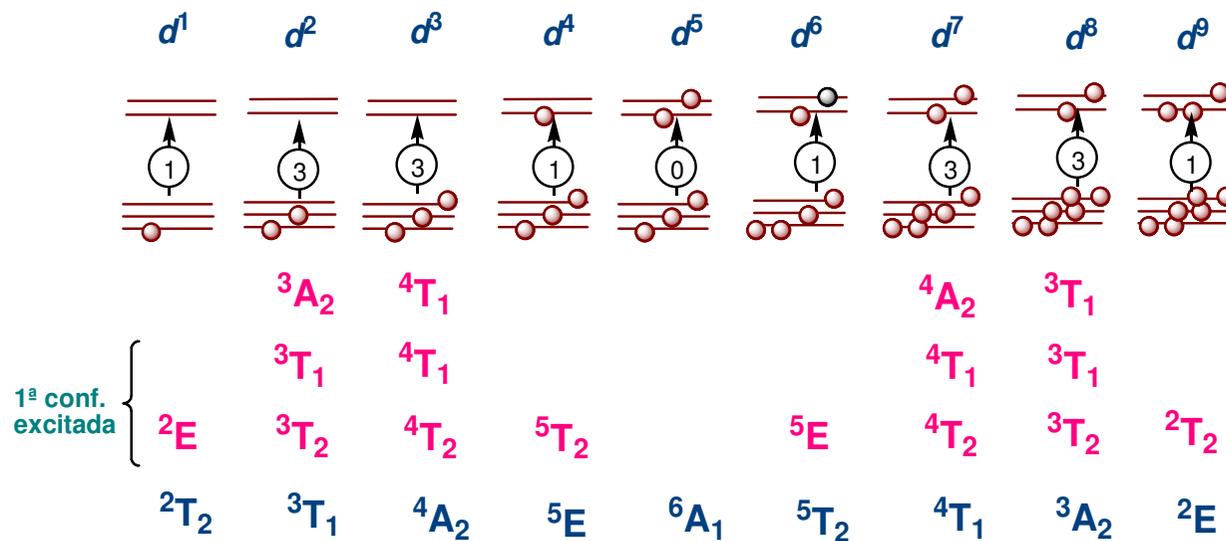


La secuencia de símbolos de términos de T_d es justamente la inversa que los O_h (s.a.)

Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

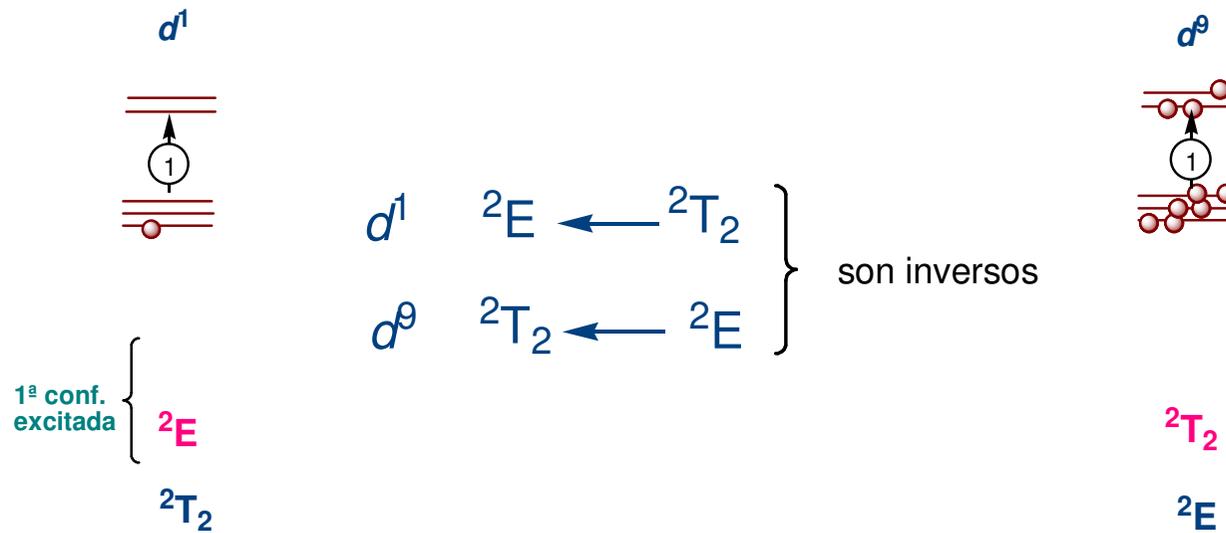
-Transiciones permitidas por regla de espín, O_h (s.a.):



Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

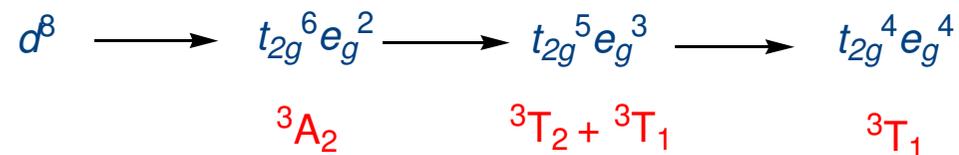
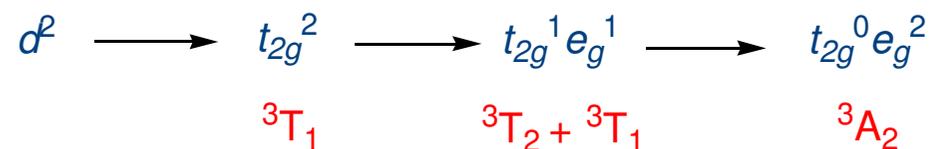
-Transiciones permitidas por regla de espín, O_h (s.a.):



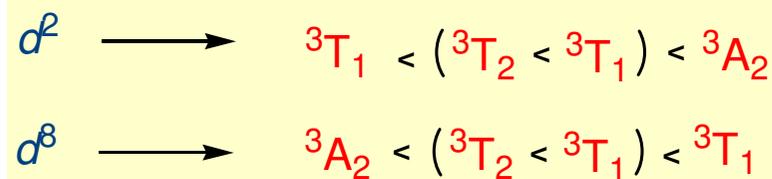
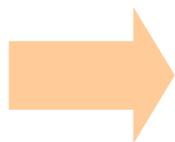
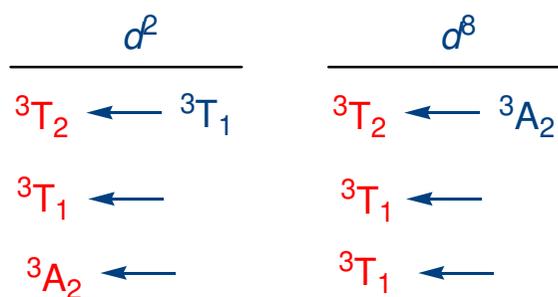
Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

-Configuraciones d^2 y d^8 :



-Transiciones electrónicas:



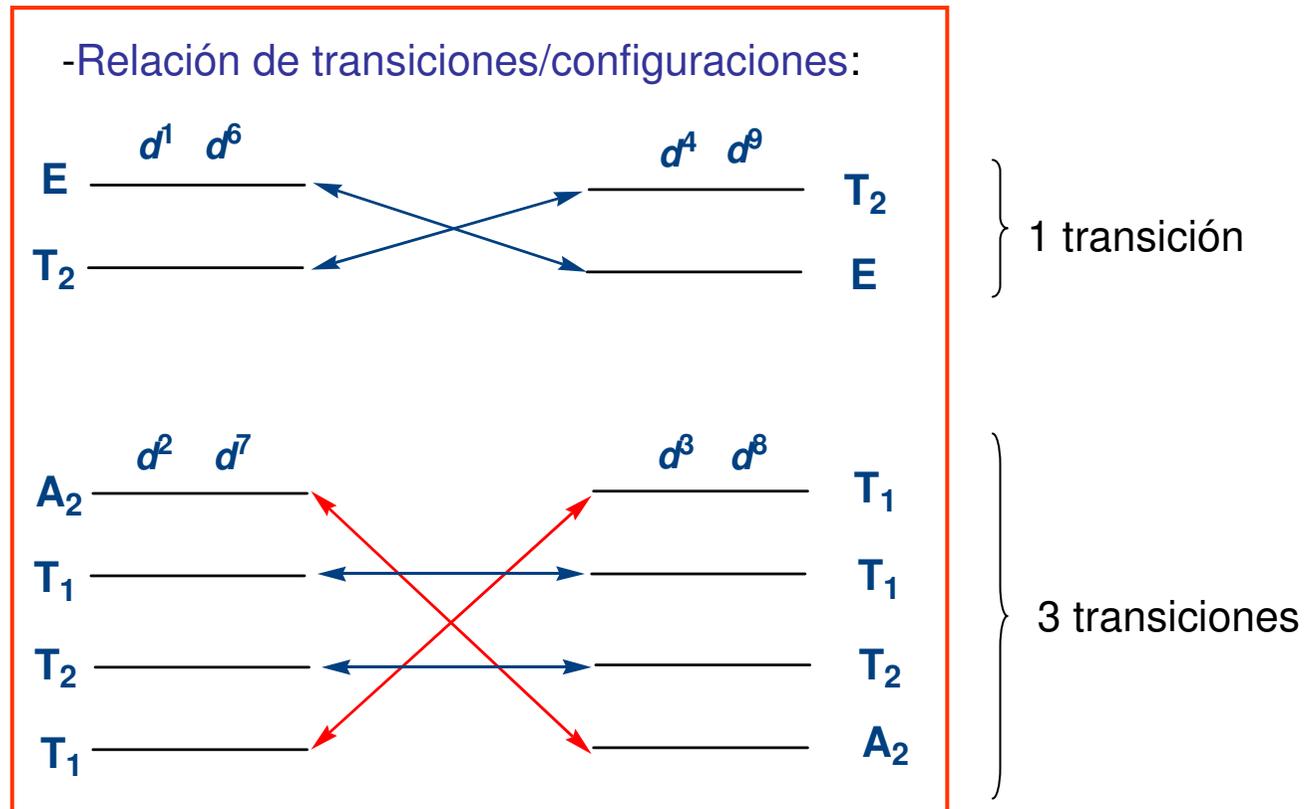
Se cumple la relación inversa

Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

-La misma relación se puede realizar para las configuraciones d^6 y d^7

-La configuración d^5 (s.a.) sólo dará transiciones prohibidas por la regla de spin.



Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

-En algunos casos se puede observar que donde se había predecido una banda aparecen bandas de estrecha proximidad.

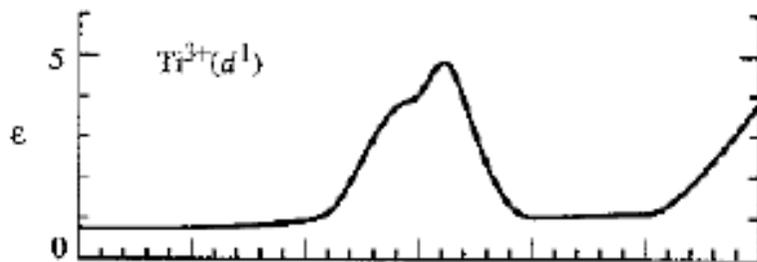
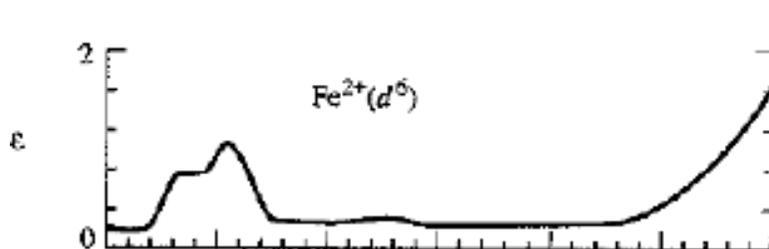
→ -Acoplamiento Spin-órbita: en términos con $L \neq 0$ (T). El acoplamiento S-O es bajo en metales de la 1ª serie. Los metales de la 2ª y 3ª series sí que dan acoplamientos detectables por UV-Vis.

→ -Efecto Jahn Teller: En términos fundamental o excitado degenerados. Produce una distorsión tetragonal que provoca desdoblamiento de términos.

Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

-En algunos casos se puede observar que donde se había predicho una banda aparecen bandas de estrecha proximidad.

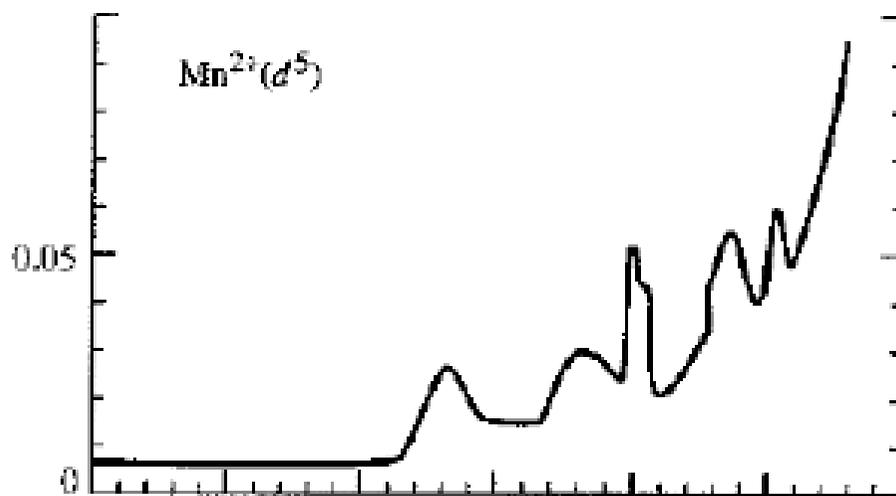


Desdoblamiento por efecto Jahn-Teller

Tema 6: Espectroscopia electrónica

3.- Estados electrónicos fundamentales y excitados

-Los compuestos de configuración d^5 (s.a.) tendrán colores débiles:

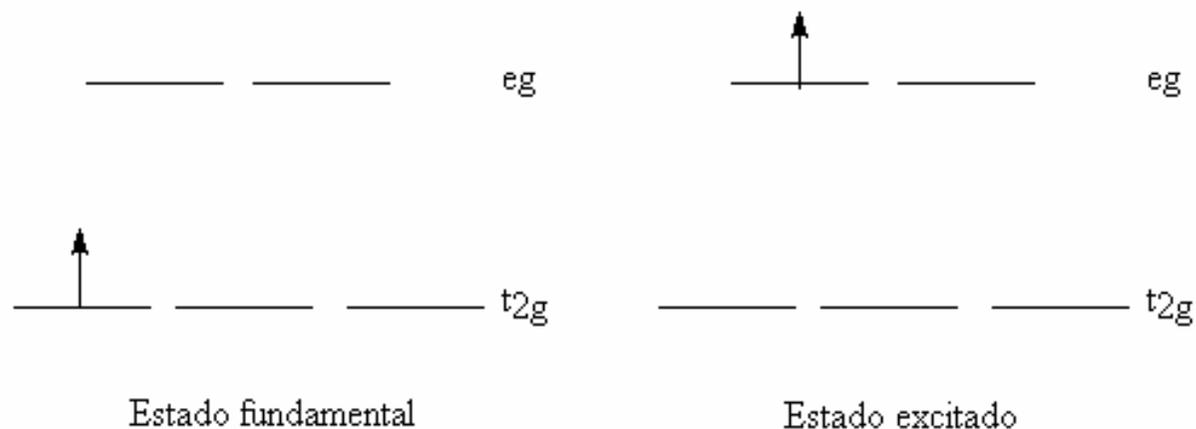


Química Inorgánica. Purcell & Kotz. Ed. Reverté (1979) Barcelona

Tema 6: Espectroscopia electrónica

Interpretación de espectros: Métodos utilizados

-Configuración d^1 : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



-La situación es similar para las configuraciones d^4 , d^6 y d^9 (1 sola transición = Δ_0)

Tema 6: Espectroscopia electrónica

Interpretación de espectros: Métodos utilizados

-Configuración d^2 : $[V(H_2O)_6]^{3+}$:

-La energía de los términos electrónicos depende de Δ_0 y B: $\Delta E = f(\Delta_0, B)$

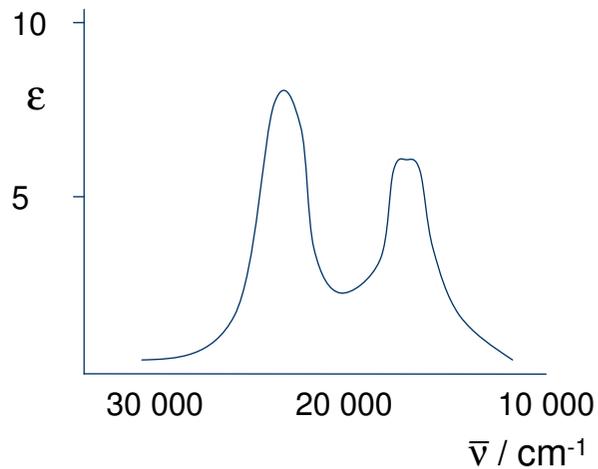
-Para un d^2 :

Término	Energía
${}^3T_{1g}(F)$	$\longrightarrow \frac{1}{2}[15B - (3/5)\Delta - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}]$
${}^3T_{2g}(F)$	$\longrightarrow (1/5)\Delta$
${}^3T_{1g}(P)$	$\longrightarrow \frac{1}{2}[15B - (3/5)\Delta + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}]$
${}^3A_{2g}(F)$	$\longrightarrow (6/5)\Delta$

Tema 6: Espectroscopia electrónica

Interpretación de espectros: Métodos utilizados

-Configuración d²: [V(H₂O)₆]³⁺:



$$\tilde{\nu}_1 = 17.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 25.200 \text{ cm}^{-1}$$

Transición	Energía
${}^3T_{2g}(F) \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$	$1/2[\Delta - 15B - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] = \nu_1$
${}^3T_{1g}(P) \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$	$(225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2} = \nu_2$

└─┬─┘
 └─┬─┘ Tenemos 2 ecuaciones con 2 incógnitas

Tema 6: Espectroscopia electrónica

Interpretación de espectros: Métodos utilizados

-Configuración d²: [V(H₂O)₆]³⁺:

$$\frac{E(^3T_{2g}(F) \leftarrow ^3T_{1g}(F))}{B} = \frac{1}{2}[\Delta/B - 15 - (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2}]$$

$$\frac{E(^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}(F))}{B} = \frac{(225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2}}{B}$$



Dividiendo por B

Transición	Energía
$^3T_{2g}(F) \leftarrow ^3T_{1g}(F)$	$\frac{1}{2}[\Delta - 15B - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] = \nu_1$
$^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}(F)$	$(225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2} = \nu_2$

↳ Tenemos 2 ecuaciones con 2 incógnitas

Tema 6: Espectroscopia electrónica

Interpretación de espectros: Métodos utilizados

-Configuración d^2 : $[V(H_2O)_6]^{3+}$:

$$\frac{E(^3T_{2g}(F) \leftarrow ^3T_{1g}(F))}{B} = \frac{1}{2}[\Delta/B - 15 - (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2}]$$

$$\frac{E(^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}(F))}{B} = (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2}$$

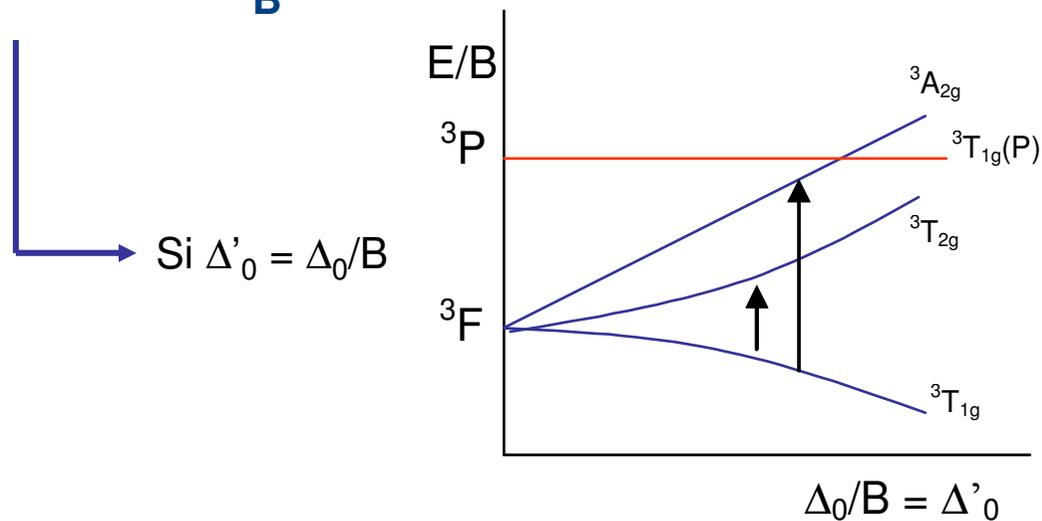


Diagrama de Orgel (d^2)

Tema 6: Espectroscopia electrónica

4.- Diagramas de Tanabe y Sugano

-Los diagramas de Orgel no se suelen utilizar en espectroscopia.

-Si se hace coincidir el eje de abscisas con el término fundamental

Diagramas T-S

Permite realizar un análisis cuantitativo del espectro, teniendo en cuenta la geometría y la configuración del complejo

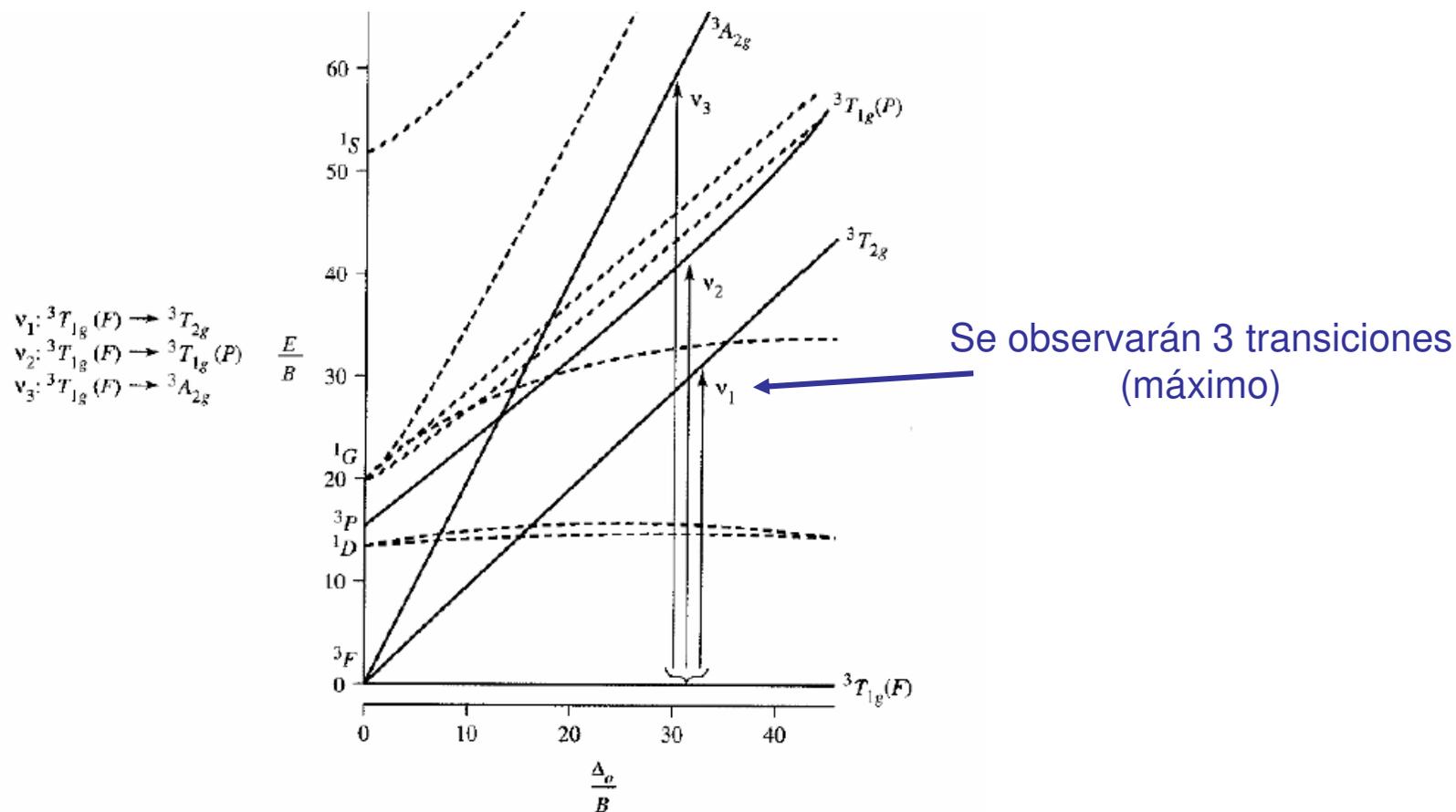
-Los diagramas T-S sirven para compuestos O_h y T_d :

Diagrama T-S $d^n (O_h) = d^{10-n}(T_d)$

Tema 6: Espectroscopia electrónica

4.- Diagramas de Tanabe y Sugano

-Configuración d^2 : $[V(H_2O)_6]^{3+}$:

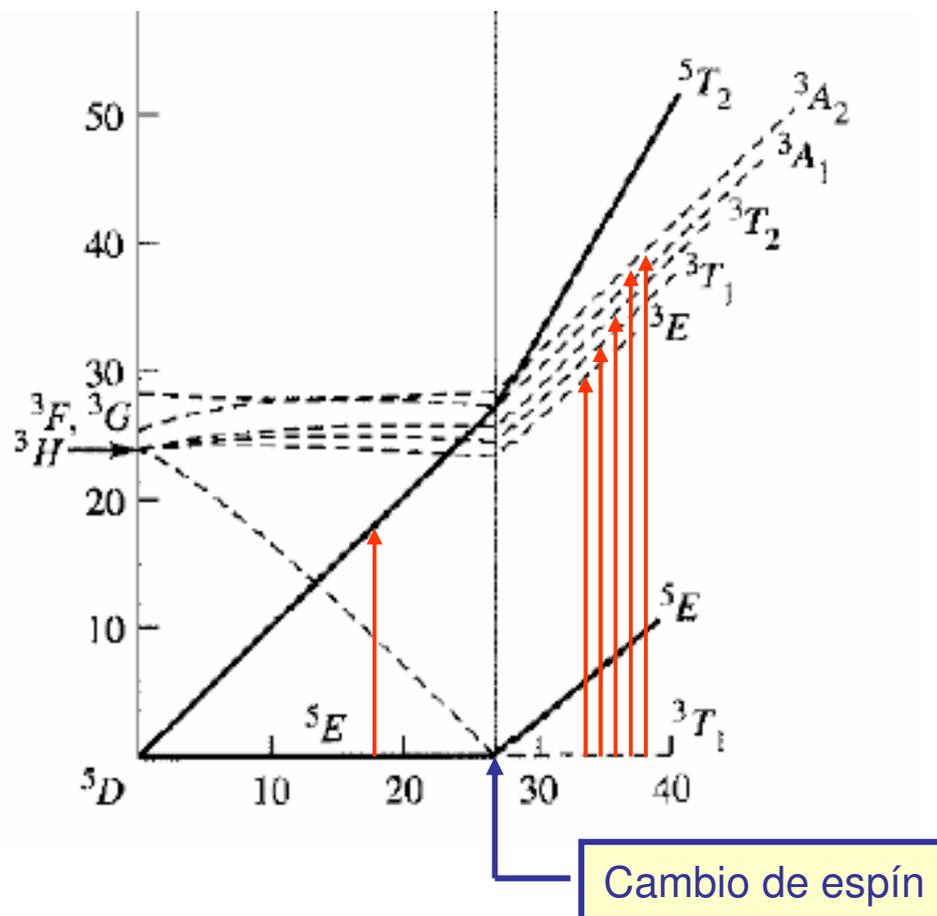


Tema 6: Espectroscopia electrónica

4.- Diagramas de Tanabe y Sugano

-Los diagramas T-S tienen en cuenta la configuración de espín:

-Configuración d^4 :

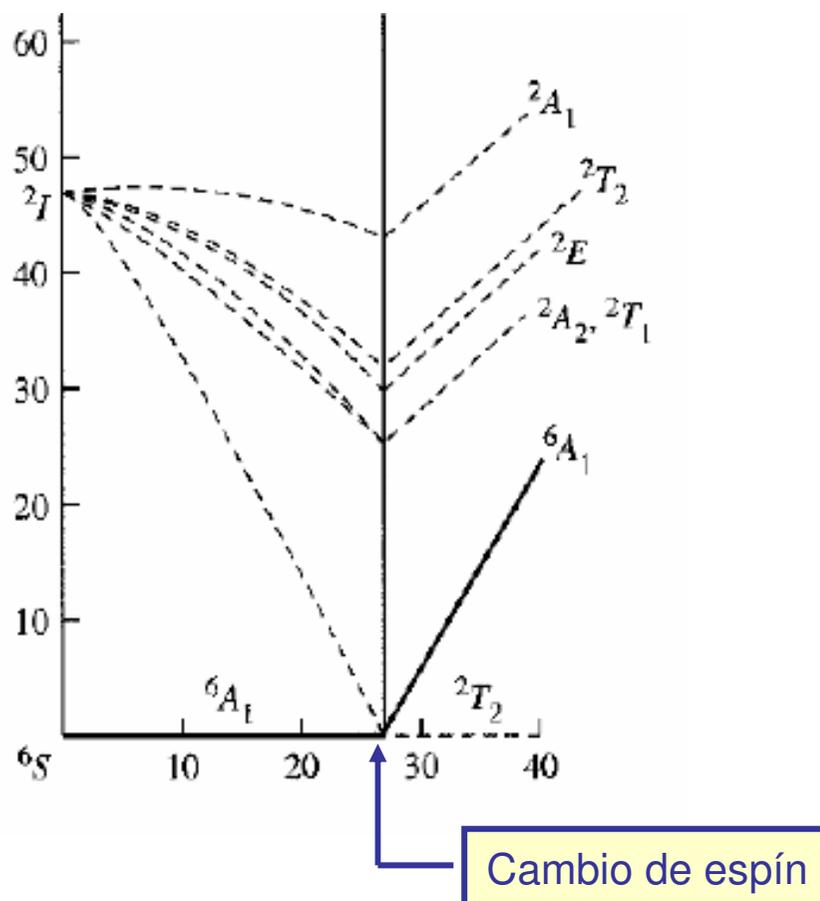


Tema 6: Espectroscopia electrónica

4.- Diagramas de Tanabe y Sugano

-Los diagramas T-S tienen en cuenta la configuración de espín:

-Configuración d^5 :



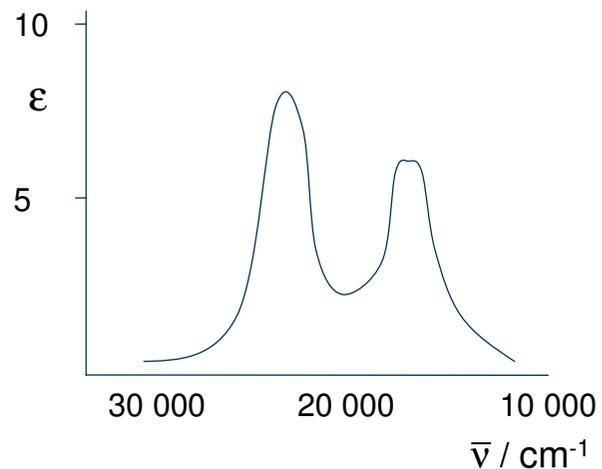
Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

5.1.- Método del campo cristalino

-La TCC se basa en interacciones electrostáticas (supone que B no varía)

-Configuración d^2 : $[V(H_2O)_6]^+$:



$$\tilde{\nu}_1 = 17.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 25.200 \text{ cm}^{-1}$$

Se supone un valor de B constante: $B(V^{3+}) = 860 \text{ cm}^{-1}$.

Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

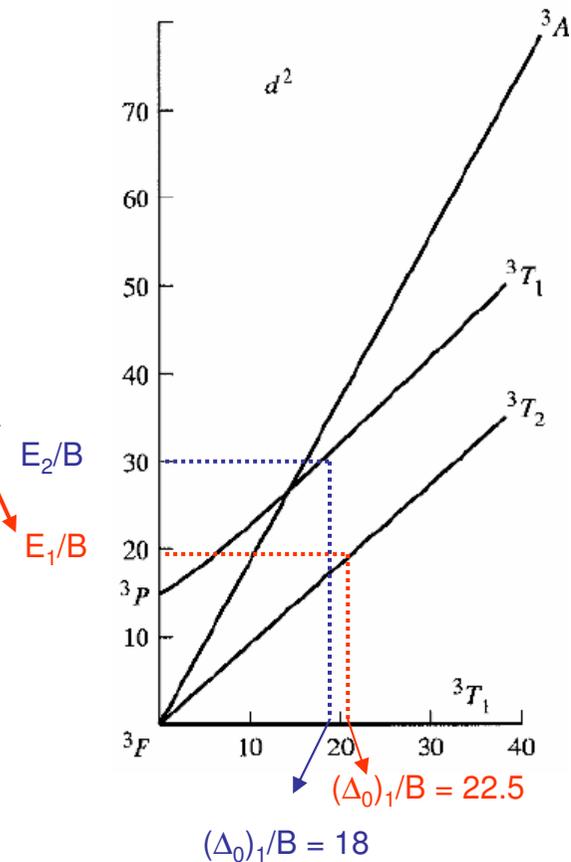
5.1.- Método del campo cristalino

-La TCC se basa en interacciones electrostáticas (supone que B no varía)

$$\frac{E(^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g})}{B} = 17.200/860 = 20 = E_1/B$$

$$\frac{E(^3T_{1g} \leftarrow ^3T_{1g})}{B} = 25.200/860 = 29.8 = E_2/B$$

Se supone un valor de B constante: $B(V^{3+}) = 860 \text{ cm}^{-1}$.



Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

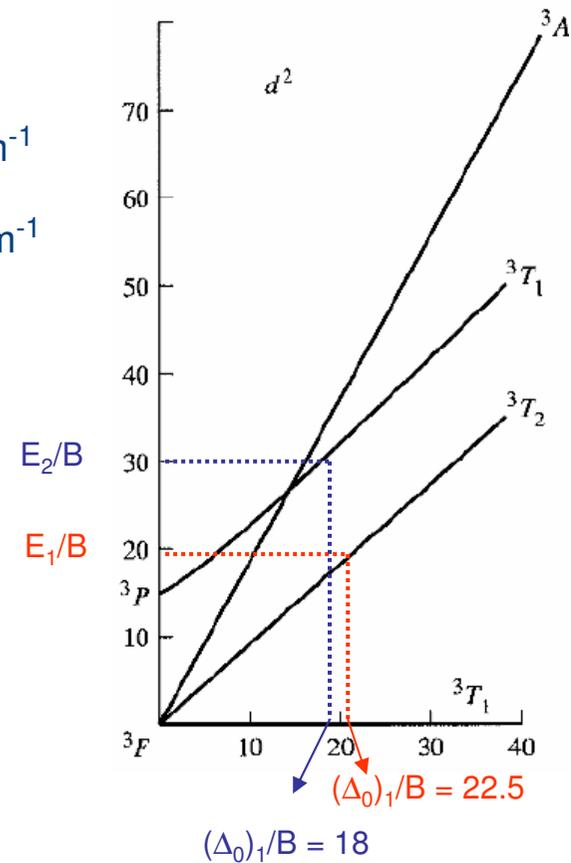
5.1.- Método del campo cristalino

-La TCC se basa en interacciones electrostáticas (supone que B no varía)

$$E_1/B = 20 \quad \Rightarrow \quad (\Delta_0)_1/B = 22.5 \quad \Rightarrow \quad (\Delta_0)_1 = 19.400 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2/B = 29.8 \quad \Rightarrow \quad (\Delta_0)_2/B = 18 \quad \Rightarrow \quad (\Delta_0)_2 = 15.500 \text{ cm}^{-1}$$

-Se obtienen 2 valores de Δ_0 diferentes



Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

5.1.- Método del campo del ligando

- La TCL introduce un valor parametrizado de la covalencia
- La coordinación de ligandos provoca una disminución de B

-Configuración d^2 : $[V(H_2O)_6]^+$:

$$\tilde{\nu}_1 = 17.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 25.200 \text{ cm}^{-1}$$

Relación entre las dos frecuencias:

$$\left. \begin{array}{l} E_1 = 17.000 \text{ cm}^{-1} \\ E_2 = 25.200 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} E_1/E_2 = \frac{(E_1/B)}{(E_2/B)} = 0.672$$

*tenemos que buscar
esta relación*

Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

5.1.- Método del campo del ligando

$$E_1 = 17.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2 = 25.200 \text{ cm}^{-1}$$

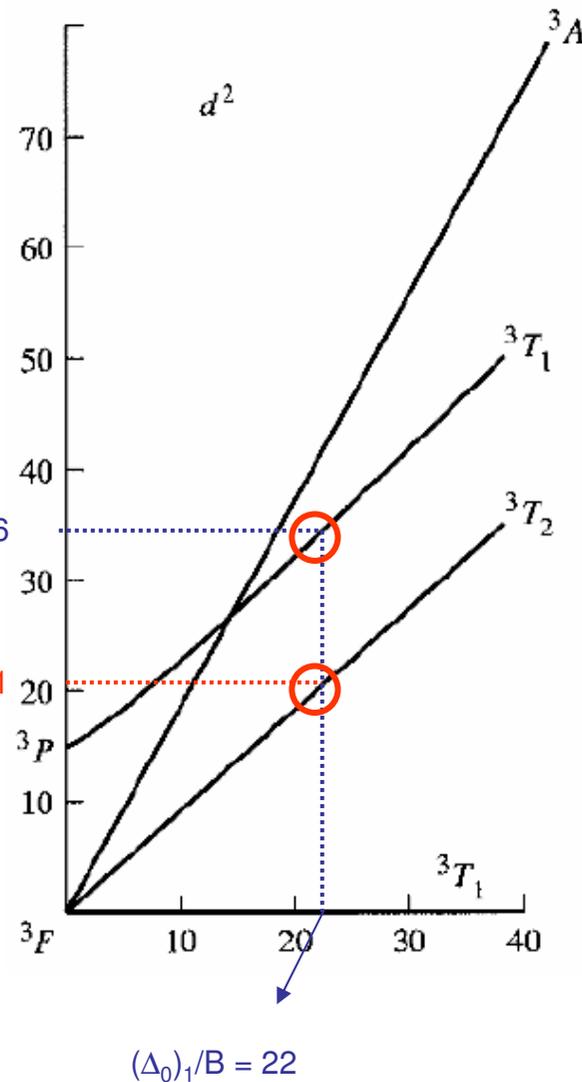
$$E_1/E_2 = \frac{(E_1/B)}{(E_2/B)} = 0.672$$

$$\frac{E_1/B}{E_2/B} = 0.58$$

$$E_2/B = 36$$

$$E_1/B = 21$$

$$(\Delta_0)_1/B = 22$$



Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

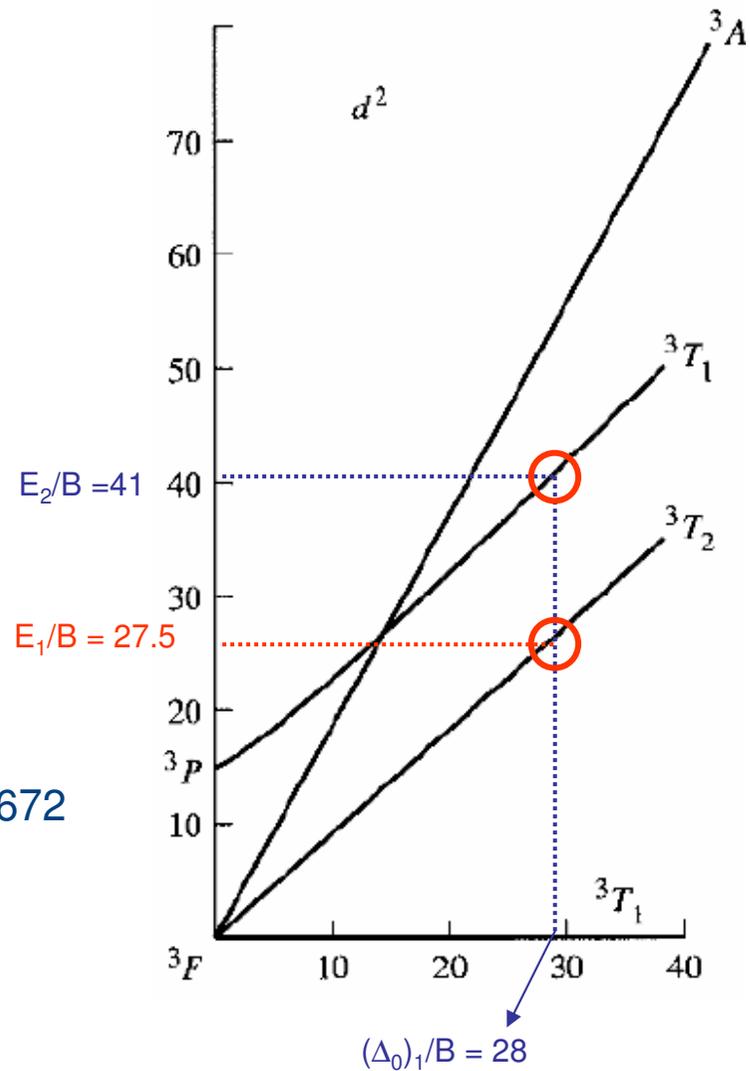
5.1.- Método del campo del ligando

$$E_1 = 17.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2 = 25.200 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_1/E_2 = \frac{(E_1/B)}{(E_2/B)} = 0.672$$

$$\frac{E_1/B}{E_2/B} = 0.67$$



Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

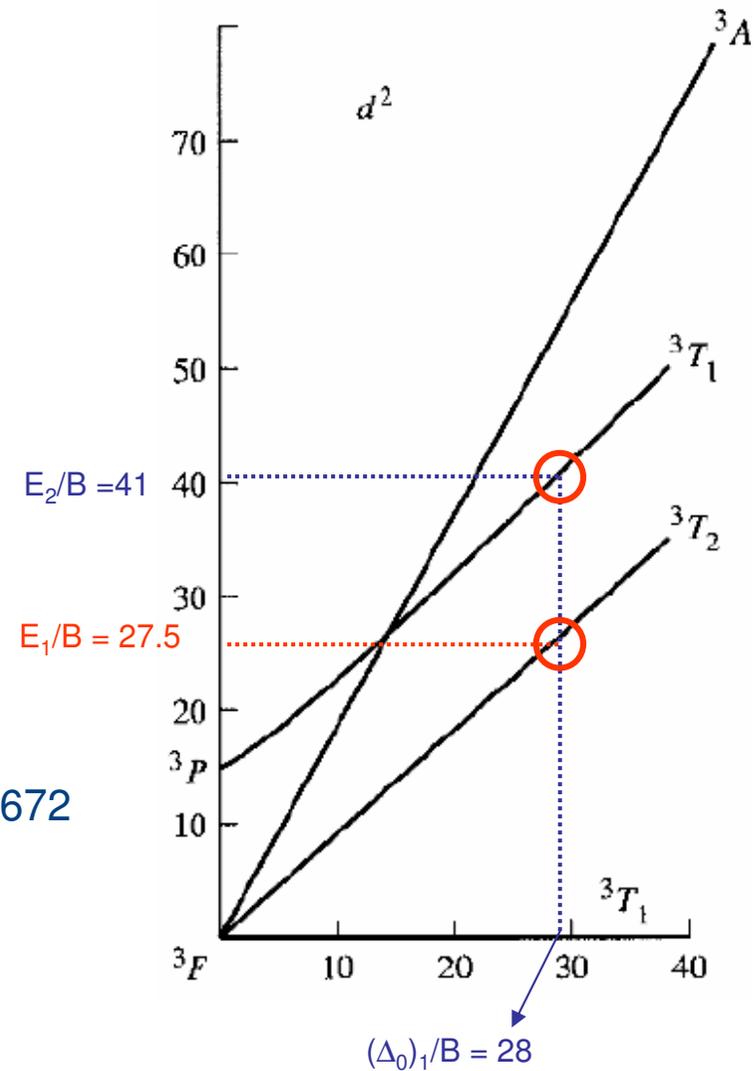
5.1.- Método del campo del ligando

$$E_1/B = 27.5 = 17.000/B \longrightarrow B = 665 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2/B = 41 = 25.600/B \longrightarrow B = 670 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_0 = 28B = 18.600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_1 = 17.000 \text{ cm}^{-1} \\ E_2 = 25.200 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} E_1/E_2 = \frac{(E_1/B)}{(E_2/B)} = 0.672$$



Tema 6: Espectroscopia electrónica

5.- Cálculo de Δ_0 y B a partir de espectros:

5.1.- Método del campo del ligando

$$E_1/B = 27.5 = 17.000/B \longrightarrow B = 665 \text{ cm}^{-1}$$

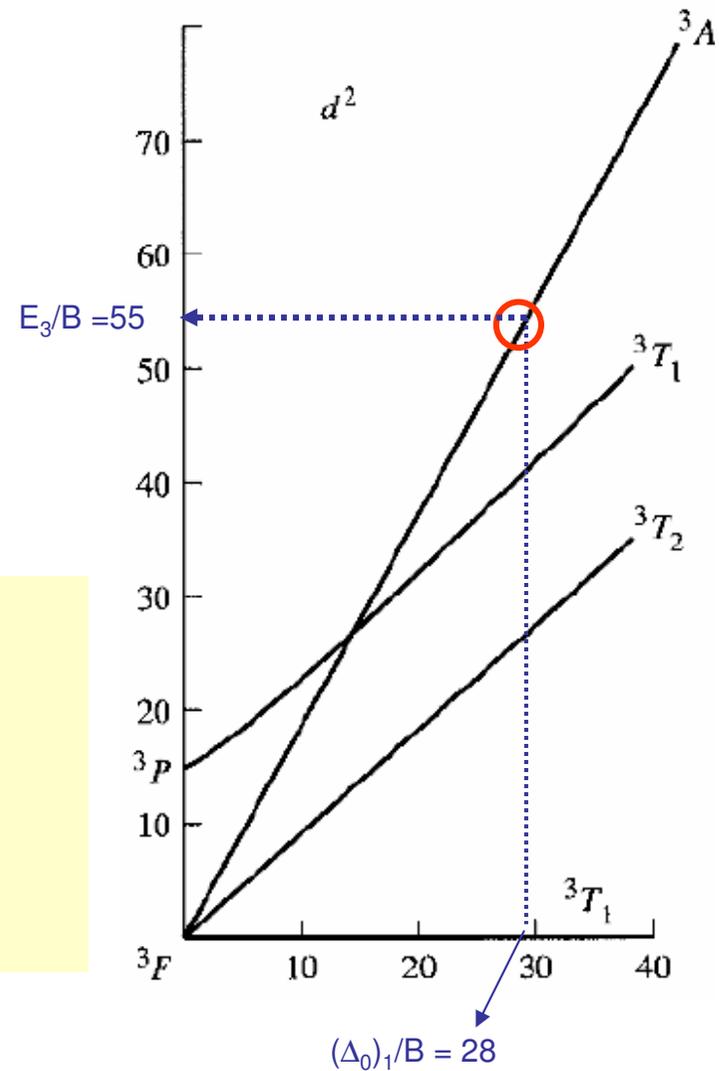
$$E_2/B = 41 = 25.600/B \longrightarrow B = 670 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_0 = 28B = 18.600 \text{ cm}^{-1}$$

Determinación de ν_3 :

$$E_3/B = 55 \longrightarrow E_3 = 36700 \text{ cm}^{-1}$$

Fuera de la ventana espectral



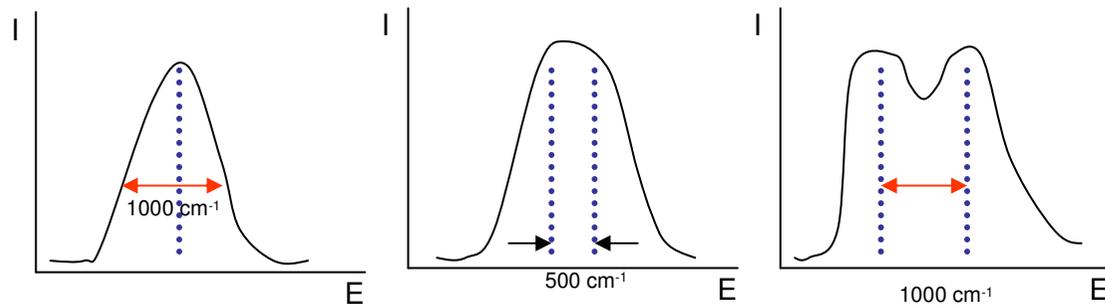
Tema 6: Espectroscopia electrónica

6.- Desdoblamiento de bandas:

A) Por acoplamiento S-O:

-Configuración d^1 : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:

-En general, en un espectro electrónico sólo se resolverán acoplamientos mayores de 100 cm^{-1}

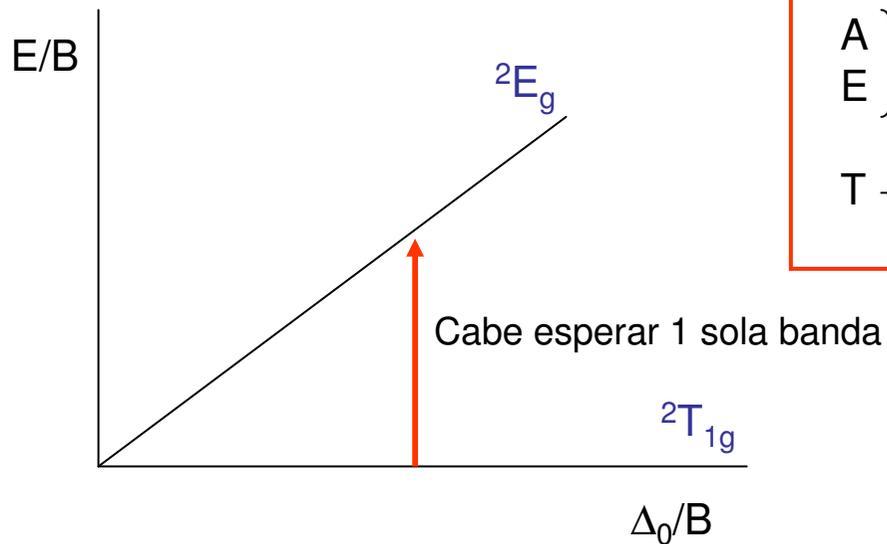


Tema 6: Espectroscopia electrónica

6.- Desdoblamiento de bandas:

A) Por acoplamiento S-O:

-Configuración d¹: [Ti(H₂O)₆]³⁺:



Se dará acoplamiento S-O cuando tengamos términos con $L_{\text{eff}} \neq 0$:

$$\left. \begin{matrix} A \\ E \end{matrix} \right\} L_{\text{eff}} = 0$$

$$T \rightarrow L_{\text{eff}} \neq 0$$

Para Ti³⁺, $\lambda = 155 \text{ cm}^{-1}$ → no se detecta acoplamiento S-O

Rh³⁺ $\lambda = 1600 \text{ cm}^{-1}$

Ir³⁺ $\lambda = 4000 \text{ cm}^{-1}$

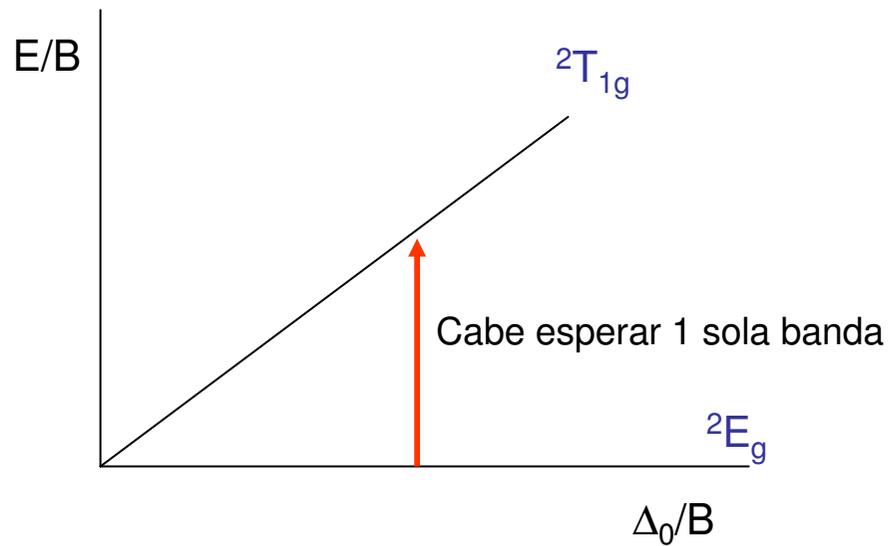
} Se detecta acoplamiento S-O

Tema 6: Espectroscopia electrónica

6.- Desdoblamiento de bandas:

B) Por Efecto J-T:

-Configuración d^9 : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

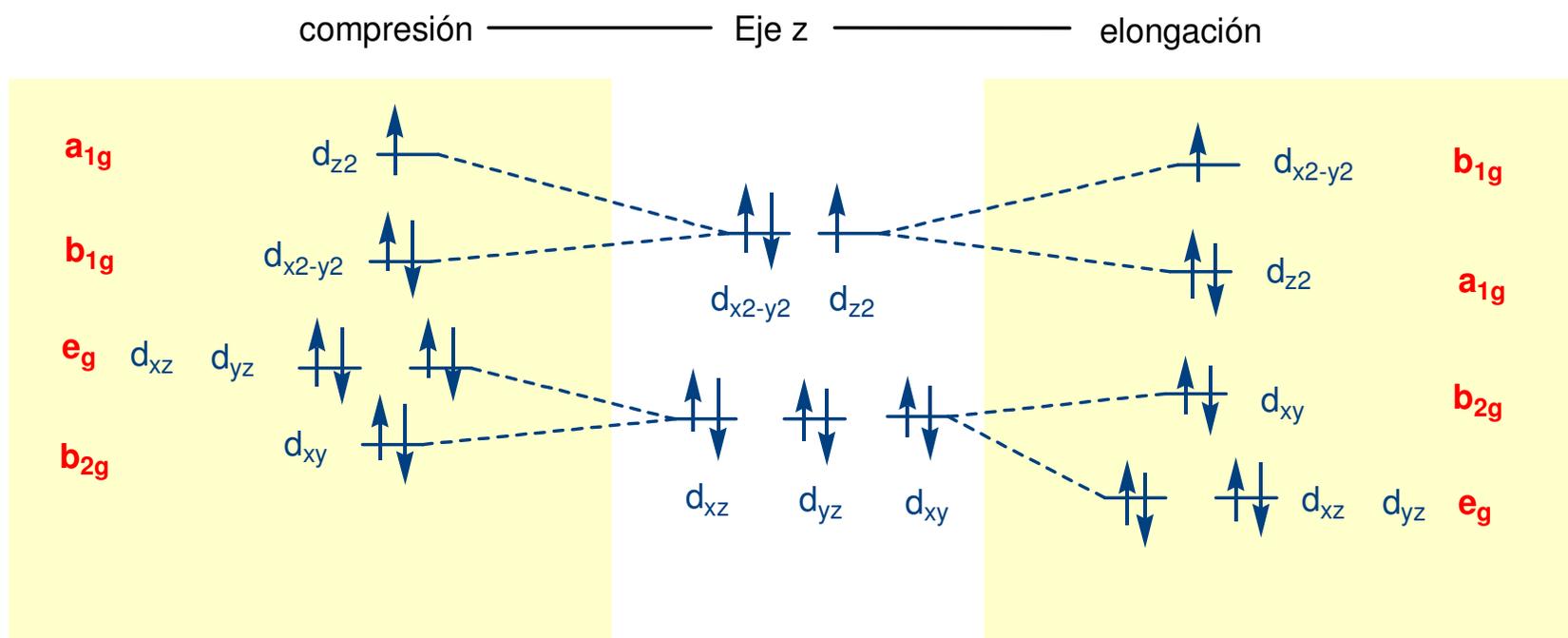


Tema 6: Espectroscopia electrónica

6.- Desdoblamiento de bandas:

B) Por Efecto J-T:

-Configuración d^9 : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

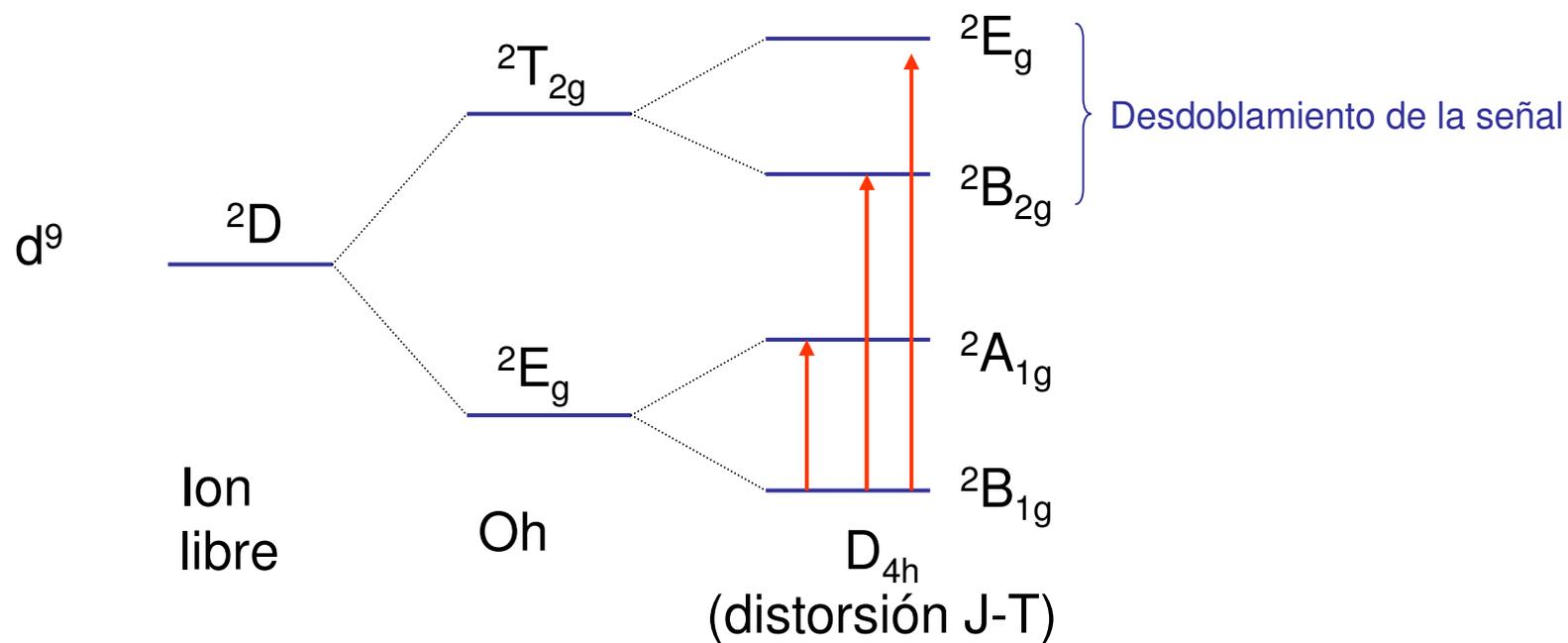


Tema 6: Espectroscopia electrónica

6.- Desdoblamiento de bandas:

B) Por Efecto J-T:

-Configuración d^9 : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

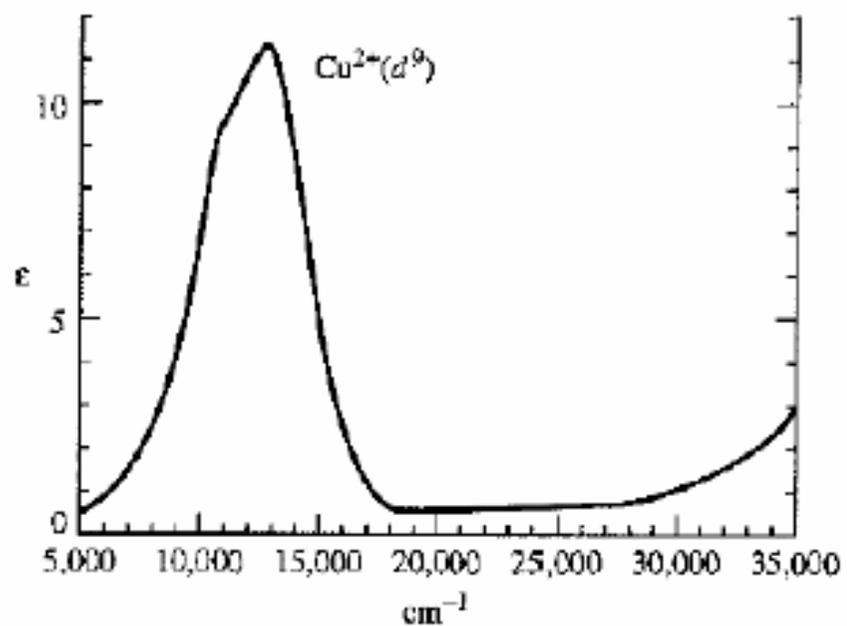


Tema 6: Espectroscopia electrónica

6.- Desdoblamiento de bandas:

B) Por Efecto J-T:

-Configuración d^9 : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



Tema 6: Espectroscopia electrónica

6.- Desdoblamiento de bandas:

B) Por Efecto J-T:

-Configuración d^1 : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:

