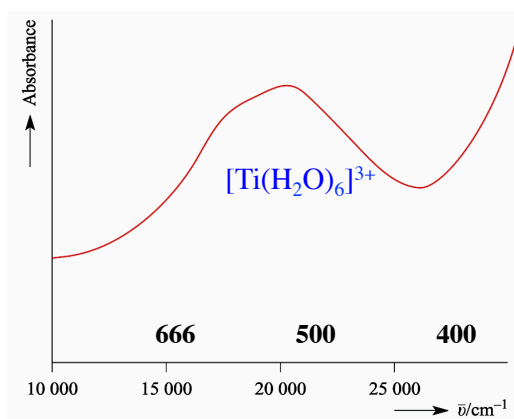




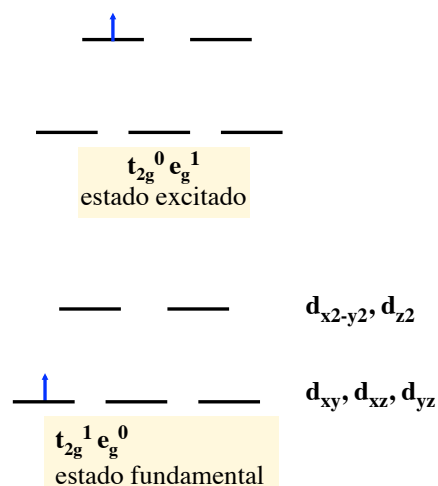
Facultat
de Química



Tema 7B. Química de Coordinación



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)



Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 7B. Química de Coordinación

Índice

- 1.- Introducción: Teorías de enlace en los complejos
- 2.- Teoría de campo cristalino (TCC)
 - complejos octaédricos, tetraédricos y cuadrado-plano
- 3.- Espectros electrónicos y propiedades magnéticas
 - transiciones electrónicas e intensidad de las bandas
 - nº de bandas d-d en complejos octaédricos
 - propiedades magnéticas
 - complejos octaédricos y tetraédricos
- 4.- Entalpías de hidratación de los iones metálicos d^n
- 5.- Éxitos y limitaciones de la TCC
- 6. Anexo

Teorías de enlace en los complejos

- ..., Regla del número atómico efectivo (NAE)
 - regla NAE → similar a la del octeto pero ... 18 electrones, en vez de 8 electrones
- Teoría de enlace valencia (TEV),
- Teoría de campo cristalino (TCC), Bethe (1929)
 - modelo sencillo puramente electrostático
 - permite tratamiento numérico simple
 - no permite explicar efectos/fenómenos cuyo origen sea covalencia enlace
 - TACC (teoría ajustada de campo cristalino)
 - introduce *a posteriori* los efectos de covalencia
- Teoría de OM's
 - más correcta, pero ...
 - no permite obtener resultados numéricos de forma simple

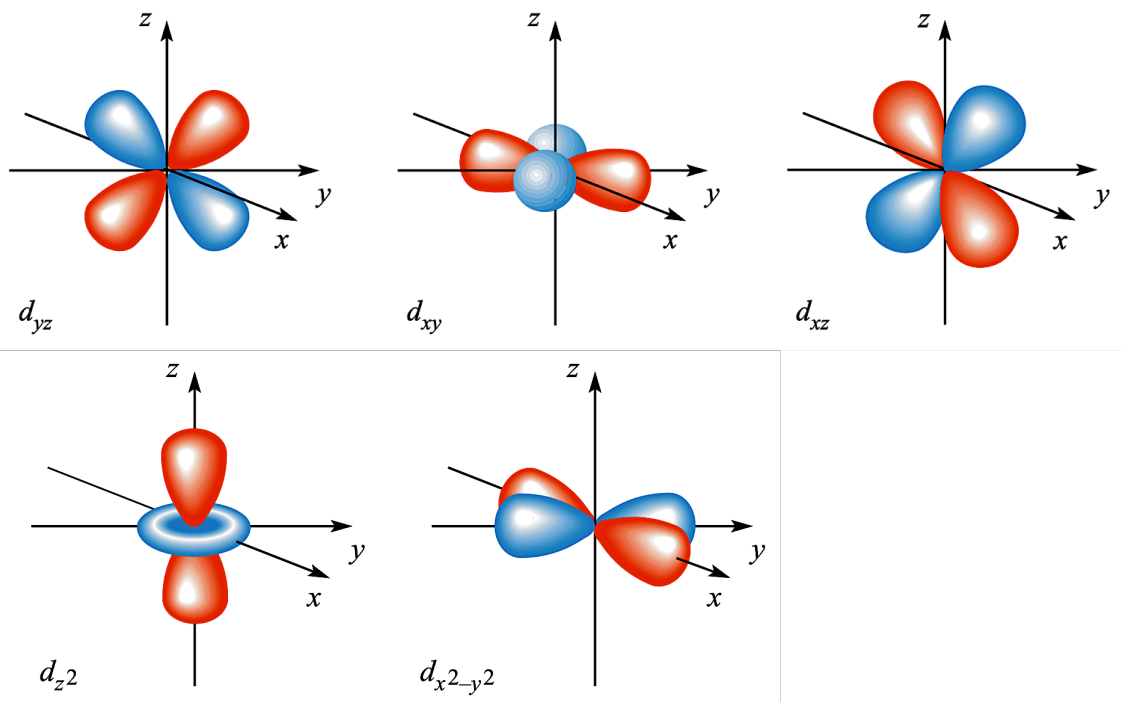
Teoría de Campo Cristalino (TCC)

2. Teoría de Campo cristalino

- enlace en un complejo:
 - resultante de la atracción electrostática entre el catión metálico, positivamente cargado, y los electrones de los ligandos
 - atracción catión-anión o catión-dipolo (átomo dador → carga puntual)
- formación del complejo se debe a la atracción electrostática
 - *modelo iónico*
 - no permite explicar efectos cuyo origen sea covalencia del enlace
- la singularidad del modelo es que se centra en ...
 - *efecto del campo electrostático, generado por los ligandos, sobre los electrones-d del ión metálico*
 - electrones del ión metálico repelen a los electrones de los ligandos
- permite comprender/predecir a nivel *cuantitativo/semicuantitativo* las propiedades más características de los complejos
 - propiedades espectrales, magnéticas y termodinámicas

- se centra en el efecto de los ligandos sobre los electrones-*d* del ión metálico

- Orbitales *d*:



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

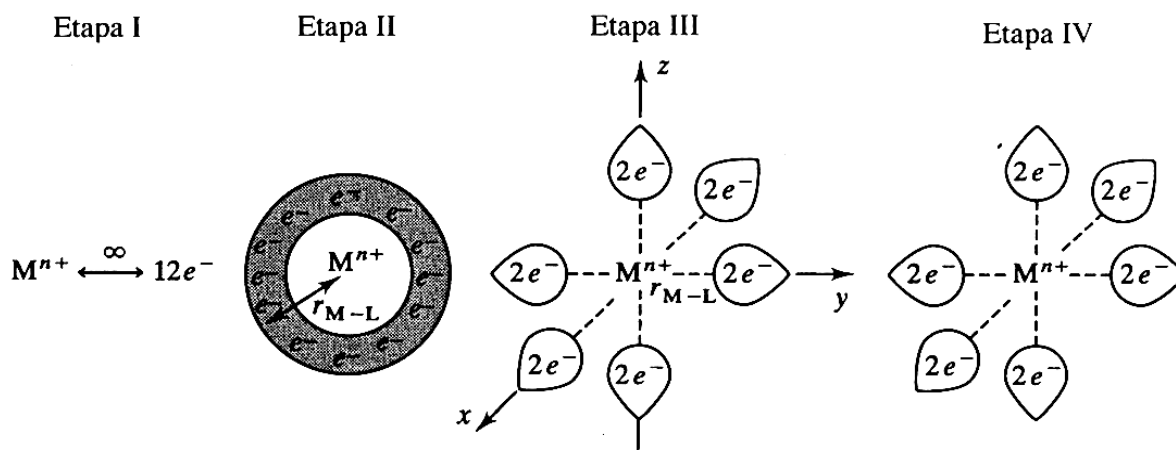
5

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

- 1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino, simetría $O_h \rightarrow \Delta_0$ (parámetro exptal)

- efecto del campo de los ligandos sobre los electrones-*d* del ión metálico
- 6 ligandos donde cada uno cede $2 e^-$ al ión metálico (p. ej. $Cl^- : \rightarrow M^{n+}$)
- átomos dadores ligandos $\rightarrow$ cargas o dipolos puntuales (modelo iónico)
 - interacciones catión-anión o catión-dipolo (responsables formación complejo)



Etapas hipotéticas en la formación de un complejo octaédrico (adaptada de: G. E. Rodgers, *Química Inorgánica: Introducción a la Química de coordinación, estado sólido y descriptiva*, McGraw Hill, 1995)

6

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

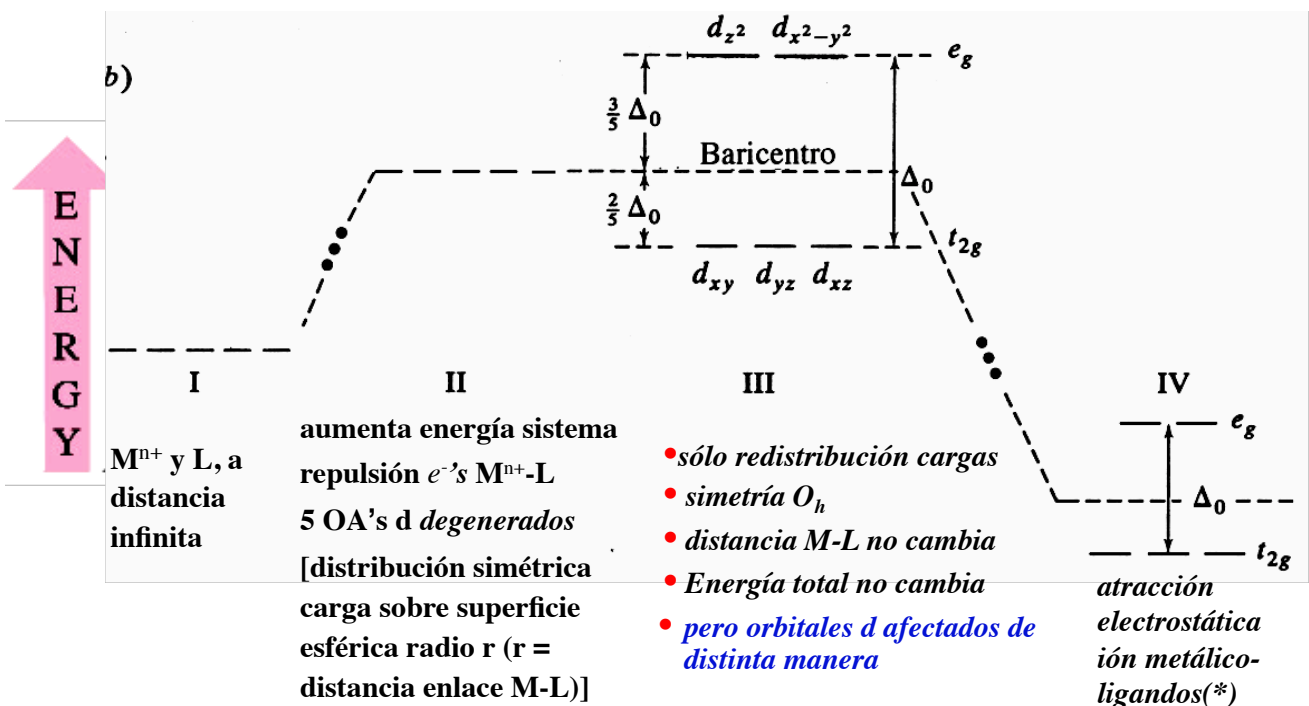
- 1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino: Δ_0
 - Etapa I → ión metálico M^{n+} y ligando L distancia infinita
 - Etapa II → carga total de los 6 ligandos L a la distancia de enlace (r)
 - pero distribuída simétricamente sobre superficie esférica radio r
 - Etapa III → redistribución de las cargas sobre los 6 semiejes
 - manteniendo la distancia r al ión metálico
 - simetría octaédrica
 - por último consideremos las atracciones electrostáticas que serán las responsables de la formación del complejo:
 - Etapa IV → atracción electrostática ión metálico- $12e^-$ (dos de cada ligando)
 - a la distancia de enlace r, ión metálico-átomo dador

7

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

- 1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino: Δ_0



Etapas hipotéticas en la formación de un complejo octaédrico (adaptada de: G. E. Rodgers, *Química Inorgánica: Introducción a la Química de coordinación, estado sólido y descriptiva*, McGraw Hill, 1995)

(*) atracciones electrostáticas catión-anión o catión-dipolo

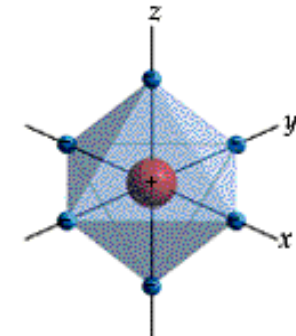
8

1. Complejos octaédricos

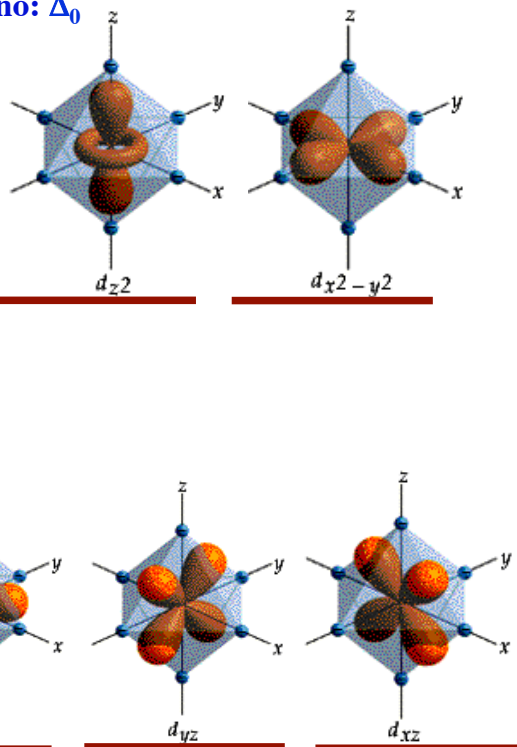
- 1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino: Δ_0

- ¿qué orbitales d apuntan directamente hacia los semiejes?
 - serán los más afectados por las interacciones electrostáticas repulsivas

Los ligandos se acercan al metal



Campo octaédrico



(adaptada de: T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, *Chemistry: The Central Science*, 7th ed, Prentice Hall Inc., 1997)

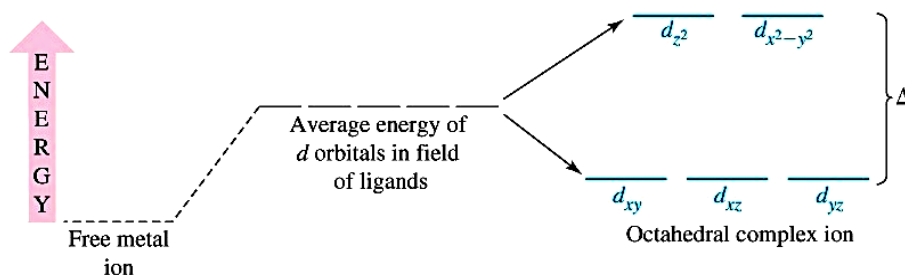
(*) si los orbitales fueran p (en vez de d) ¿habría desdoblamiento? NO (serían degenerados)

9

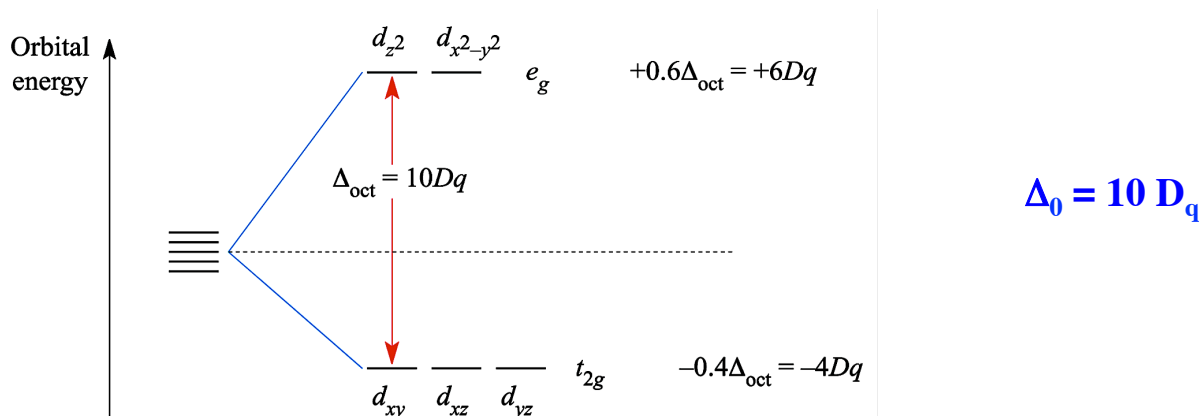
1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

- 1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino: Δ_0



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

10

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino: Δ_0

$$\begin{aligned} & \text{■ } E_{eg} - E_{t_{2g}} = \Delta_0 \\ & \text{■ } 2 E_{eg} + 3 E_{t_{2g}} = 0 \end{aligned} \quad \xrightarrow{\quad} \quad \begin{aligned} & 3 E_{eg} - 3 E_{t_{2g}} = 3 \Delta_0 \\ & 2 E_{eg} + 3 E_{t_{2g}} = 0 \end{aligned} \quad \xrightarrow{\quad} \quad \begin{aligned} & 5 E_{eg} = 3 \Delta_0 \rightarrow E_{eg} = 0,6 \Delta_0 \end{aligned}$$

$$- \quad E_{eg} = + 0,6 \Delta_0 = 6 D_q$$

$$- \quad E_{t_{2g}} = - 0,4 \Delta_0 = - 4 D_q$$

■ $\Delta_0 \rightarrow$ parámetro *experimental*

- se determina a partir de los espectros d-d

■ consecuencia del desdoblamiento de los orbitales d:

- ión metálico con configuración d^n será más estable en un campo de simetría octaédrica que si fuera de simetría esférica $\rightarrow$ EECC

- EECC $\rightarrow$ energía de estabilización de campo cristalino

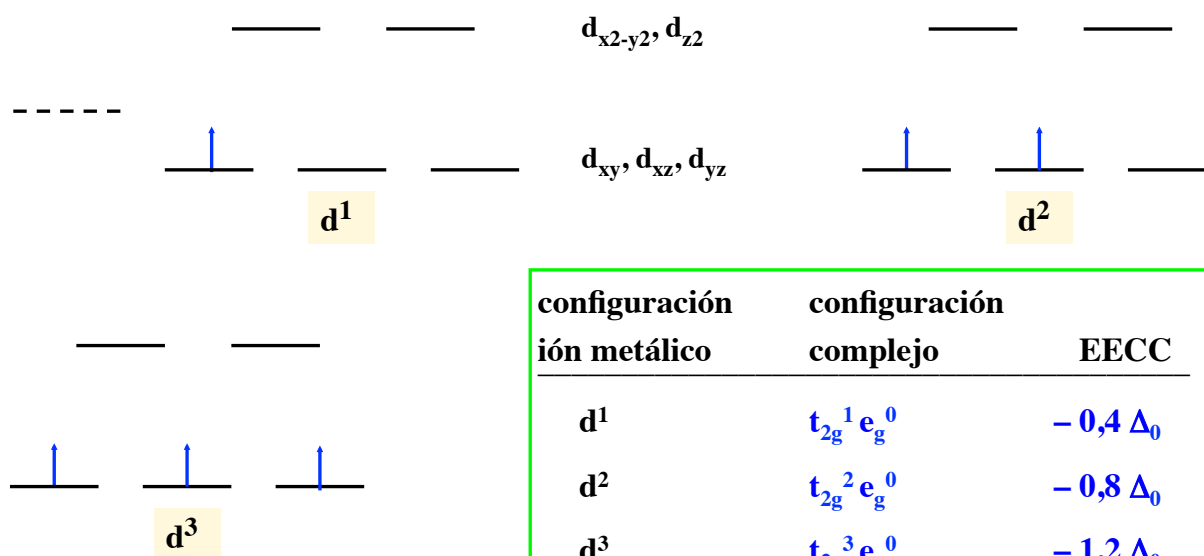
11

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2.- Energía de Estabilización de campo cristalino: EECC

■ EECC: diferencia de energía entre configuración electrónica d^n en un campo octaédrico y en un campo de simetría esférica



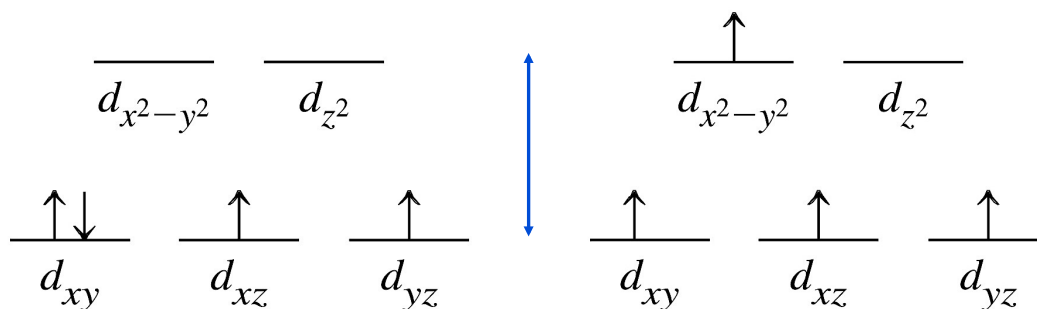
12

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2.- Energía de Estabilización de campo cristalino: EECC

■ ión d^4 :



Hund's rule and pairing energy considerations

$$\Delta > P$$

low spin d^4

$$EECC_1 = -1,6 \Delta_0 + P$$

$$\Delta < P$$

high spin d^4

$$EECC_2 = -0,6 \Delta_0$$

$$E_2 - E_1 = \Delta_0 - P;$$

■ si $\Delta_0 > P \rightarrow E_2 > E_1$ spin bajo;

■ si $\Delta_0 < P \rightarrow E_1 > E_2$ spin alto (campo débil)

■ ¿propiedades magnéticas diferentes?

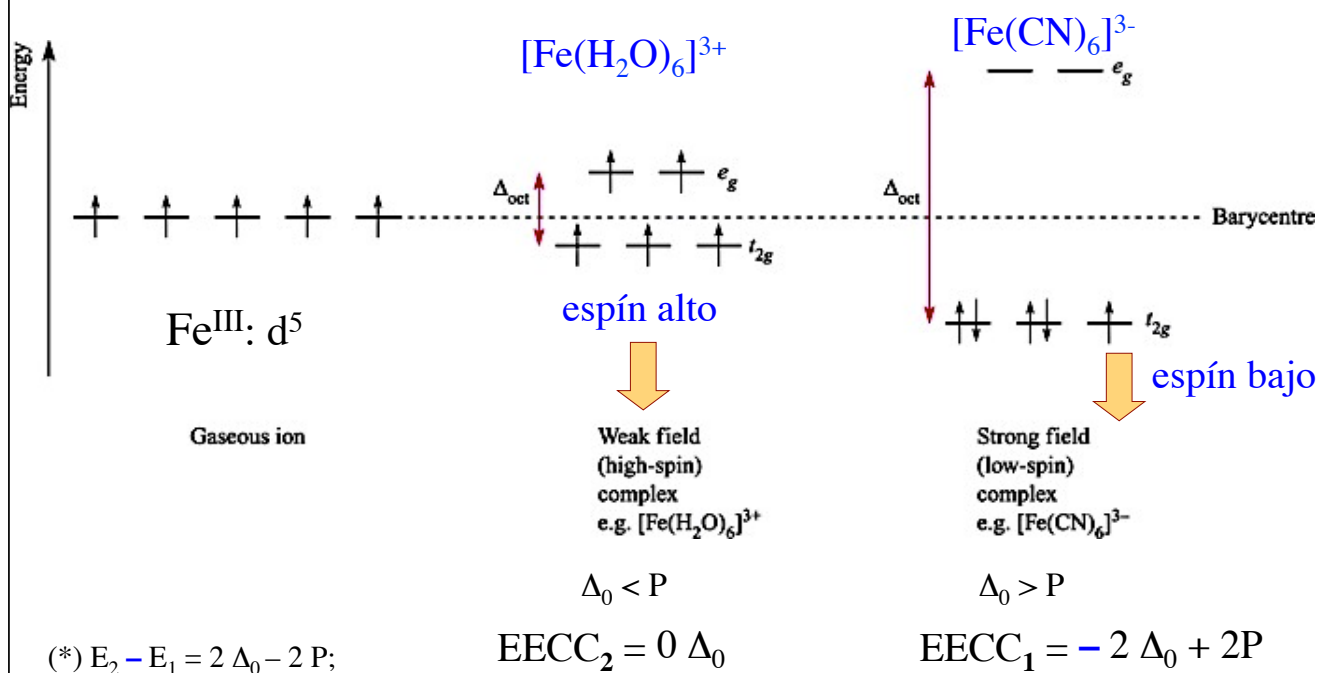
13

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2.- Energía de Estabilización de campo cristalino: EECC

■ ión d^5 p. ej. Fe^{III} :

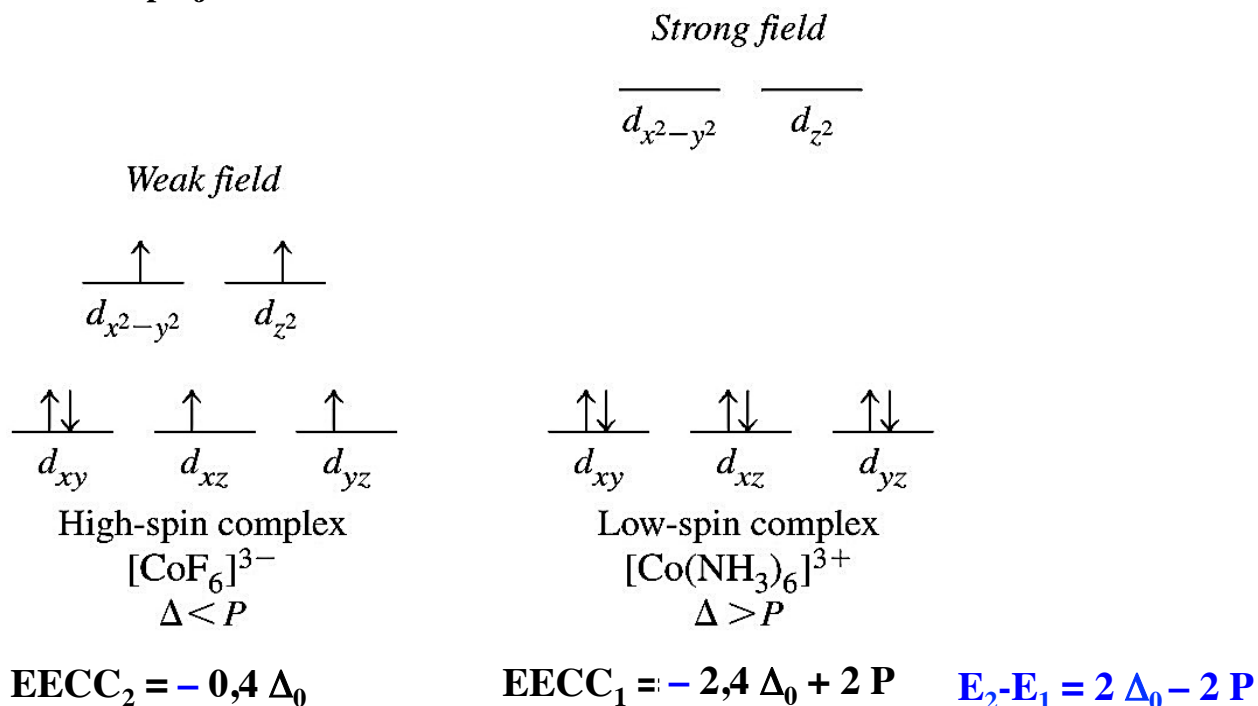


1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2.- Energía de Estabilización de campo cristalino: EECC

- ión d^6 p. ej. Co^{III} :



15

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2.- Energía de Estabilización de campo cristalino: EECC

d^n	High-spin = weak field ($\Delta_0 < P$)	
	Electronic configuration	CFSE
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0.4\Delta_{\text{oct}}$
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	$-0.8\Delta_{\text{oct}}$
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$-1.2\Delta_{\text{oct}}$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0.6\Delta_{\text{oct}}$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0.4\Delta_{\text{oct}}$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0.8\Delta_{\text{oct}}$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-1.2\Delta_{\text{oct}}$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-0.6\Delta_{\text{oct}}$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2.- Energía de Estabilización de campo cristalino: EECC

d^n	Low-spin = strong field ($\Delta_0 > P$)	
	Electronic configuration	CFSE
d^1		
d^2		
d^3		
d^4	$t_{2g}^4 e_g^0$	$-1.6\Delta_{\text{oct}} + P$
d^5	$t_{2g}^5 e_g^0$	$-2.0\Delta_{\text{oct}} + 2P$
d^6	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2.4\Delta_{\text{oct}} + 2P$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-1.8\Delta_{\text{oct}} + P$
d^8		
d^9		
d^{10}		

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

17

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 3.- ¿De qué factores depende Δ_0 ?

Complex	Δ / cm^{-1}	Complex	Δ / cm^{-1}	complejo	Δ_0
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	17 000	$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	14 100	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22900
$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	20 300	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35 000	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	34100
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	17 850	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	33 800	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	41000
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	12 400	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	13 100		
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15 000	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900		
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	17 400	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 200		
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	14 100	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	24 000		
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21 600	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	18 200		
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26 600	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	9 300		
$[\text{MnF}_6]^{2-}$	21 800	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	8 500		
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	13 700	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 800		
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	9 400	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11 500		

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

18

1. Complejos octaédricos

• 3.- ¿De qué factores depende Δ_0 ?

■ (Deducir los factores a partir de los valores de Δ_0 de la tablas)

■ a) Carga del ión metálico

– $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\Delta_0 = 10200$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta_0 = 22900$

– $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_0 = 9300$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_0 = 18200$

– $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta_0 = 9400$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_0 = 13700$

■ b) tipo de orbitales d

– $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta_0=22900$; $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta_0=34100$; $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta_0=41000$

– Δ_0 aumenta con el n° cuántico principal: $3d \xrightarrow{+50\%} 4d \xrightarrow{+25\%} 5d$

■ c) naturaleza del ligando

– complejo: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

– Δ_0 (cm^{-1}): 13100 18200 22900 24000

■ .. < F^- < H_2O < NH_3 < en < .. (se pueden ordenar para diferentes iones metálicos)

19

• 3.- ¿De qué factores depende Δ_0 ?

2. Teoría de Campo cristalino

■ 1) Ión metálico

– estado de oxidación del metal:

» Δ_0 aumenta con la carga del ión metálico

» ¿por qué?

» mayor carga/ mayor atracción M-L/.....

» menor distancia M-L $\rightarrow$ mayor perturbación orbitales d

– naturaleza de los electrones d:

» Δ_0 aumenta al descender en un grupo

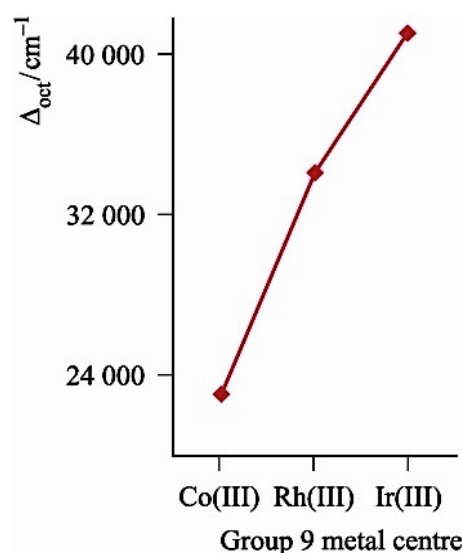
» $\Delta_0(5d) > \Delta_0(4d) > \Delta_0(3d)$

» de 3d a 4d $\rightarrow$ Δ_0 aumenta ~50 %

» de 4d a 5d $\rightarrow$ otro ~25 %

» ¿por qué?

» orbitales d se hacen más externos al aumentar n° cuántico n (mayor tamaño)



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

NOTA: como $\Delta_0 \uparrow$ al descender en un grupo y los valores de P $\downarrow \rightarrow$ complejos octaédricos de la 2ª y 3ª serie suelen ser de spin bajo.

20

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2) Ligando

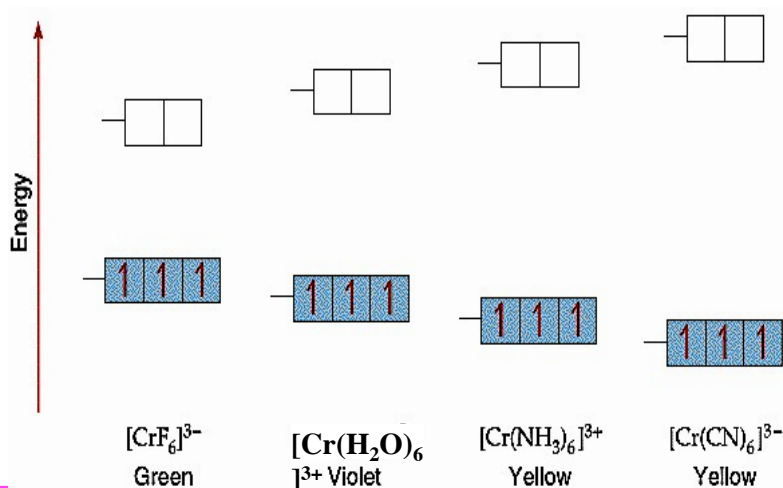
■ número de ligandos y estereoquímica

– complejos tetraédricos $\rightarrow \Delta_t \approx (4/9) \Delta_0$

¿por qué $\Delta_t < \Delta_0$?

■ naturaleza de los ligandos

– los ligandos se ordenan en la denominada *serie espectroquímica* (Δ_0 experimental)



complejo	Δ_0
[CrF ₆] ³⁻	15000
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	17400
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	21600
[Cr(CN) ₆] ³⁻	26600

(adaptada de: T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, *Chemistry: The Central Science*, 7th ed, Prentice Hall Inc., 1997)

21

1. Complejos octaédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 3.- ¿De qué factores depende Δ_0 ? : *Serie espectroquímica de los ligandos*

■ ordenación cualitativa experimental de los ligandos según el valor de Δ

valores de Δ grandes

ligandos de campo fuerte

CO > CN⁻ > NO₂⁻ > o-fen > en > NH₃ > EDTA⁴⁻ > SCN⁻ > H₂O >

ONO⁻ > ox²⁻ > OH⁻ > F⁻ > NO₃⁻ > SCN⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻

valores de Δ pequeños

ligandos de campo débil

• Insuficiencias del modelo:

■ como el modelo es iónico, ligandos pequeños y cargados

– ¿deben originar menor/mayor valor de Δ_0 ? mayor

»[Cr(CN)₆]³⁻ $\Delta_0 = 26600$; [Cr(NH₃)₆]³⁺ $\Delta_0 = 21600$;

■ pero no siempre se cumple

– $\Delta_0(\text{OH}^-) < \Delta_0(\text{H}_2\text{O})$;

– $\Delta_0(\text{H}_2\text{O}, \mu=1,85\text{D}) < \Delta_0(\text{NH}_3, \mu=1,47\text{D})$ ¿interacciones sólo electrostáticas? (*)

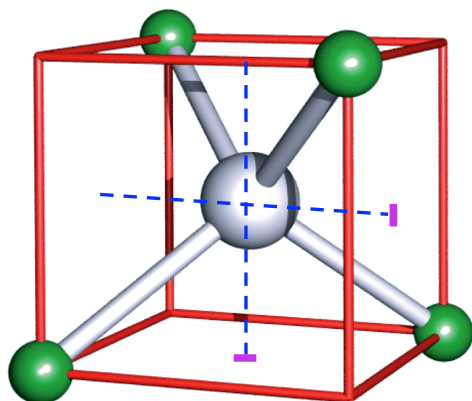
(*) no son exclusivamente electrostáticas; el enlace tiene cierto carácter covalente

22

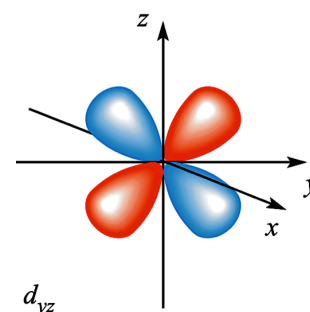
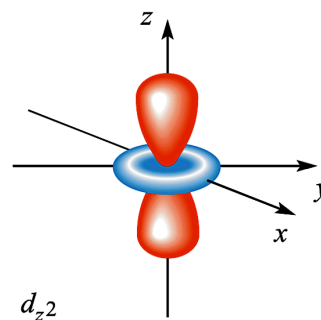
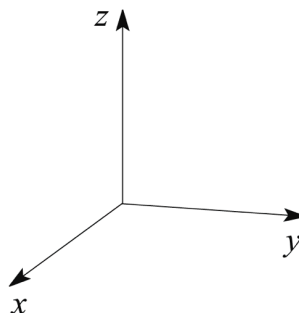
2. Complejos tetraédricos

2. Teoría de Campo cristalino

1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino: Δ_t



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)



- orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \rightarrow$ dirigidos hacia el centro de la cara
- orbitales $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \rightarrow$ dirigidos hacia centro arista del cubo
- ¿qué orbitales quedan más próximos a los ligandos?
 - d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} [dist vértice-centro arista = $(a/2)$]

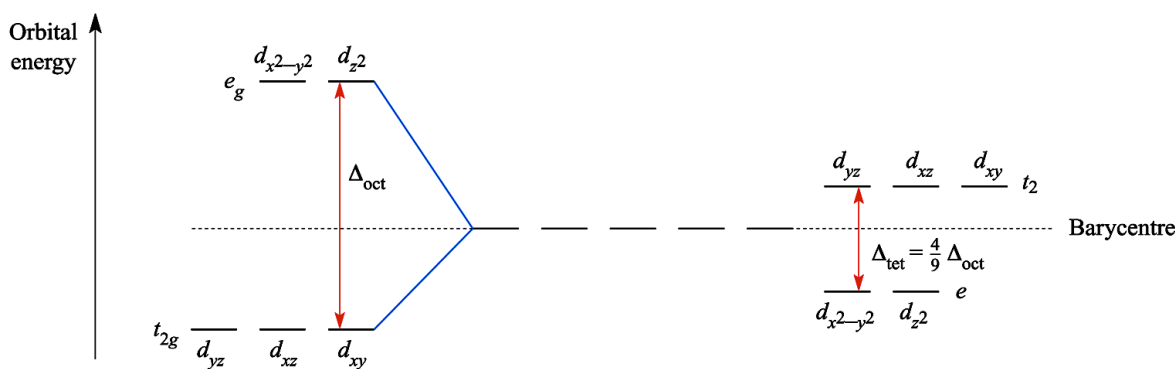
(*) distancia vértice-centro de cara = $(a/2)(\sqrt{2}) \approx 1,41 \cdot (a/2)$

23

2. Complejos tetraédricos

2. Teoría de Campo cristalino

1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino: Δ_t



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

$$\begin{aligned}
 E_{t_2} - E_e &= \Delta_t \\
 3 E_{t_2} + 2 E_e &= 0
 \end{aligned}
 \quad \longrightarrow \quad
 \begin{aligned}
 E_{t_2} &= +0,4 \Delta_t \\
 E_e &= -0,6 \Delta_t
 \end{aligned}$$

- P1.- complejos T_d de la 1ª serie de transición serán ¿spin alto o bajo?
 - casi todos son de espín alto ya que Δ_t es pequeño
 - $\Delta_t \approx (4/9) \Delta_0$

24

2. Complejos tetraédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 1.- Energía de desdoblamiento de campo cristalino

- Δ_t es pequeño → casi todos los complejos tetraédricos son de espín alto

– ¿por qué Δ_t es pequeño?

- » ninguno de los orbitales d está dirigido hacia los ligandos
- » en T_d hay menor n° de ligandos que en O_h

Complejos tetraédricos	Δ_t (cm ⁻¹)
[VCl ₄] ⁻	5500
[CoCl ₄] ²⁻	3300
[CoBr ₄] ²⁻	2900
[CoI ₄] ²⁻	2700
[Co(NCS) ₄] ²⁻	4700

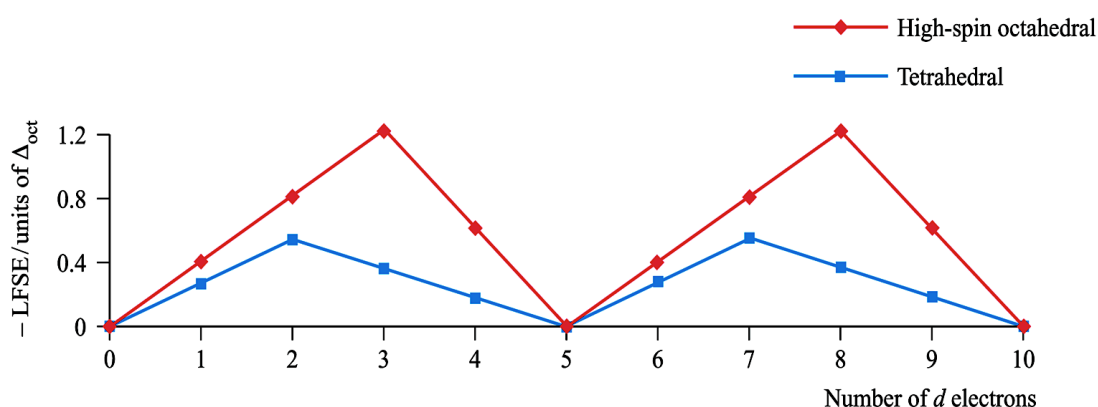
Complejos octaédricos	Δ_o / cm ⁻¹
[CoF ₆] ³⁻	13100
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	22900
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	10200
[Co(en) ₃] ³⁺	24000
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	18200
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	9300

25

2. Complejos tetraédricos

2. Teoría de Campo cristalino

• 2.- EECC de complejos O_h spin alto vs. T_d



Ligand field stabilization energies as a function of Δ_{oct} for high-spin octahedral systems and for tetrahedral systems; Jahn–Teller effects for d^4 and d^9 configurations have been ignored.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

- los complejos O_h son más numerosos en la 1ª serie que los T_d
- los complejos T_d están menos desfavorecidos cuando:
 - a) los ligandos sean voluminosos
 - b) si Δ es pequeña ya que será menor la pérdida de EECC

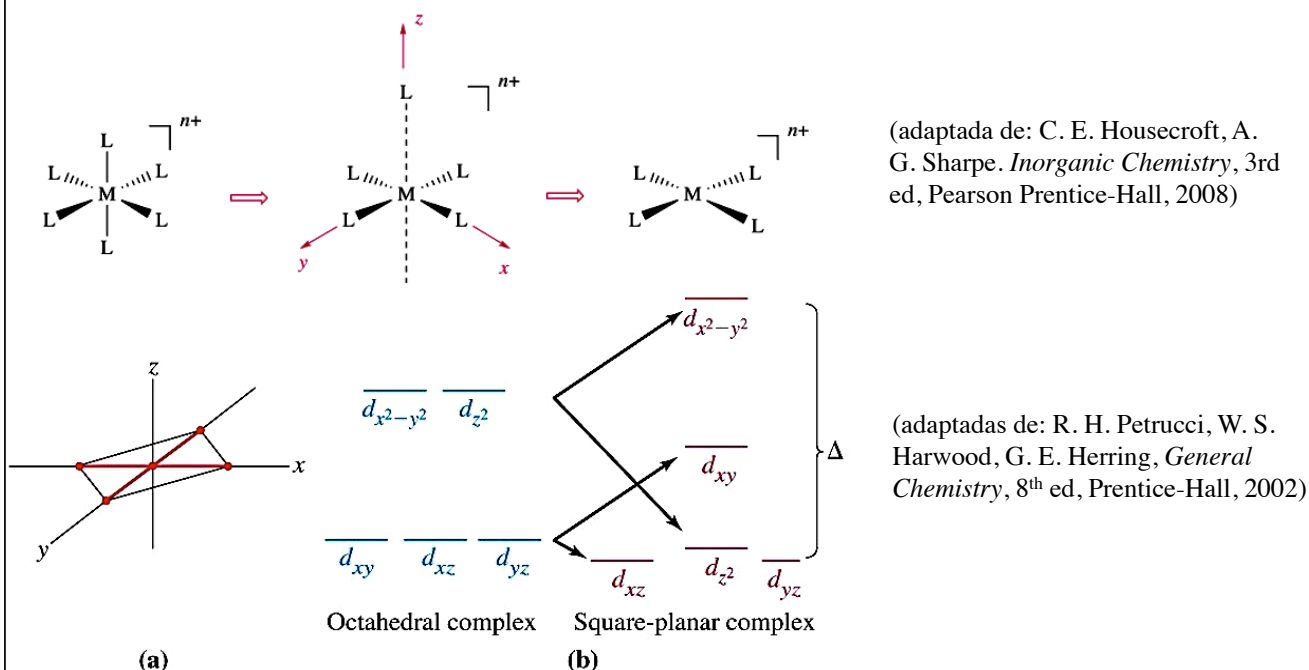
(*) se ha supuesto que $\Delta_t \approx (4/9) \Delta_o$

26

3. Complejos cuadrado-plano

2. Teoría de Campo cristalino

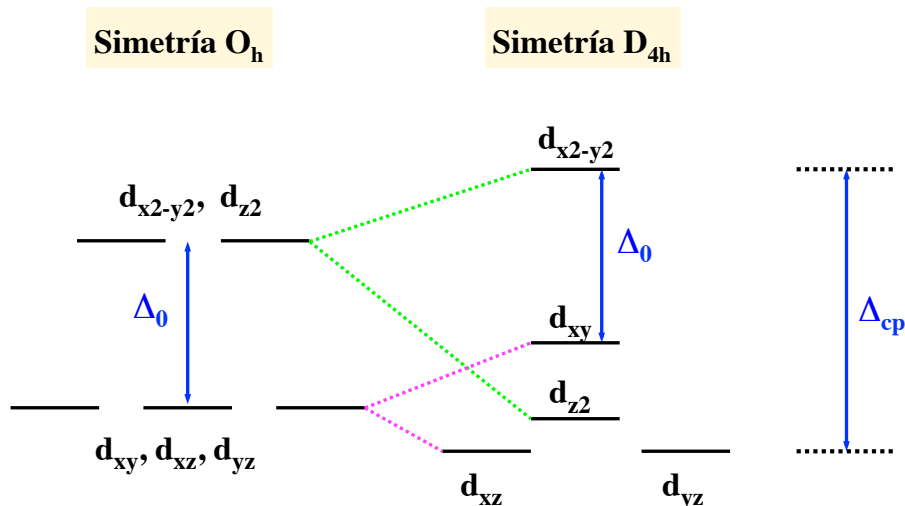
- estructura cuadrado-plano puede deducirse formalmente a partir de la octaédrica
 - alejando los dos ligandos sobre el eje z



- P1.- ¿por qué el d_{z^2} no se estabiliza más que d_{xz} , d_{yz} ? → recordar toroide en plano xy

27

3. Complejos cuadrado-plano (D_{4h})



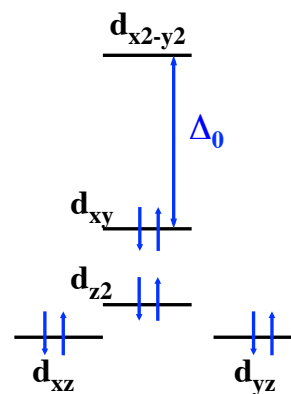
- P2.- ¿por qué el $d_{x^2-y^2}$ y el d_{xy} se inestabilizan?
 - al eliminar los 2 ligandos axiales (eje z) los 4 ligandos del plano xy se acercan más al ión metálico (disminuye la distancia M-L)
- la separación $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$, es prácticamente Δ_0
- $\Delta_{cp} \cong 1,5 \Delta_0$ (supuestos idénticos los demás factores (ión metálico, L, M-L, ...))

28

3. Complejos cuadrado-plano (D_{4h})

2. Teoría de Campo cristalino

- **coordinación cuadrado-plana (D_{4h})** → importante
 - aunque se presenta *casi exclusivamente* en iones d^8
 - habitual para los complejos de iones $4d^8$ y $5d^8$
 - Rh^I , Ir^I (grupo-9); Pd^{II} , Pt^{II} (grupo-10) y Au^{III} (grupo-11)
- **gran diferencia de energía entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}**
 - complejos d^8 cuadrado-planos → ¿magnetismo? *diamagnéticos*
- **coordinación cuadrado-plana d^8 de *spin-alto* → menos favorable que O_h**
 - tiene menos interacciones atractivas M-L
 - por ello, todos los complejos D_{4h} de iones d^8 son de spin-bajo (*requisito: $\Delta_0 > P$*)
- Ni^{II} sólo forma complejos D_{4h} con ligandos de campo fuerte como CN^-
- Pt^{II} , Au^{III} forman complejos D_{4h} incluso con X^- o NH_3 ¿por qué?*
- $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[AuCl_4]^-$



(*) porque $\Delta \uparrow$ y $P \downarrow$ al ir de la 1ª serie a la 2ª o 3ª serie

29

3. Espectros electrónicos y propiedades magnéticas

1. Espectros electrónicos: colores de los complejos

- **complejos de los metales de transición** → amplia gama de colores
- 1.- ¿por qué estos complejos son coloreados?
 - absorben radiación de la región visible del espectro



(*) todos los $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (ac) de la 1ª serie son O_h de spin alto

30

1. Espectros electrónicos: colores de los complejos

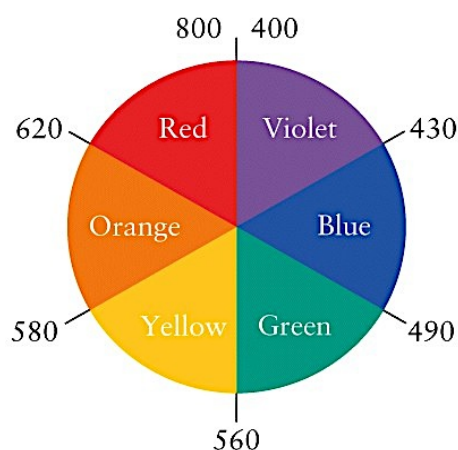
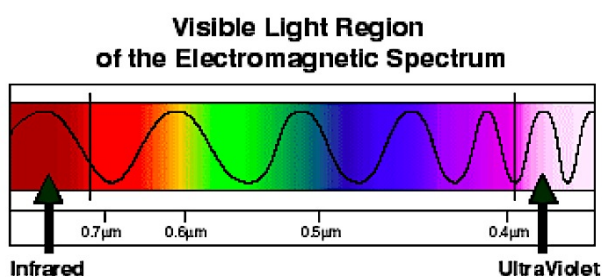
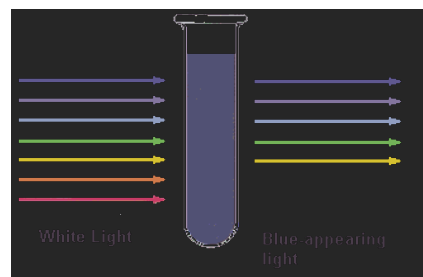
■ colores de los acuiones $[M(H_2O)_6]^{n+}$



Ti^{3+} V^{3+} Mn^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+}
 Fe^{3+} (ac) hidrolizado

■ ¿qué color percibimos?

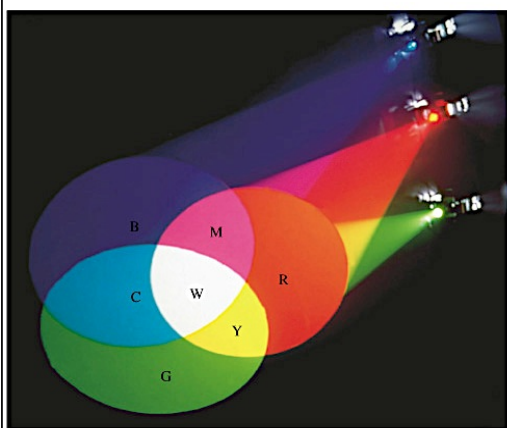
– complementario del absorbido



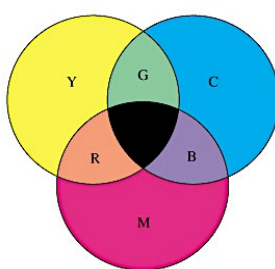
Color de la radiación visible en función de λ

31

Color and the Colors of Complexes



(a) Additive color mixing



(b) Subtractive color mixing

Primary colors:

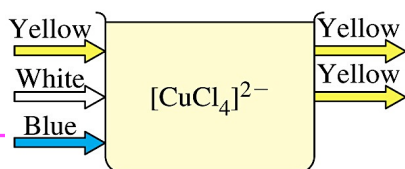
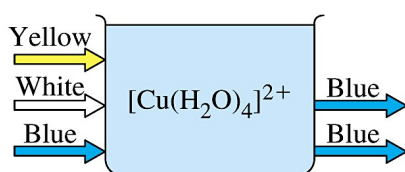
- Red (R), green (G) and blue (B).

Secondary colors:

- Produced by mixing primary colors.

Complementary colors:

- Secondary colors are complementary to primary.
- Cyan (C), yellow (Y) and magenta (M)
- Adding a color and its complementary color produces white.



(adaptadas de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

32

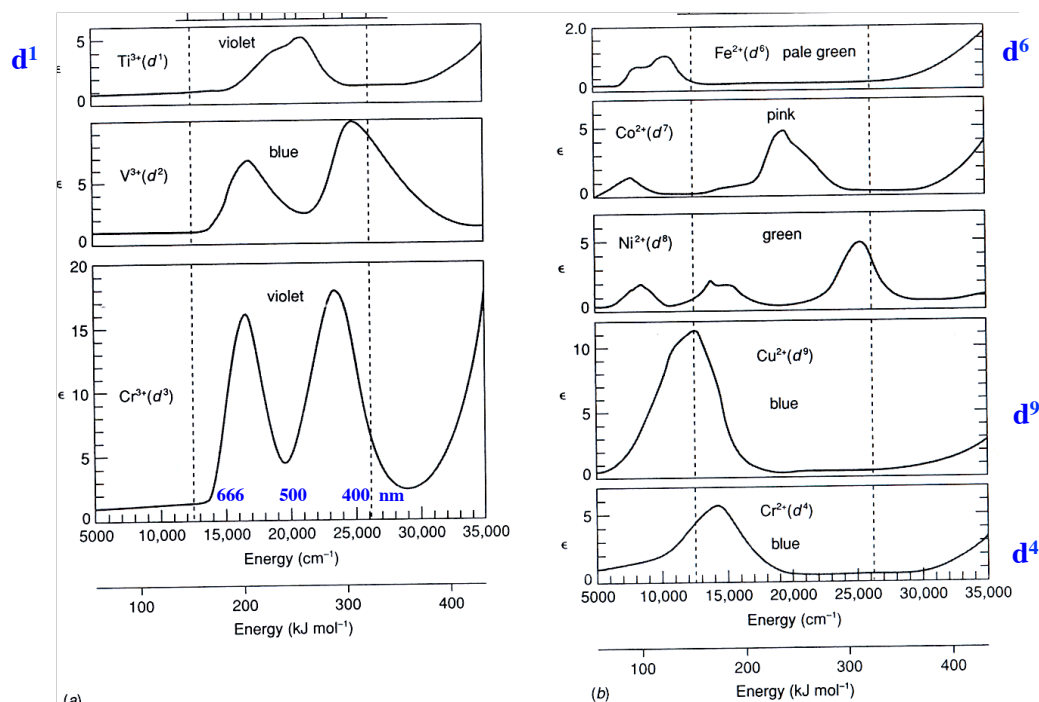
1. Espectros electrónicos: colores de los complejos

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

■ Espectros electrónicos de acuoiones $3d^n$ (spin alto):

– a) iones $[M(H_2O)_6]^{3+}$

b) iones $[M(H_2O)_6]^{2+}$



(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2002, p. 366)

(*) d¹, d⁴, d⁶, d⁹, O_h de spin alto → una única banda d-d

33

1. Espectros electrónicos

• 2.- Tipos de transiciones electrónicas e intensidad de las bandas

■ transiciones entre orbitales del metal que poseen carácter d

- transiciones d-d (Laporte-prohibidas)
- bandas débiles, típicamente se presentan en el vis-UV

■ transiciones entre OM's del complejo

- transfieren carga de metal a ligando o viceversa (TC)
- bandas intensas que suelen presentarse en UV o UV-próximo

tipo de transición	Ejemplo	Intensidad	Comentario
<i>spin prohibida</i> <i>Laporte prohibida</i>	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	1	doble prohibición
<i>spin permitida</i> <i>Laporte prohibida</i>	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	10^1	complejos centrosimétricos
<i>spin permitida</i> <i>Laporte "prohibida"</i>	$[CoCl_4]^{2-}$	5×10^2	complejos no centrosimétricos
<i>spin permitida</i> <i>Laporte permitida</i>	$[MnO_4]^-$	10^4	banda TC

34

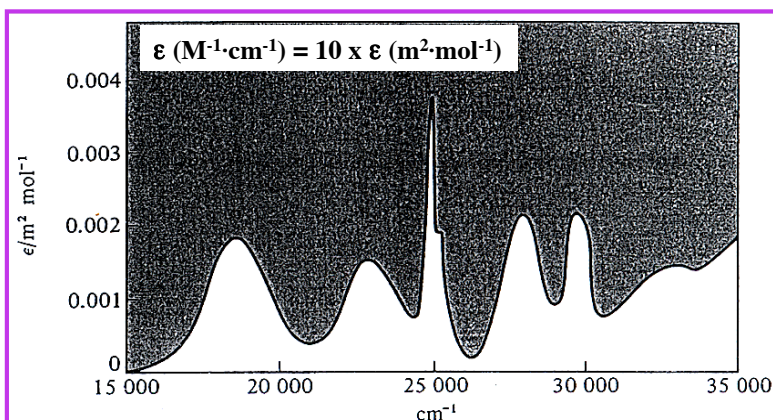
2.-Tipos de transiciones electrónicas e intensidad de las bandas

• Reglas de selección

- Aclaración → se establecen para modelos ideales
- 1) regla de selección de spin → $\Delta S = 0$
 - está prohibido el cambio de multiplicidad de spin (el spin total no puede cambiar)
- 2) regla de Laporte → en entornos centrosimétricos debe ocurrir un cambio en la paridad → $\Delta l = \pm 1$
 - transiciones permitidas: $g \leftrightarrow u$ (s → p; p → d; d → f);
 - transiciones prohibidas: $g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$ (s → s; p → p; d → d; f → f)
- como las entidades moleculares se apartan de la idealidad
 - no son prohibiciones estrictas simplemente serán menos probables
 - menos probables → significa transiciones de menor intensidad

35

tipo de transición	Ejemplo	Intensidad	Comentario
<i>spin prohibida</i> <i>Laporte prohibida</i>	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1	doble prohibición ($d^5, h.s.$)
<i>spin permitida</i> <i>Laporte prohibida</i>	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10^1	complejos centrosimétricos
<i>spin permitida</i> <i>Laporte "prohibida"</i>	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	5×10^2	complejos T_d no centrosimétricos
<i>spin permitida</i> <i>Laporte permitida</i>	$[\text{MnO}_4]^-$	10^4	banda TC



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 1985, p. 1232)

Fig. A The electronic absorption spectrum of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (approximately 2 M $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ in approximately 2 M HClO_4).

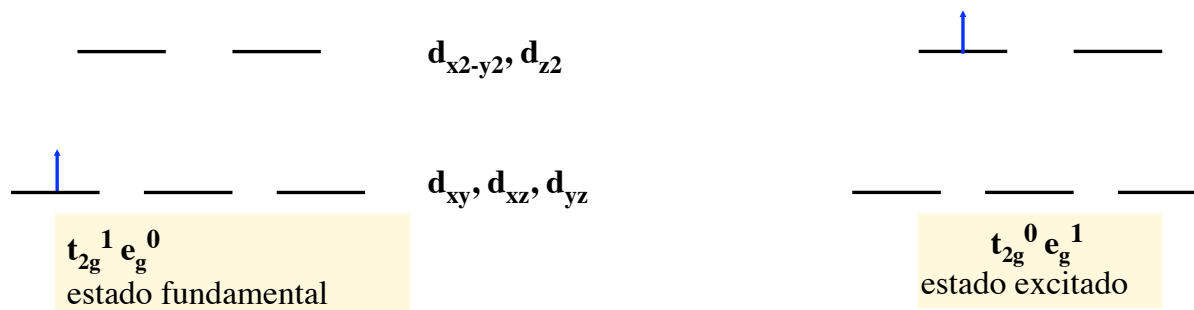
36

1. Espectros electrónicos

3. Espectros electrónicos y ...

• 3.- Predicción del nº de transiciones d-d en complejos octaédricos

■ 1) Espectro electrónico del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ión d^1)



■ ¿nº de bandas predichas?

- una *única* banda
- posición máximo de absorción $\rightarrow$ valor de Δ_0

37

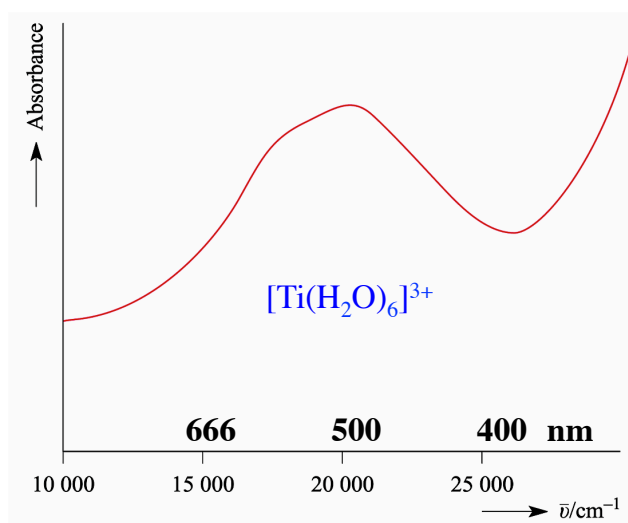
1. Espectros electrónicos

3. Espectros electrónicos y ...

• 3.- Predicción del nº de transiciones d-d en complejos octaédricos

■ 1) Espectro electrónico del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

- absorbe luz en la parte verde y amarilla (y algo de azul) del espectro
- » transmite luz roja y azul
- color observado $\rightarrow$ violeta



- una *única* banda distorsionada
- ancha
- “máximo de absorción” $\sim 520 \text{ nm}$
 - $(1/\lambda = 19230 \text{ cm}^{-1})$
- $\Delta_0 = 19230 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

energía de la transición (por mol):

$$E = N_A h \cdot c / \lambda ; h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} ;$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} ; c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$E = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 520 \cdot 10^{-9}$$

$$E = 0,23034 \cdot 10^6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 230,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

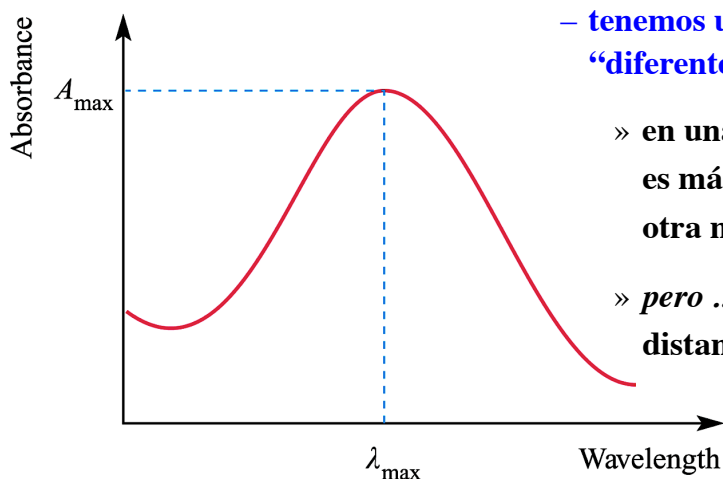
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

38

1.- Espectros electrónicos: colores de los complejos

2) ¿por qué las bandas de absorción d-d son anchas?

- la absorción de un fotón de luz ocurre en $\approx 10^{-18}$ s
- mientras que las vibraciones y rotaciones moleculares ocurren más lentamente



– tenemos una distribución estadística con “diferentes” distancias M-L,

» en una fracción de moléculas la distancia M-L es más corta (mayor desdoblamiento) y en otra más larga (menor desdoblamiento)

» pero en la mayoría de las moléculas la distancia M-L será la de equilibrio

¿por qué las bandas d-d se estrechan al enfriar la muestra?

Absorptions in the electronic spectrum of a molecule or molecular ion are often broad, and cover a range of wavelengths. The absorption is characterized by values of $\lambda_{\max}$ and $\epsilon_{\max}$

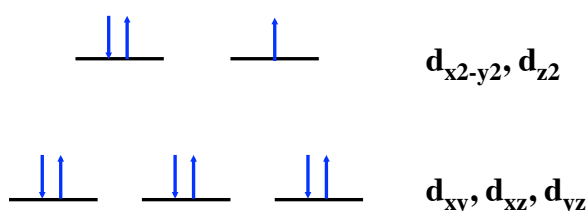
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

39

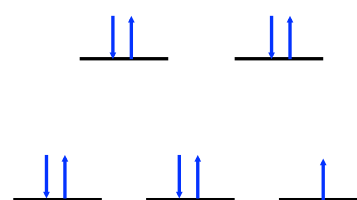
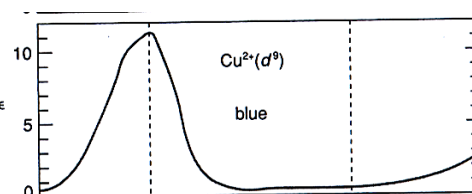
1. Espectros electrónicos:

3.- Predicción n° de transiciones d-d en complejos O_h

3) Espectro electrónico de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$



$t_{2g}^6 e_g^3$
estado fundamental



$t_{2g}^5 e_g^4$
estado excitado

■ color observado → azul (absorbe rojo y naranja)

■ una única banda asimétrica → $\lambda_{\max} \sim 805$ nm

$$(1/\lambda = 10^7/805 \approx 12420 \text{ cm}^{-1})$$

■ $\Delta_0 = 12420 \text{ cm}^{-1}$

$$(\Delta_0 \sim 148,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

(*) energía transición: $E (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = N_A (h \cdot c / \lambda)$

40

1. Espectros electrónicos:

3. Espectros electrónicos y ...

• 3.- Predicción del nº de transiciones d-d en complejos octaédricos

■ 4) Espectro electrónico complejos de iones d^2, d^3, d^7, d^8 de spin alto

– espectro de sistemas multielectrónicos $\rightarrow$ más complicados (mayor nº transiciones)

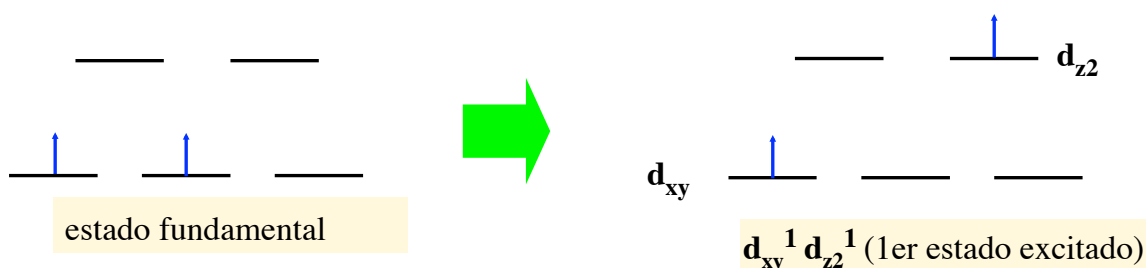
■ a) ión $d^2 \rightarrow [V(H_2O)_6]^{3+}$ (*)

– si se excita un electrón, combinaciones resultantes $\rightarrow$ diferente energía

» diferentes repulsiones interelectrónicas

– una combinación excitada $d_{xy}^1 d_{z^2}^1 \rightarrow$ menor energía que $d_{xy}^1 d_{x^2-y^2}^1$

» $d_{xy}^1 d_{z^2}^1 \rightarrow$ electrones en regiones espaciales diferentes



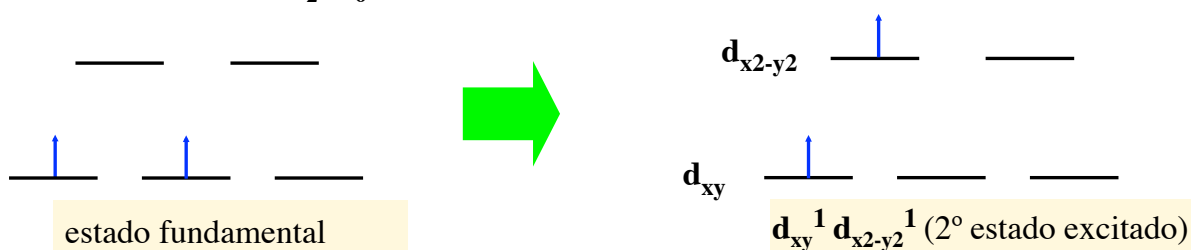
(*) sólo para introducir las repulsiones interelectrónicas (se verá en QI-III)

41

• 3.- Predicción del nº de transiciones d-d en complejos octaédricos

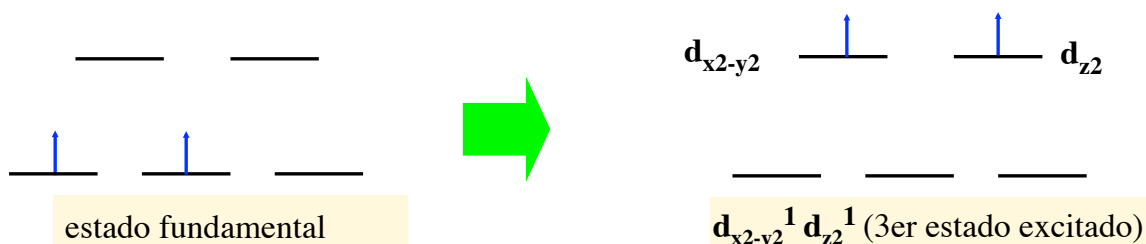
■ 4) Espectro electrónico de iones d^2, d^3, d^7, d^8 de spin alto

■ a) ión $d^2 \rightarrow [V(H_2O)_6]^{3+}$



– las combinaciones $d_{xy}^1 d_{z^2}^1 / d_{xz}^1 d_{x^2-y^2}^1 / d_{yz}^1 d_{x^2-y^2}^1$, todas misma energía

– las combinaciones $d_{xz}^1 d_{z^2}^1 / d_{yz}^1 d_{z^2}^1 / d_{xy}^1 d_{x^2-y^2}^1$, misma energía (pero mayor)



42

1. Espectros electrónicos: colores de los complejos

• 3.- Predicción del n° de transiciones d-d en complejos octaédricos spin alto

■ 4) Resumen

complejos de spin alto	geometría	número de bandas	valor Δ
d^1, d^4, d^6, d^9	O_h y T_d	1	ν_1
d^3, d^8	O_h	3	ν_1
d^2, d^7	T_d	3	ν_1
d^2, d^7	O_h	3	$\nu_3 - \nu_1$
d^3, d^8	T_d	3	$\nu_3 - \nu_1$

Nota: O_h simetría octaédrica; T_d simetría tetraédrica

■ complejos de iones d^5 -spin alto → ¿n° bandas *spin permitidas*? (*)

(*) ninguna de spin permitido (bandas muy débiles ya que están doblemente prohibidas)

43

1. Espectros electrónicos: colores de los complejos

*Color Absorption of Co^{3+} Complexes:*The Colors of Some Complexes of the Co^{3+} Ion

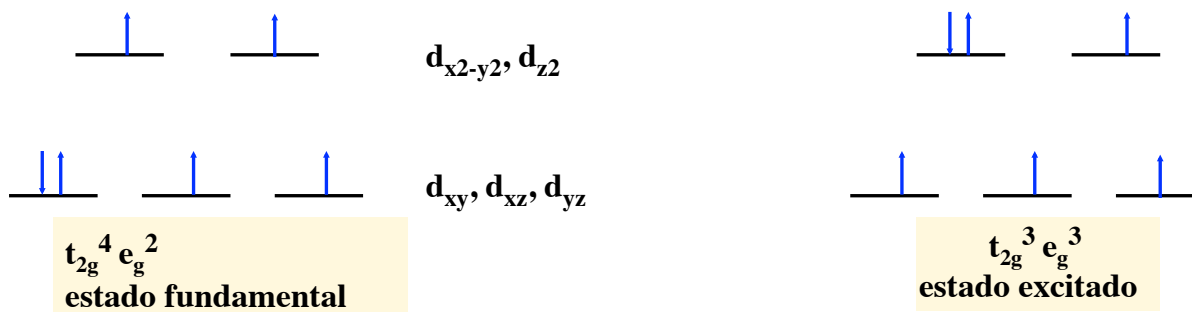
Complex Ion	Wavelength of light absorbed	Color of Light Absorbed	Color of Complex	
$[CoF_6]^{3-}$	700 (nm)	Red	Green	(high spin)
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	600, 420	Yellow, violet	Dark green	(low spin)
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	600, 400	Yellow, violet	Blue-green	(low spin)
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475, 340	Blue, violet	Yellow-orange	(low spin)
$[Co(en)_3]^{3+}$	470, 340	Blue, ultraviolet	Yellow-orange	(low spin)
$[Co(CN)_6]^{3-}$	310	Ultraviolet	Pale Yellow	(low spin)

The complex with fluoride ion, $[CoF_6]^{3-}$, is high spin and has one absorption band. The other complexes are low spin and have two absorption bands. In all but one case, one of these absorptions is in the visible region of the spectrum. The wavelengths refer to the center of that absorption band.

1. Espectros electrónicos: colores de los complejos

Predicción del n° de transiciones d-d en complejos octaédricos

Espectro electrónico de $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (d^6 , spin alto)



Como la ocupación t_{2g} en el estado excitado queda simétrica

las repulsiones interelectrónicas son las mismas

La excitación de 2 electrones estaría prohibida por el spin

sólo 1 banda

45

2. Propiedades magnéticas

3. Espectros ... y propiedades magnéticas

• Paramagnetismo

■ se origina por los electrones desapareados

• complejos de metales de transición

■ dos contribuciones al momento magnético

– momento magnético de spin

– momento magnético orbital

– $L \rightarrow n^\circ$ cuántico orbital total

– $S \rightarrow n^\circ$ cuántico de spin total

$$\mu_T^2 = \mu_L^2 + \mu_S^2 ;$$

los momentos magnéticos no son aditivos

$$\mu_T = [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}$$

• en muchos complejos iones metálicos 1ª serie de transición

■ valores calculados con fórmula de *spin-sólo* concuerdan con experimentales

$$\mu_{\text{ef(ss)}} = [4S(S+1)]^{1/2} ; \quad S = \sum m_s \rightarrow S = n/2$$

• ¿por qué puede ser despreciable la contribución orbital al μ_T ?

■ campo de los ligandos puede *bloquear* total o parcialmente esta contribución

46

2. Propiedades magnéticas

3. Espectros .. y propiedades magnéticas

- **Paramagnetismo**

- en muchos complejos iones metálicos 1ª serie de transición

– valores teóricos (fórmula spin-sólo) concuerdan con experimentales

Metal ion	d^n configuration	S	$\mu_{\text{eff}}(\text{spin-only}) / \mu_B$	Observed values of μ_{eff} / μ_B
Sc ³⁺ , Ti ⁴⁺	d^0	0	0	0
Ti ³⁺	d^1	$\frac{1}{2}$	1.73	1.7–1.8
V ³⁺	d^2	1	2.83	2.8–3.1
V ²⁺ , Cr ³⁺	d^3	$\frac{3}{2}$	3.87	3.7–3.9
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	d^4	2	4.90	4.8–4.9
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	d^5	$\frac{5}{2}$	5.92	5.7–6.0
Fe ²⁺ , Co ³⁺	d^6	2	4.90	5.0–5.6
Co ²⁺	d^7	$\frac{3}{2}$	3.87	4.3–5.2
Ni ²⁺	d^8	1	2.83	2.9–3.9
Cu ²⁺	d^9	$\frac{1}{2}$	1.73	1.9–2.1
Zn ²⁺	d^{10}	0	0	0

Spin-only values of μ_{eff} compared with approximate ranges of observed magnetic moments for high-spin complexes of first row d -block ions.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

47

2. Propiedades magnéticas

3. Espectros .. y propiedades magnéticas

- **Paramagnetismo**

- ¿por qué se *bloquea* la contribución orbital?

- requisitos para que haya contribución orbital:

- aparte del orbital que contiene el electrón considerado,
- debe estar disponible un orbital que reúna las características siguientes:
 - a) debe tener la misma forma y energía que el del electrón
 - b) debe poder transformarse mediante rotación en el orbital del electrón
 - c) no puede contener un electrón que tenga el mismo spin que el del electrón considerado

- resultados de aplicar los requisitos

- 1) los orbitales e tienen distinta simetría → no son interconvertibles
- 2) si los orbitales t están semi- (t_2^3) o totalmente llenos (t_2^6)
 - no es posible la “transferencia” de electrón

48

2. Propiedades magnéticas

• Resultados de aplicar los requisitos

■ podrá haber contribución orbital en los siguientes casos

– O_h de spin alto: $t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^4 e_g^2, t_{2g}^5 e_g^2$ (O_h spin bajo: $t_{2g}^4 e_g^0, t_{2g}^5 e_g^0$)

– T_d de spin alto: $e^2 t_2^1, e^2 t_2^2, e^4 t_2^4, e^4 t_2^5$

■ contribución orbital *bloqueada*:

– O_h : $t_{2g}^3 e_g^m$ $m = 0, 1, 2$

– O_h : $t_{2g}^6 e_g^m$ $m = 0, 1, 2, 3$

– T_d de spin alto: $e^1 t_2^0, e^2 t_2^0, e^2 t_2^3, e^3 t_2^3, e^4 t_2^3$

■ si la contribución orbital está bloqueada

– fórmula de *spin-sólo* permite calcular n ($n = n^0$ de electrones desapareados)

$$\mu_{ef} = [4S(S+1)]^{1/2}; \quad S = n/2 \rightarrow \mu_{ef} = [n(n+2)]^{1/2}$$

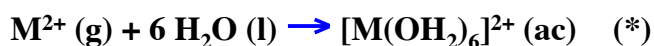
Propiedades magnéticas de complejos O_h de spín bajo de la 1ª serie de transición

configuración d^n	configuración complejo	S	$\mu_{ss} = [4S(S+1)]^{1/2}$	μ_{exp} (MB)	¿contribución orbital?
d^4	$t_{2g}^4 e_g^0$	1	2,83	3,2-3,3	SI
d^5	$t_{2g}^5 e_g^0$	$\frac{1}{2}$	1,73	1,8-2,5	SI
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	$\frac{1}{2}$	1,73	1,8-2,0	NO

4. Entalpías de hidratación de los iones d^n

Entalpías de hidratación iones dipositivos d^n

- energía desprendida cuando el ión gaseoso se hidrata

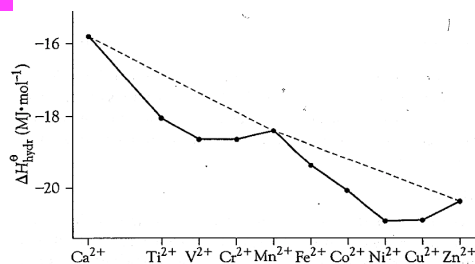


- ¿qué variación cabe esperar de ΔH_{hydr} a lo largo de la 1ª serie?

- ¿cómo varía la carga nuclear efectiva?
 - aumenta gradualmente
- ¿cómo variará la atracción electrostática $M^{2+}-OH_2$?
 - debe aumentar gradualmente

- ¿cuál es la variación experimental de ΔH_{hydr} ?

- sólo configuraciones d^0 , d^5 y d^{10} → se ajustan a variación lineal esperada
 - las que no tienen EECC
- los valores de ΔH_{hydr} son más negativos de lo esperado
 - se puede explicar teniendo en cuenta, esencialmente, las EECC's



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

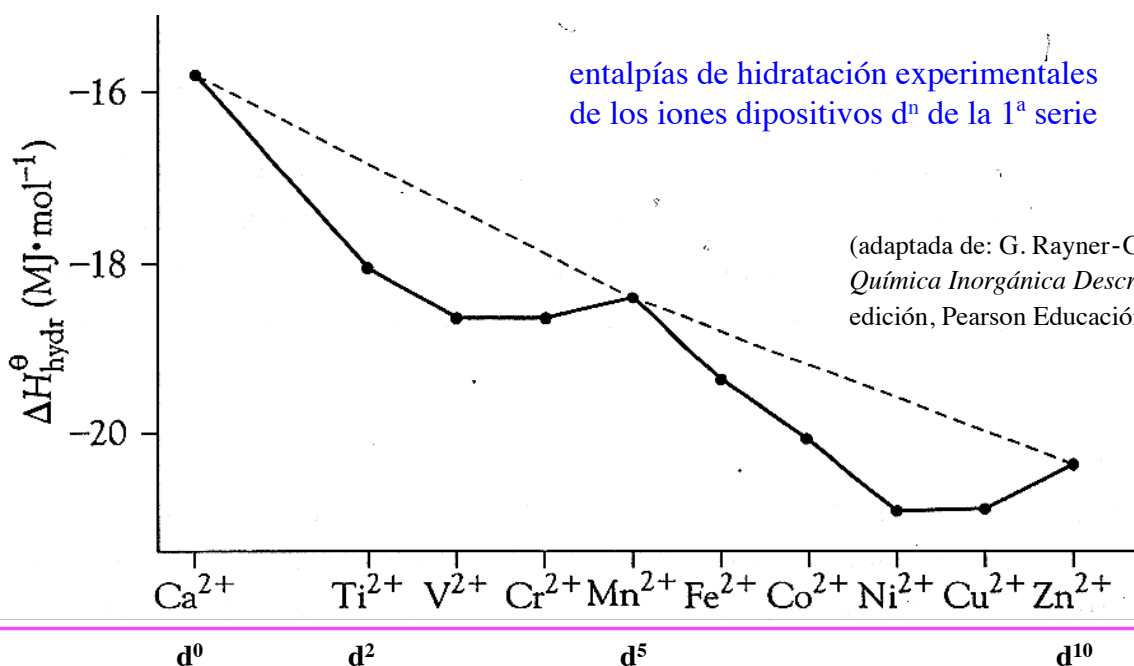
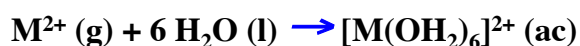
(*) todos los $M^{2+}(ac)$ de la 1ª serie son $M(H_2O)_6^{2+}$ O_h de spin alto

51

4. Entalpías de hidratación de los iones d^n

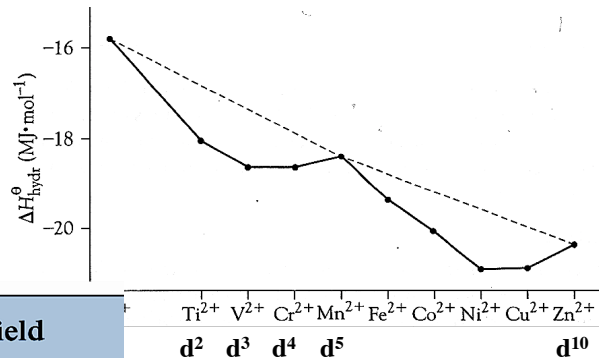
Entalpías de hidratación iones d^n

- energía desprendida cuando el ión gaseoso es hidratado



52

(adaptada de: G. Rayner-Canham,
Química Inorgánica Descriptiva, 2ª
edición, Pearson Educación, 2000)



d^n	High-spin = weak field	
	Electronic configuration	CFSE
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0.4\Delta_{\text{oct}}$
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	$-0.8\Delta_{\text{oct}}$
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$-1.2\Delta_{\text{oct}}$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0.6\Delta_{\text{oct}}$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0.4\Delta_{\text{oct}}$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0.8\Delta_{\text{oct}}$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-1.2\Delta_{\text{oct}}$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-0.6\Delta_{\text{oct}}$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

53

Exitos de la TCC

5. Exitos y Limitaciones de la TCC

- la TCC es capaz de explicar las propiedades magnéticas y también el color atendiendo a la estructura electrónica (predecir e interpretar espectros electrónicos)
- establece de forma empírica la serie espectroquímica
 - que permite hacer una cierta previsión sobre si el complejo será de espín alto o bajo en función de la posición del ligando en dicha serie
- permite explicar las variaciones en diversos parámetros termoquímicos

Limitaciones de la TCC

- no tiene capacidad para explicar por qué ciertos ligandos son de campo fuerte y otros de campo débil
- el CO origina un desdoblamiento grande a pesar de no tener carga y poseer un momento dipolar muy pequeño
- para explicar la serie espectroquímica debemos recurrir a la teoría de orbital molecular (TOM)
 - pero la TOM no proporciona resultados cuantitativos de forma simple

54

Limitaciones de la TCC

- a diferencia de la TOM, la TCC permite obtener con cálculos sencillos resultados sobre la estructura electrónica de los complejos
- pero no puede interpretar fenómenos o efectos cuyo origen sea la naturaleza parcialmente covalente del enlace

Teoría del campo de los ligandos (o T. ajustada de campo cristalino)

- es una ampliación de la TCC donde se introducen los efectos de covalencia *a posteriori* (*empíricamente*)
 - *partir de datos experimentales y recalcular ciertos parámetros (de Racah y Δ)*
 - uso de diagramas de Tanabe-Sugano (se verá en QI-III)