

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE IONES COMPLEJOS. COLORES DEBIDOS A TRANSICIONES d-d.

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com



Objetivos:

- Estudiar y comparar espectros de absorción de iones complejos de configuraciones d^1 y d^9 y las transiciones electrónicas d-d implicadas.
- Sintetizar complejos formados por vanadio y grupos peroxo (complejos de configuración d^0)

Iones de configuración d^1

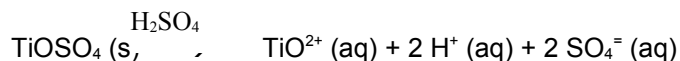
Obtención del espectro de absorción del ion hexacuotitanio (III) entre 350 y 650 nm.

Preparación de una solución del ion hexacuotitanio (III)

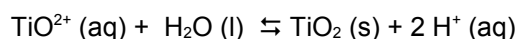
El dióxido de titanio es un óxido de color blanco insoluble por lo que, para obtener Ti (III), debió utilizarse el disgregante KHSO_4 (sólido de cristales transparentes) que reacciona con el TiO_2 para dar un compuesto de Ti (IV) soluble, el TiOSO_4 , de color blanco. Al calentar en un principio la mezcla, se observa una coloración amarilla intensa, que es el color que toma el TiO_2 cuando se calienta.



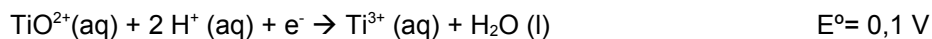
El sulfato de titanilo se disuelve en ácido sulfúrico, quedando los cationes TiO^{2+} en solución, y se filtra para eliminar el TiO_2 en suspensión que quedó sin reaccionar.

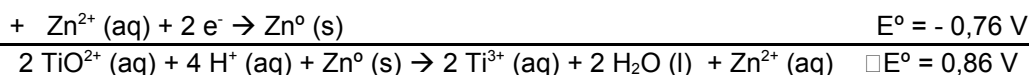


El TiOSO_4 no debe disolverse en agua porque hidroliza convirtiéndose nuevamente en dióxido de titanio.



El TiO^{2+} que resulta de la disolución del sulfato de titanilo en ácido sulfúrico, permite la reducción del Ti (IV) a Ti (III). Para efectuar la misma, se agregan granallas de zinc. El Ti (III), que se encuentra como $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en solución, es de color violeta.

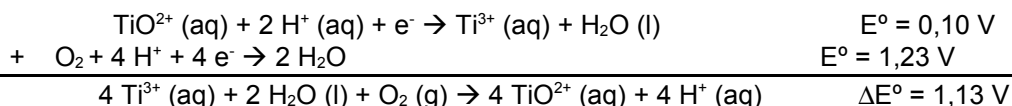




Poder reductor y valoración del ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

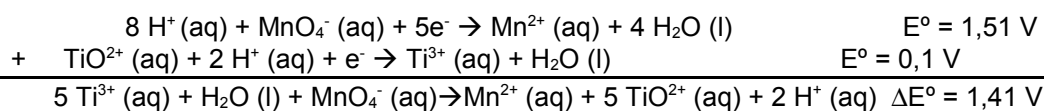
a) Reacción con oxígeno

Al insuflar aire en la solución de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, la misma se decolora. Esto se debe a la oxidación del Ti (III) a Ti (IV).



b) Valoración con solución de KMnO_4

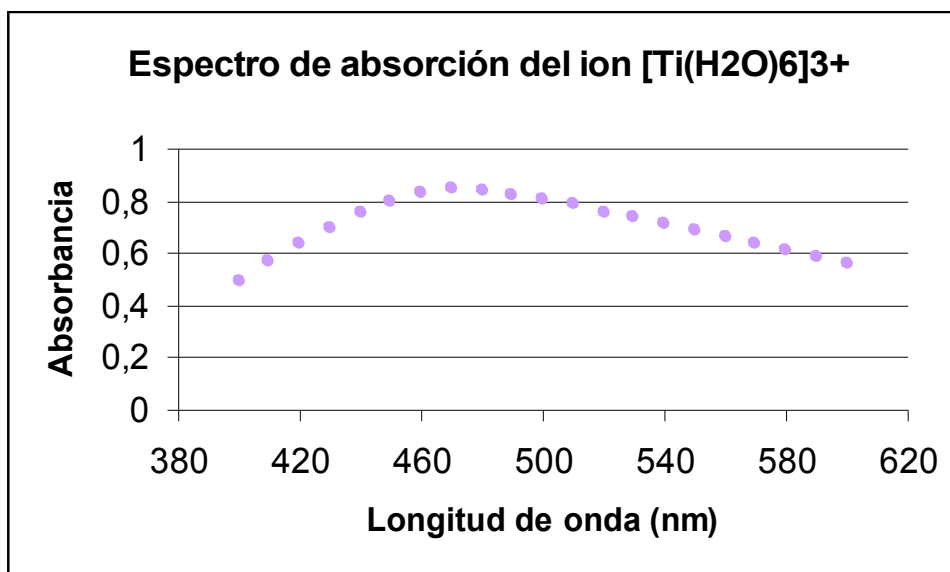
En el punto de equivalencia, luego de agregados 6 mL de permanganato de potasio, la solución se vuelve incolora. La reacción redox que ocurre es:



Volumen de Ti (III)	10 mL
Concentración de la solución de KMnO_4	0,01 N
Factor de corrección para la concentración de KMnO_4	0,924
Volumen de KMnO_4 utilizado	6 mL
Concentración de Ti (III)	0,028 M

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

λ (nm)	A
400	0,494
410	0,564
420	0,632
430	0,694
440	0,756
450	0,800
460	0,831
470	0,845
480	0,840
490	0,824
500	0,806
510	0,785
520	0,757
530	0,738
540	0,712
550	0,686
560	0,660
570	0,636
580	0,610
590	0,586
600	0,562



El ion Ti (III) conforma el centro del complejo octaédrico $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y por lo tanto, como ion de configuración d^1 , posee un único electrón en los orbitales d, más precisamente, en el t_{2g} . Este ion absorbe luz en el espectro visible y convierte dicha energía en energía de excitación del electrón, desde un orbital t_{2g} a un orbital e_g de mayor energía. Es por ello que la energía asociada a dicha transición, corresponde a la diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g , Δ_0 , consecuencia de los efectos del campo cristalino.

El máximo de absorción, como lo muestra el gráfico de absorbancia en función de longitud de onda, se encuentra a los 470 nm. Este valor indica que el complejo debería haber tenido un color más rojizo que violáceo, cosa que no observamos. La posición teórica del máximo para el ion hexacuotitanio es en realidad 500 nm, que se corresponde con el color violeta observado experimentalmente.

Usando la fórmula $E = h c/\lambda$, calculamos la energía asociada a la transición d-d involucrada:

$$E = h c/\lambda \rightarrow \Delta_0 = h c/\lambda$$

$$\Delta_0 = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}}{1000 \text{ J/kJ} \cdot 470 \text{ nm} \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ m/nm}}$$

$$\Delta_0 = 255 \text{ KJ/mol}$$

Utilizando la concentración de la solución calculada con la valoración con permanganato de potasio y el valor máximo encontrado para la absorbancia, y conociendo que el camino óptico es igual a 1 cm, usamos la fórmula $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ para calcular el coeficiente de absorptividad molar correspondiente al hexacuotitanio (III) para $\lambda = 470 \text{ nm}$.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \rightarrow \epsilon = A/l \cdot c$$

$$\epsilon = 0,845 / 1 \text{ cm} \cdot 0,028 \text{ M}$$

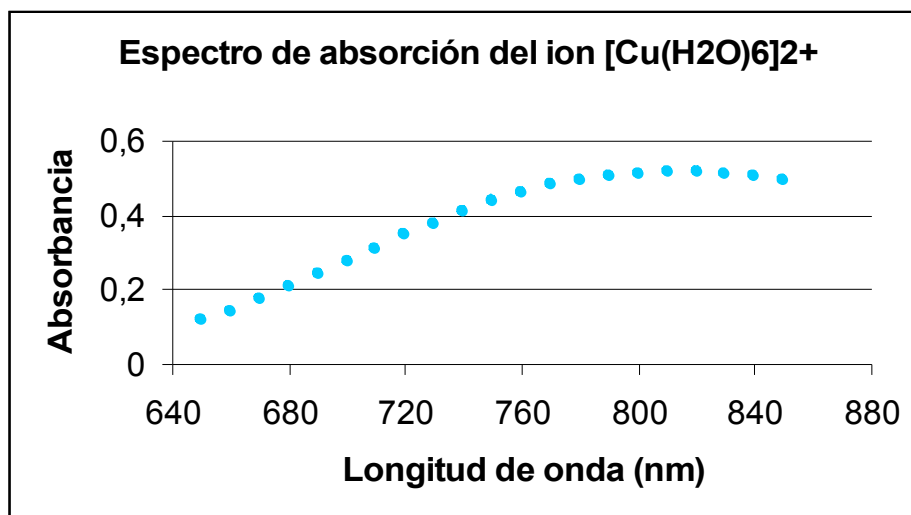
$$\epsilon = 30,2 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

Iones de configuración d^9

Obtención del espectro de absorción del ion hexacuocobre (II)

Preparamos una solución de sulfato de cobre (celeste) y obtuvimos su espectro de absorción.

λ (nm)	Absorbancia
650	0,116
660	0,142
670	0,172
680	0,205
690	0,239
700	0,274
710	0,310
720	0,345
730	0,378
740	0,409
750	0,438
760	0,461
770	0,482
780	0,496
790	0,504
800	0,512
810	0,515
820	0,514
830	0,510
840	0,504
850	0,495



Al igual que en el caso del Ti (III), el Cu (II) se encuentra en el centro de un complejo de geometría octaédrica, pero, en este caso, el catión posee nueve electrones en sus orbitales d en vez de uno como el Ti (III). Sin embargo, a pesar de esta diferencia, en el caso de este complejo, también existe una única transición d-d posible, de un orbital t_{2g} a un orbital e_g . Por eso, al calcular la energía asociada a la transición, estamos calculando la diferencia de energía entre los dos “grupos de orbitales degenerados” que se forman con el desdoblamiento octaédrico.

$$E = h c / \lambda \rightarrow \Delta_0 = h c / \lambda$$

$$\Delta_0 = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \\ 1000 \text{ J/kJ} \cdot 810 \text{ nm} \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ m/nm}$$

$$\Delta_0 = 148 \text{ KJ/mol}$$

También calculamos el coeficiente de absorptividad molar de este complejo para una longitud de onda igual a 810 nm:

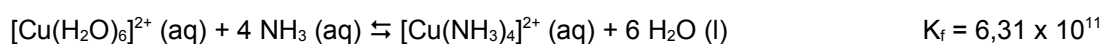
$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \rightarrow \epsilon = A / l \cdot c$$

$$\epsilon = 0,515 / 1 \text{ cm} \cdot 0,04 \text{ M}$$

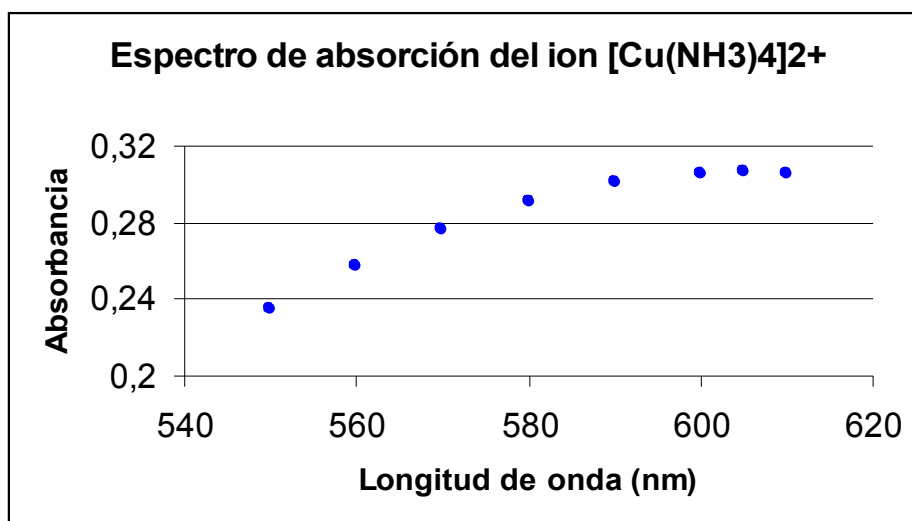
$$\epsilon = 12,9 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

Influencia del agregado de NH₃

Al agregar amoníaco a la solución de Cu (II), se forma el complejo tetrammincobre, de color azul intenso.



λ (nm)	Absorbancia
550	0,235
560	0,257
570	0,276
580	0,291
590	0,301
600	0,305
605	0,306
610	0,305



El máximo de absorptancia para este complejo se encuentra a los 605 nm, que corresponde al color naranja, lo que se condice con que observemos al complejo de color azul intenso.

Este complejo, a diferencia de los dos estudiados anteriormente, no posee geometría octaédrica, sino que las moléculas ligantes se acomodan alrededor del Cu (II) formando un cuadrado plano. Por lo tanto, la energía que calculamos (correspondiente a la transición electrónica), es la Δ_{sp} , la diferencia de energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ y el d_{xy} .*

$$E = h c / \lambda \rightarrow \Delta_0 = h c / \lambda$$

$$\Delta_{sp} = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \\ 1000 \text{ J/kJ} \cdot 605 \text{ nm} \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ m/nm}$$

$$\Delta_{sp} = 198 \text{ KJ/mol}$$

* También podrá considerarse la geometría del complejo como tetragonal, con dos moléculas de agua muy alejadas en el eje z, en cuyo caso la energía calculada podría llegar a ser la diferencia entre el orbital $d_{x^2-y^2}$ y el d_{z^2} .

También calculamos el coeficiente de absortividad molar de este complejo para una longitud de onda igual a 810 nm:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \rightarrow \epsilon = A/l \cdot c$$

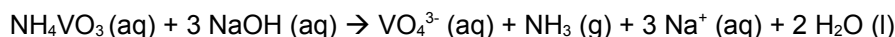
$$\epsilon = 0,306 / 1 \text{ cm} \cdot 6.67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\epsilon = 45,9 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

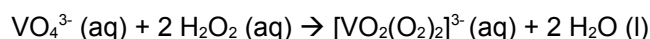
Nota: para el valor de la concentración utilizado en el cálculo de ϵ , aproximamos considerando que todo el Cu (II) se compleja con el amoníaco, por el alto valor de la constante de formación del complejo resultante.

Iones de configuración d^0 : peroxocomplejos

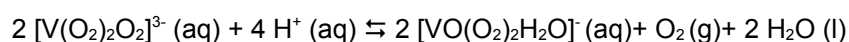
La sal vanadato de amonio disuelta en hidróxido de sodio da lugar a la formación del anión VO_4^{3-} , que es la especie estable de V (V) a pH básico. Este anión, al igual que las otras especies presentes en la solución, es incoloro.



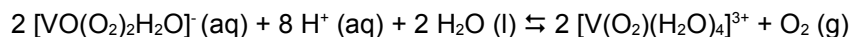
Agregando peróxido de hidrógeno a la solución, observamos que ésta tomó una coloración amarilla, debido a la formación del complejo $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$:



Posteriormente, agregamos ácido clorhídrico, que aporta al medio los protones necesario para la formación de un segundo complejo, también de color amarillo: el $[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$.



Continuamos agregando HCl hasta que la solución viró su color de amarillo a rojo. En exceso de H^+ , el equilibrio que se establece es el siguiente:



donde la coloración rojiza está dada por el complejo $2 [\text{V}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$. Continuamos agregando HCl y el color rojo de la solución se intensificó, debido al desplazamiento de la reacción anterior hacia la formación de productos.

Conclusiones

Analizando los espectros de absorción obtenidos para los tres complejos estudiados y realizando las comparaciones pertinentes pudimos llegar a varias conclusiones acerca de las transiciones electrónicas d-d. Además, mediante la síntesis de los peroxocomplejos de vanadio, estudiamos también otro tipo de transiciones.

- Las transiciones electrónicas y los valores de absorbancia a ellas asociados, nos permiten explicar el color de los complejos. El hexaacuotitanio (III), de color violeta, tiene su máximo de absorción a los 500 nm. El valor hallado experimentalmente resultó

ser 470 nm, que correspondería con un color más rojizo. Este error puede deberse a aproximaciones en los cálculos, a una calibración inexacta del espectrofotómetro o, probablemente, a la oxidación de parte del titanio (III) a titanio (IV) por el oxígeno presente en el aire. El máximo de absorción del hexaacuocobre (II) se encuentra a los 810 nm. A simple vista, esto debería indicarnos que el complejo estudiado es incoloro. Sin embargo, no hay que olvidar que el valor de longitud de onda es sólo el máximo de una curva que representa el valor más probable de absorción y no el único posible. La forma de campana del gráfico indica que el complejo absorbe en una franja de longitudes de onda, tomando los mayores valores de absorbancia en la zona de longitudes de onda correspondientes al color rojo, y a ello se debe su coloración celeste poco intensa. El máximo valor de absorbancia para el complejo tetraammincobre (II) se encuentra para un valor de λ igual a 605 nm. Este valor se condice perfectamente con el color azul intenso observado en el complejo. Hasta aquí, se han estudiado los colores de complejos debidos a transiciones d-d. El caso de los peroxocomplejos de vanadio (V) (catión que no posee electrones en sus orbitales d) nos muestra que la coloración de esta clase de compuestos también se puede deber a transiciones electrónicas distintas, entre los ligandos y el metal.

- Mediante el estudio de los peroxocomplejos de vanadio pudimos comprobar la capacidad del O_2^{2-} como complejante y la estabilidad de los complejos formados a diferentes pH.
- Comparación de los valores de energía correspondientes a las transiciones:
Tanto el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ como el $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ presentan valores de energía de las transiciones que se corresponden con la diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g del desdoblamiento octaédrico producido por los efectos del campo cristalino. Sin embargo, el valor hallado para el Ti (III) es mayor que el hallado para el Cu (II). Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta la carga y la electronegatividad de los cationes (ya que el radio en este caso es similar por lo que no participaría de las diferencias). El catión Ti (III) tiene una carga más elevada que el catión Cu (II), a la vez que es también más electronegativo. El hecho de una carga mayor provoca una mayor atracción entre el metal y los ligandos y por ende una mayor interacción entre los mismos con el consiguiente aumento en la separación energética de los orbitales t_{2g} y e_g. A la vez, el hecho de que la electronegatividad del Ti (III) sea menor, hace que sus orbitales atómicos se parezcan más a los del agua (ligando), lo que lleva a un mejor solapamiento y por ende, una vez más, un mayor desdoblamiento de los orbitales d. El mayor valor de energía de transición calculado corresponde al complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta la capacidad complejante del NH₃ con respecto al H₂O y también la geometría del complejo. Como explicamos anteriormente, la geometría asociada a este complejo es la plana cuadrada o, en su defecto, la tetragonal. La diferencia de energía entre los orbitales implicados en la transición en este complejo es mayor que la diferencia energética entre los orbitales t_{2g} y e_g de los complejos octaédricos. Además, el amoníaco tiene mayor fuerza como ligante que el agua, lo que genera un mejor solapamiento con el metal y por ende un alejamiento mayor entre los orbitales d.
- Comparación de los valores del coeficiente de absorción molar:
El coeficiente de absorción molar es un índice de la probabilidad de que ocurra una determinada transición; así, para ϵ grandes, la probabilidad de que ocurra dicha transición es grande y lo contrario ocurre para valores pequeños de ϵ . Los valores calculados en este trabajo aumentan en el siguiente orden: ϵ hexaacuocobre (II) < ϵ hexaacuotitanio (III) < ϵ tetraammincobre (II). Los valores de este coeficiente están directamente relacionados con la magnitud del desdoblamiento. Las transiciones entre orbitales de la misma especie, según la teoría cuántica, están enteramente prohibidas. Sin embargo, aunque las transiciones aquí estudiadas se dan entre orbitales iguales (transiciones d-d), estos orbitales no son degenerados, ya que como hemos visto, sufren los efectos del campo cristalino y se desdoblan, produciéndose una diferencia de energía entre ellos. Así, los orbitales d “menos parecidos”, es decir, los que se caracterizan por un Δ_0 o Δ_{sp} mayor, van acompañados de un ϵ mayor y la transición electrónica es más probable.

Bibliografía:

- Cotton, Wilkinson et al.; *Química Inorgánica Avanzada*; Editorial Limusa-Noriega.
- Shriver, D. F. et al.; *Química Inorgánica*; Ed Reverté.
- Cotton, F., Wilkinson, G.; *Química Inorgánica Básica*; Editorial Limusa.
- Basolo, F., Jonson, R.; *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté.

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com