

# Determinación de la energía de estabilización

Juan Barbosa<sup>1,2\*</sup>, Alejandro Camacho<sup>1,3\*\*</sup>

## Abstract

El complejo tris(etilendiamin)cromo (III) es sintetizado en el laboratorio. Las energías de estabilización de los compuestos tris(etilendiamin)cromo (III) y tetra(acuo)di(cloro)cromo (III) se determinan en  $\Delta_0 = 2.63$ ,  $\Delta_0 = 1.98$  eV correspondientemente. Adicionalmente se realizan estudios teóricos entorno al acetilacetato de cromo (III), los resultados son comparados con los valores teóricos asociados al diagrama de Tanabe - Sugano para un metal de transición  $d^3$ .

## Keywords

Tanabe - Sugano, campo cristalino, campo de ligandos, serie espectroquímica, energía de estabilización

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

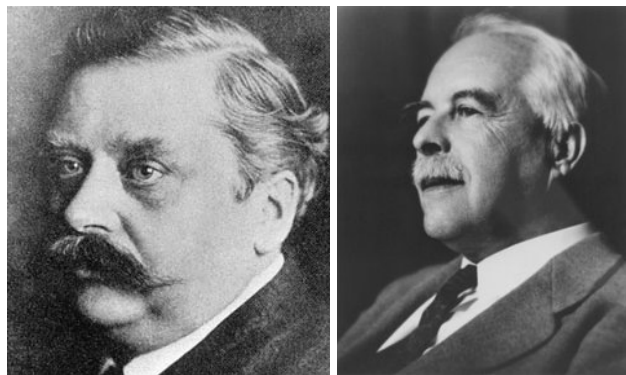
<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

\*Email: js.barbosa10@uniandes.edu.co

\*\*Email: a.camacho10@uniandes.edu.co

## Introducción

Si bien los complejos de coordinación eran sintetizados con frecuencia antes del siglo XVIII dado su atractivo color para los pintores y la industria textil de la época, fue únicamente hasta el siglo XIX con la teoría de Werner que el estudio de formal de los compuestos de coordinación tuvo un inicio. La teoría de Werner fue la primera en considerar especies neutras ligadas a un metal. Si bien la teoría de Werner logró explicar la estequiometría de los complejos de coordinación y su estructura, además de la distinción entre la valencia primaria y secundaria, términos hoy conocidos como estado de oxidación y número de coordinación, la teoría no daba explicación sobre la naturaleza del enlace [?].

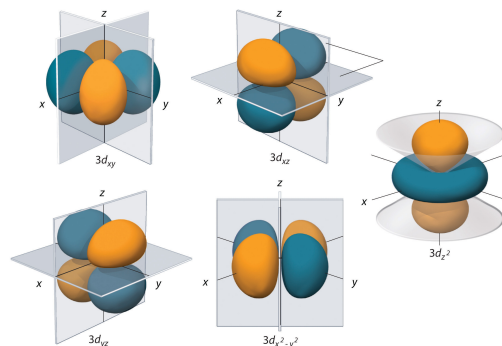


**Figura 1.** Alfred Werner [?] y Gilbert Lewis [?], grandes contribuyentes a la química de coordinación.

El siguiente avance fue hecho por Gilbert N. Lewis, químico norteamericano, al generalizar el concepto de ácido base extendiéndolo hasta los complejos de coordinación, los cuales se originaban como aductos de la

reacción de una especie que acepta electrones de otra que los cede, dichas especies hoy reciben el nombre de ácidos y bases de Lewis. Sobre el siglo XX surge la llamada teoría del campo cristalino, la cual finalmente da explicación a la coloración de los complejos de coordinación, así como las propiedades magnéticas del mismo. Con el desarrollo de la cuántica y la teoría del orbital molecular, se incluyen mejoras a la teoría del campo cristalino alcanzando así la teoría del campo de ligandos. En esta última teoría se tienen en cuenta el carácter  $\sigma$  ó  $\pi$  del enlace metal ligando, dando explicación la naturaleza del enlace coordinativo.

Tanto en el campo cristalino como en el campo de ligandos, para un complejo octaédrico los orbitales  $d$  se desdoblan debido a la geometría de los orbitales. En una geometría octaédrica los ligandos se ubican en los ejes  $x$  y  $y$  (ecuatoriales) y  $z$  (axiales), en el caso de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  la energía aumentará debido a que se encuentran en el eje de los ligandos como se observa en la ???. Lo contrario sucede con los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  [?].



**Figura 2.** Geometría de los orbitales  $d$  [?].

La energía de desdoblamiento recibe el nombre de energía de estabilización del campo y se simboliza como  $\Delta_0$  como se observa en la ???. Adicionalmente es necesario tener en cuenta que debido a la simetría electrónica los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  reciben el nombre de  $e_g$  y se dice que están doblemente degenerados. Los orbitales  $d$  restantes reciben el nombre de  $t_{2g}$  y se encuentran triplemente degenerados.

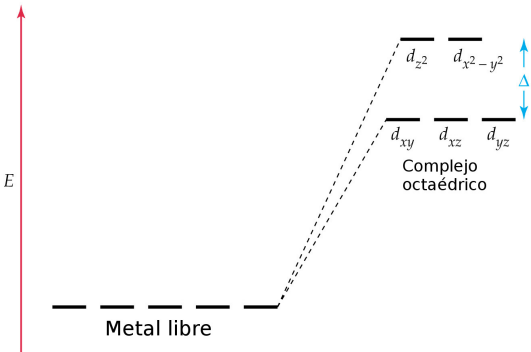


Figura 3. Desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un complejo octaédrico. Modificado de [?].

1. Metodología

En un beaker son adicionados 2 mL de ácido clorhídrico 6 M junto con 1.0 g de zinc elemental. En un balón de 50 mL son adicionados 2.632 g de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  seguidos de 10 mL de etilendiamina pura y 10 mL de etanol, junto con el zinc previamente lavado con HCl. El balón es sometido a reflujo sobre un baño de arena por cerca de 90 minutos. El producto obtenido es filtrado al vacío y lavado continuamente con etanol frío.

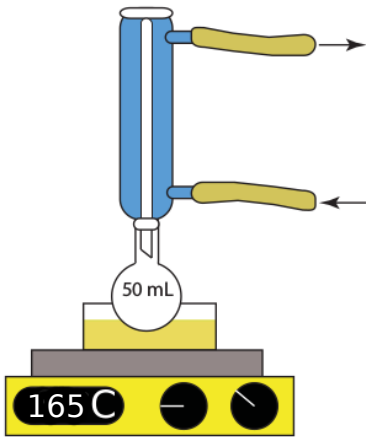


Figura 4. Montaje experimental usado en el laboratorio.

2. Resultados y Discusión

Los complejos sintetizados corresponden con el  $[\text{Cr}(\text{en})_3]$  y el  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , los mismos fueron analizados por espectroscopía UV-vis. Para ambos se obtuvieron dos bandas de absorción características, las concentraciones de dilución fueron: 5.30 mM y 4.65 mM, para el  $[\text{Cr}(\text{en})_3]$  y  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  correspondientemente.

Tabla 1. Bandas obtenidas para los complejos de cromo.

	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]$
$\lambda$ (nm)	435.0 625.0	359.0 470.0
Abs (u.a.)	0.156 0.111	0.346 0.172

Usando la ley de Lambert–Beer es posible conocer el coeficiente de extinción molar para ambos compuestos:

$$\mathcal{E} = \frac{A}{cb} \tag{1}$$

Usando la ecuación anterior y las absorbancias de la ?? se obtiene:

Tabla 2. Coeficientes de extinción molar para las dos bandas observadas en los complejos de cromo.

	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]$
$\mathcal{E}$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	33.5 23.9	67.2 32.5

Teniendo en cuenta la energía de un fotón es posible determinar la energía de un electrón para realizar una transición de los de baja energía del complejo octaédrico hasta los de mayor energía.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \Delta_0 \tag{2}$$

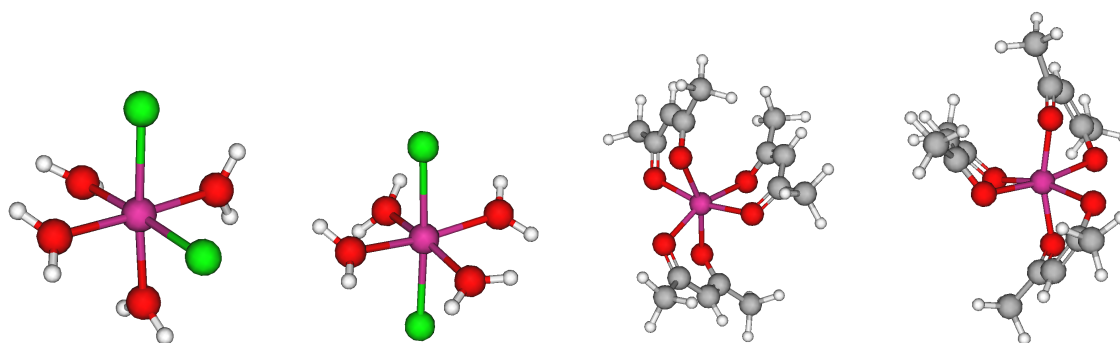
Tabla 3. Energía de la transición electrónica para los distintos complejos de cromo.

	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]$
$E$ (eV)	2.85 1.98	3.45 2.64

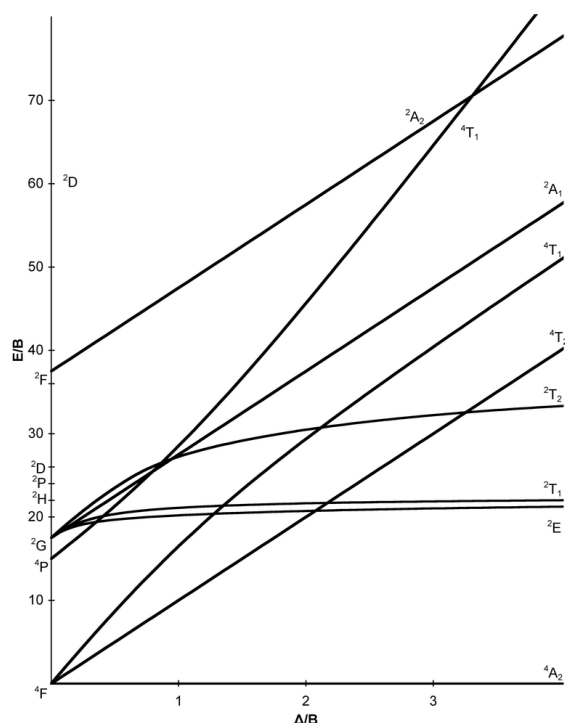
Con el objetivo de encontrar el parámetro de Racah  $B$  el cual permite conocer el grado de repulsión entre los electrones enlazados en el complejo, es necesario usar el diagrama de Tanabe-Sugano para un metal  $d^3$  el cual se puede observar en la ???. Para  $d^3$  el estado basal corresponde con  $^4A_{2g}$ , dado que se debe mantener el spín las únicas transiciones permitidas corresponden con  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}(F)$  y  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ .

La relación transición-energía ( $E_2 > E_1$ ) corresponde con:

$$\begin{aligned} E_1 &\implies ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}(F) \\ E_2 &\implies ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F) \end{aligned} \tag{3}$$



**Figura 5.** Isómeros de los complejos de cromo. A la izquierda los isómeros cis-trans del  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , a la derecha los isómeros  $\Delta$ - $\Lambda$   $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ .



**Figura 6.** Diagrama de Tanabe-Sugano para un metal  $d^3$ .

Con la información anterior es posible aplicar un algoritmo con el objetivo de evitar el uso del diagrama de Tanabe-Sugano directamente, dicho algoritmo se encuentra disponible en [GitHub](https://github.com/ricardo-ayres/pynabe-sugano)<sup>1</sup>.

**Tabla 4.** Parámetros de Tanabe-Sugano.

	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]$
$\Delta_0$ (eV)	1.98	2.63
$B$ (eV)	0.089	0.077

<sup>1</sup><https://github.com/ricardo-ayres/pynabe-sugano>

El resultado de los parámetros de Racah para ambos complejos de transición resulta interesante por el orden encontrado. Si bien la etilendiamina es un ligando considerablemente voluminoso, la interacción con el metal tiene lugar con los átomos de nitrógeno, los cuales son menos electronegativos que los átomos de oxígeno y cloro a los que se encuentra coordinado el  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , esta diferencia de electronegatividad puede explicar porque la repulsión electrostática es menor para el complejo con etilendiamina.

En el caso de las energías de estabilización tiene sentido el orden encontrado, la etilendiamina es un ligando  $\sigma$  donador, lo cual restringe la interacción puesto que no permite retrodonación. Además de esto la etilendiamina es un ligando bidentado y considerablemente más voluminoso que los ligandos cloro y acuo. Esto implica que los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  se desestabilizan considerablemente aumentando la energía del campo cristalino, lo cual a su vez causa una distorsión del octaédro como se observa en la ?? con el  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ .

### 3. Preguntas

**El espectro visible del complejo  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  es significativamente diferente a los espectros de los otros compuestos, por qué?**

En la ?? se observa la diferencia entre los ligando acuo y cloro, respecto al acetilacetato. El volumen del ligando tiende a distorsionar el octaédro generando una mayor degeneración de los niveles de energía. Adicionalmente la deslocalización de los electrones  $\pi$  de los dobles enlaces del carbonil y carbono-carbono permiten la resonancia del acetilacetato.

**El orden de los ligandos obtenido en este experimento corresponde a la serie espectroquímica establecida? Explique cualquier desviación**

Como fue discutido en el análisis el orden obtenido fue:  $[\text{Cr}(\text{en})_3] > [\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , lo cual implica que  $(\text{en}) > \text{Cl}^- \& \text{H}_2\text{O}$ .

### Tomando en cuenta los cambios en los espectros de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante el tiempo, ¿Cuál reacción está ocurriendo?

A pesar de no haber obtenido dichos espectros, se puede pensar que la reacción que ocurre es tiene que ver con la sustitución de los ligandos cloro por oxígenos, dando lugar a un compuesto binuclear de óxido de cromo (III).

### Bandas débiles con coeficientes de extinción 1% son normalmente observados a longitudes de onda grandes en espectros de muchos complejos de Cr (III)

Una regla general para la espectroscopía tiene que ver con las intensidades, intensidades bajas implican transiciones prohibidas. En el caso de la espectroscopía UV-vis, las transiciones prohibidas son orbitales  $d-d$  y transiciones con cambio de espín.

### Mn (II) y Fe (II) son ejemplos para iones de metales de transición que normalmente son más débilmente coloreados que otros iones de metales de transición.

En el caso de los compuestos high spin de estos metales, las coloraciones son débiles debido a que todas las transiciones son prohibidas por espín.

### Al contrario a la mayoría de los complejos de Mn (II), el compuesto $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ tiene una coloración muy fuerte.

El ligando ciano se encuentra entre los ligandos más fuertes de la serie espectroquímica, esto implica que la energía de estabilización del complejo es considerablemente alta, lo cual da lugar a bandas a longitudes de onda cortas y de alta intensidad.

## 4. Conclusiones

A partir del uso del diagrama de Tanabe - Sugano fue posible establecer la energía de estabilización de los dos complejos de coordinación sintetizados en el laboratorio, además fue posible explicar el orden obtenido en los parámetros de Racah en términos de las interacciones electroestáticas a las que se encuentran sometidos los metales y sus ligandos.

La teoría del campo cristalino permite explicar efectivamente la coloración de los distintos complejos de coordinación. La energía de estabilización encontrada para los dos complejos tris(etilendiamin)cromo (III) y tetra(acuo)di(cloro)cromo (III),  $\Delta_0 = 2.63$ ,  $\Delta_0 = 1.98$  eV, concuerda con lo esperado según la serie espectroquímica.

## Notas y Referencias

- [1] Silberberg, M. S. *Principles of general chemistry*, 2nd ed.; McGraw-Hill: Dubuque, IA, 2009.
- [2] Alfred Werner, (December 12, 1866 - November 15, 1919), Nobel Prize Winner. Retrieved from *Nobel-prize.org*.
- [3] Gilbert Newton Lewis, (October 23, 1875 - March 23, 1946), American physical chemist. Retrieved from *Wikipedia.org*.