

**VI**  
**ESPECTROSCOPIA**  
**ELECTRÓNICA**

## VI. 1. Espectros electrónicos UV-Visible e infrarrojo próximo

### 🍏 Introducción

Los compuestos de metales de transición que tienen capas *d* incompletas absorben determinadas longitudes de onda en la región visible del espectro. Estas absorciones suelen extenderse, casi siempre, a las regiones del infrarrojo próximo<sup>[1]</sup> y dependen de la energía de los orbitales *d*, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos, que vienen condicionados por el estado de oxidación del metal, el número y clase de ligandos y la geometría de los complejos.

Los parámetros importantes que caracterizan las bandas en los espectros son el coeficiente de extinción molar  $\epsilon_{\text{máx}}$  y la longitud de onda  $\lambda_{\text{máx}}$ .

Una correcta interpretación de un espectro, puede proporcionar una considerable información sobre el número de coordinación y la geometría del complejo.

En este trabajo, se han registrado los espectros electrónicos en las regiones uv-visible e infrarrojo próximo.

- Los espectros se han registrado en dos aparatos diferentes. En uno de ellos se ha registrado el espectro en el intervalo de longitud de onda 900-200 nm, en solución y en sólido (mediante la técnica de reflectancia difusa, utilizando KBr como sustancia soporte). En el segundo aparato entre 2000 y 400 nm, en solución.

- En ambos casos las concentraciones utilizadas son del orden  $10^{-3}$  M.

Para llevar a cabo el estudio, se han dividido los espectros en tres zonas:

#### Región Ultravioleta:

- Se observan bandas muy intensas debidas a transiciones de los anillos aromáticos ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), ( $n \rightarrow \pi^*$ ) y del par electrónico de los átomos dadores N y O. En esta zona también, se pueden observar bandas de algunos grupos o iones inorgánicos como resultado de transiciones internas<sup>[2]</sup>.

- Las absorciones debidas a la transferencia de carga entre el metal y los ligandos. Estas absorciones son de baja intensidad, y a veces no se distinguen, ya que se localizan en zonas donde aparecen otras bandas de intensidad mucho mayor.

- Absorciones debidas al propio disolvente utilizado.

También, hay que mencionar que los disolventes podrán intervenir en la esfera de coordinación, mediante reacciones de disociación o mecanismos de sustitución de los ligandos, ya que muchos disolventes son ligandos potenciales y pueden competir con los otros ligandos para ocupar un lugar en la esfera de coordinación del metal.

Región del visible e infrarrojo próximo:

- Se observan las bandas debidas a transiciones ( $d-d$ ) correspondientes al ion metálico. Estas bandas pueden ser intensas o débiles <sup>[1,3]</sup>.

En general, el número, la posición, así como la intensidad de las bandas, permiten determinar la geometría de los complejos <sup>[4]</sup>.

◇◇ La gran intensidad de las bandas en la región ultravioleta impide un estudio de las bandas pertenecientes a las transiciones ( $d-d$ ) en esta región del espectro. Sólo, en algunos casos, se observan unas pequeñas bandas en forma de hombro entre 350-500 nm.

Por todo ésto, es difícil sacar conclusiones definitivas sobre el número de coordinación y la geometría de un complejo, sin hacer otros estudios adicionales.

## VI. 2. Espectros electrónicos del Ni (II)

### a). Generalidades:

El ion metálico Ni(II) presenta una configuración electrónica [Ar] 3d<sup>8</sup> con un estado fundamental <sup>3</sup>F <sup>[1, 5]</sup>. Forma un gran número de complejos, la mayoría de ellos con coordinaciones que van de 4 a 6 y presentan todo tipo de estructuras.

Además de las estructuras más comunes, existen a menudo estructuras intermedias, resultantes de complicados equilibrios <sup>[4]</sup>.

**🍏 Ni(II) hexacoordinado.**
**• Complejos octaédricos.**

Es el número máximo de coordinación que puede tener el ion Ni(II). Los complejos de esta geometría son de color azul púrpura y verdes [4].

En la (Fig. 1) se muestra la variación de energía de los diferentes niveles energéticos de un catión  $d^8$  en función de la energía de desdoblamiento en un campo  $Oh$ .

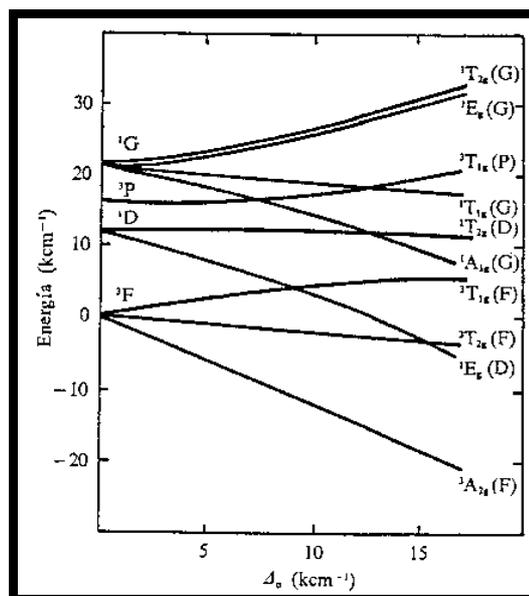


Fig. 1. Diagrama de niveles de energía del Ni(II) en campos octaédricos

Según la diagrama, se esperarían tres transiciones permitidas por las reglas de spín [1, 4-7].

${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
1200-900 nm	720-540 nm	500-330 nm

Los valores de los coeficientes de extinción molar de estas bandas son muy pequeños entre 1 y  $30 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Además de las bandas mencionadas, aparecen otras dos bandas en la región uv-visible debidas a transiciones prohibidas  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$  y  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$  [8].

	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
$[\text{NiF}_6]^{4-}$ [9]	1380(6)	798(11)	648(1)	420(23)
$\text{NiCl}_2$ [5]	1388	869	***	456
$\text{NiBr}_2$ [5]	1470	847	***	485
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ [5]	930	571	***	354

Entre paréntesis se indican los coeficientes de extinción molar ( $\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y los valores de  $\lambda$  están dados en nm.

• **Complejos Oh distorsionados.**

- Para los compuestos **tetragonalmente distorsionados**, el diagrama de niveles de energía se muestra en la (Fig. 2) [5, 9, 10].

Todas las transiciones son permitidas, siendo la transición  ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g(T_{1g})$  la más intensa.

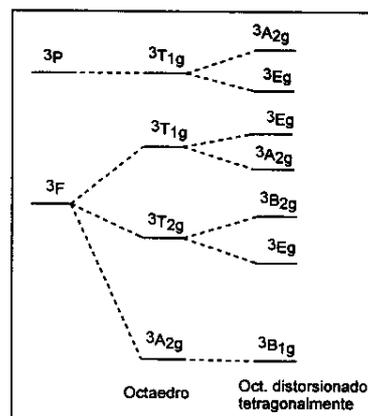


Fig. 2.

*Desdoblamiento de niveles en un campo tetragonal*

${}^3B_{1g}$	$\rightarrow {}^3E_g(T_{2g})$	$\rightarrow {}^3B_{2g}(T_{2g})$	$\rightarrow {}^3A_{2g}(T_{1g})$	$\rightarrow {}^3E_g(T_{1g})$	$\rightarrow {}^3A_{2g}(P)$	$\rightarrow {}^3E_g(P)$
Ni(pyz) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> [5, 9, 10]	1250 nm	913 nm	770 nm	610 nm	377 nm	

pyz = pirazina.

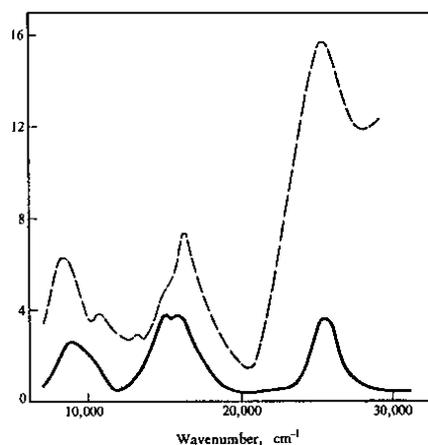


Fig. 3. Espectros electrónicos de  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  (—) y  $Ni(py)_4Cl_2$  (- - -) [5]

- Los compuestos **trigonalmente distorsionados**, son muy pocos y muy parecidos a los Oh, presentando el mismo número de bandas.

	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
$[Ni(bipy)_3]^{2+}$ [10]	870 nm	790(7) nm	520 nm	385 nm

bipy = 2,2'-bipiridina; entre paréntesis se indican los coeficientes de extinción molar ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

**🍏 Ni(II) pentacoordinado.**

Para los complejos con cinco coordinaciones, se conocen ejemplos de las dos geometrías posibles (*BPT* y *PBC*) tanto de alto espín ( $S = 1$ ) como de bajo espín ( $S = 0$ )<sup>[4,5]</sup>.

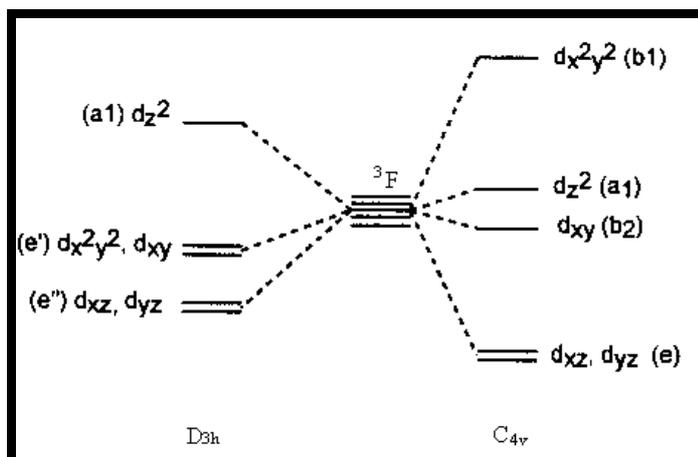


Fig. 4. Diagrama de niveles de energía del Ni(II) en  $D_{3h}$  y  $C_{4v}$

**• Pirámide de base cuadrada ( $C_{4v}$ ).**

- En los compuestos de **bajo espín** con una configuración electrónica  $(b_2)^2(e)^4(a_1)^2$ , se observa una sola banda ancha en el visible ( ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ) (470 nm) resultante de varias absorciones<sup>[4]</sup>. Es el caso de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{X}]^{+n}$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-$ ) (diars = o-fenilenbisdimetilarsina)<sup>[11]</sup>.

- Para los compuestos de **alto espín**, el espectro es muy similar al de los complejos *Oh* distorsionados tetragonalmente<sup>[12]</sup>.

El espectro electrónico presenta varias bandas en el visible:

Las debidas a la transición  ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_{g(T1g)}$  y las debidas a  ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g(T1g)}$  que son más intensas que sus correspondientes en el *Oh* tetragonalmente distorsionado ( $\epsilon = 40\text{-}60 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$	${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$	${}^3B_1 \rightarrow {}^3B_2$	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$	${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E(P)$
$\text{Ni}(\text{2-meim})_4\text{Br}^+$ <sup>[12]</sup>	1942	971	862	652	440	403
$\text{Ni}[\text{5Cl-sal-en-NEt}_2]_2$ <sup>[5]</sup>	1333	1010	793	606	***	***

meim = metilimidazol; 5-Cl-sal-en-NEt<sub>2</sub> = 5-Cl-N-(trietilamino)salicilaldiminato.

Los valores de  $\epsilon$  están dados en nm

• **Bipirámide trigonal ( $D_{3h}$ ).**

- La mayoría de los compuestos son de **bajo spín**, tienen una configuración electrónica  $(e'')^4(e')^4(a_1')^0$ . En este caso se observa una señal intensa ( $> 100$ ) [5, 13, 14] en la zona del visible (650 nm), correspondiente a la transición  ${}^1A_1' \rightarrow {}^1E'$ , y un hombro (~400 nm) éste de menor intensidad debido a que la transición ( ${}^1A_1' \rightarrow {}^1E''$ ) está prohibida por la regla de selección.

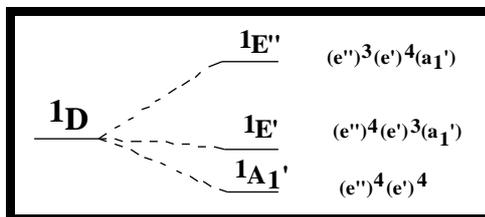


Fig. 5. Diagrama de niveles energéticos de BPT de spín bajo

- Si los complejos son de **alto spín**, el diagrama de energía muestra la posibilidad de 5 transiciones con unas intensidades entre 20-100  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

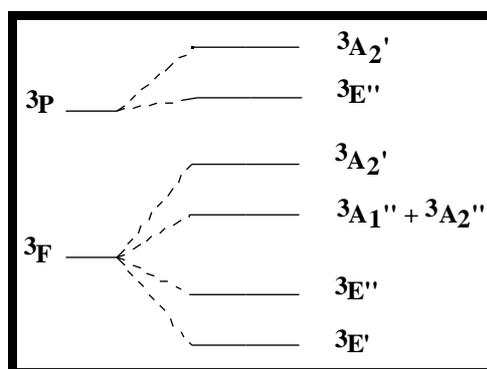


Fig. 6.

Diagrama de niveles energéticos de BPT de spín alto

	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3E''$	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_1''$	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_2''$	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_2'$	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3E''(P)$	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_2'(P)$
$\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}^{+}$ [5, 15]	1408 nm	952 nm		690 nm	435 nm	408 nm



- Las tres geometrías citadas ( $Oh$ ,  $PBC$  y  $BPT$ ) tienen intervalos muy parecidos y a veces difíciles de asignar.

- Entre los espectros de bajo spín y los espectros de alto spín, las  $\lambda_{\text{máx}}$  son mucho mayores en el primer caso que en el segundo.

🍏 **Ni(II) tetracoordinado.**

• **Complejos tetraédricos.**

Prácticamente todos los complejos  $Td$  son de colores fuertes con tendencia a ser azules o verdes, mientras que el color rojizo de algunos complejos puede atribuirse a absorciones de transferencia de carga [4].

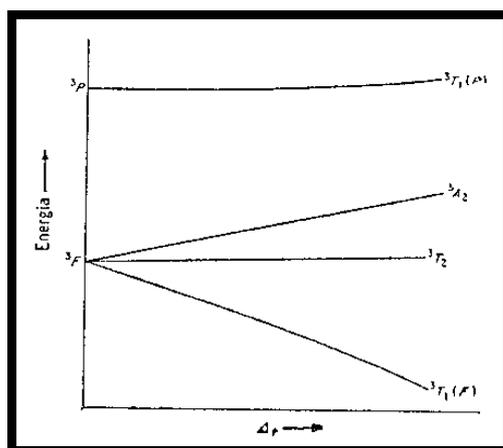


Fig. 7. Diagrama de niveles de

campos tetraédricos

energía del Ni(II) en

Hay tres posibles transiciones de espín permitidas desde el estado fundamental  ${}^3T_1(F)$  [3-5].

La transición  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$  se observa en el infrarrojo próximo (1400-1200 nm), mientras que la segunda tiene lugar en la región visible (~650 nm) y es relativamente intensa ( $\sim 10^2 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), la tercera transición  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$ , es una transición de baja energía y normalmente no se observa [5].

	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$
$\text{NiCl}_4^{2-}$ [16]	1538 (21) nm	700 (160) nm
$\text{NiBr}_4^{2-}$ [5]	1324 nm	702, 656 nm
$\text{Ni}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_4^{2+}$ [5]	1250 nm	714, 633 nm

Entre paréntesis se indican los coeficientes de extinción molar ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

• **Complejos plano cuadrados.**

La inmensa mayoría de los compuestos tetracoordinados de Ni(II), prefieren la geometría plana.

Estos compuestos presentan una gran variedad de colores, rojo, amarillo o café, debido a la presencia de una banda de absorción entre 450-650 nm de intensidad media ( $\epsilon = 50-500 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>. Este coeficiente es mayor que el de los compuestos *Oh*, tal como se observa en la (Fig. 8).

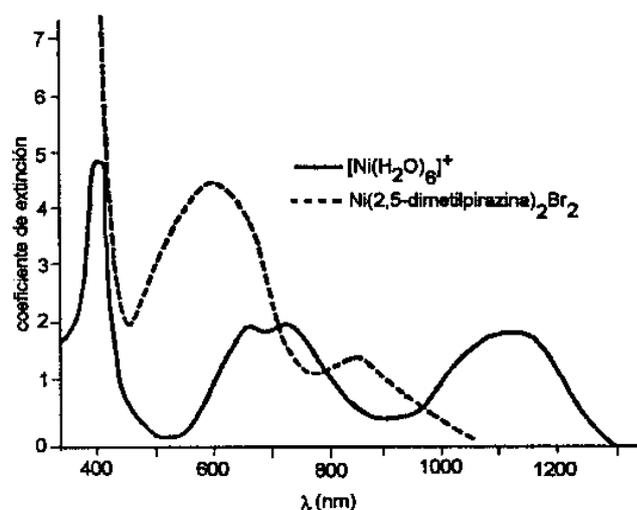


Fig. 8. Espectros de absorción de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y  $\text{Ni}(\text{2,5-dimetilpirazina})_2\text{Br}_2$

Una segunda banda, más intensa, se observa entre 300-430 nm, a menudo debido a transferencias de carga. Este tipo de complejos difiere de los anteriores en que las absorciones que aparecen por encima de 1000 nm no se observan.

	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$
$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Pz})\text{Br}_2$	900 nm	590 nm	385 nm

$\text{Me}_2\text{Pz}$ = dimetilpirazol

### b). Resultados para los complejos de Ni(II):

Se han registrado los espectros de todos los complejos de Ni(II) tanto en solución (*metanol tabla 1 y dimetilformamida tabla 2*) como en sólido, pastilla de KBr, *tabla 3*.

Los espectros en solución se han registrado a partir de soluciones  $10^{-3}\text{M}$ .

La realización de todos estos estudios tiene como fin saber si hay un cambio de geometría o de número de coordinación del producto en estado sólido al producto en solución, así como ver la influencia del disolvente en la esfera de coordinación.

En la zona ultravioleta, se observan absorciones de elevados coeficientes molares, son debidas a transferencias  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos aromáticos,  $n \rightarrow \pi^*$  del par electrónico del N y a transiciones de transferencia de carga  $\text{M} \rightarrow \text{L}$  o  $\text{L} \rightarrow \text{M}$ , las cuales son de poca importancia a la hora de dar información sobre la geometría del complejo.

En este trabajo sólo se estudiarán las absorciones que aparecen en el visible y en el infrarrojo próximo.

Las longitudes de onda, así como los coeficientes de extinción molar hallados experimentalmente, junto con las asignaciones atribuidas a estas transiciones se encuentran recogidos en las *tablas 1, 2 y 3*.

	C 10 <sup>3</sup> M	máx nm	máx cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	asignación	geometría
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,13	614	11	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
		569	14		
		~400	(h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,12	614	15	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
		569	18		
		~380	(h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	1,23	614	10	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
		569	11		
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	3,92	587	21	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
		346	(h)		
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·EtOH·1/4H <sub>2</sub> O	3,69	1054	10	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> (F)	Oh
		640	10	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	
		383	(h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ·EtOH·1/2H <sub>2</sub> O	3,23	1044	17	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> (F)	Oh
		620	14	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	
		379	(h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·EtOH·1/2H <sub>2</sub> O	3,11	1026	14	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> (F)	Oh
		614	15	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	5,22	631	15	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
		351	(h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	

Tabla 1. Datos espectroscópicos de los complejos de Ni(II) en metanol

	C 10 <sup>3</sup> M	máx nm	máx cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	asignación	geometría
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,05	615 } 602	11 11	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,05	599	14	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	1,53	571	9	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	Oh
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,03	602 364	21 (h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·EtOH·1/4H <sub>2</sub> O	2,46	1178 988 768 703 423	12 8 11 11 39	<sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> E <sub>g</sub> (F(T <sub>2g</sub> )) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> B <sub>2g</sub> (F) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> E <sub>g</sub> (F(T <sub>1g</sub> )) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> E <sub>g</sub> (P), <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> (P)	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ·EtOH·1/2H <sub>2</sub> O	2,15	1170 674 397	10 13 (h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·EtOH·1/2H <sub>2</sub> O	4,66	1176 980 770 666 394	8 (h) (h) 7 (h)	<sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> E <sub>g</sub> (F(T <sub>2g</sub> )) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> B <sub>2g</sub> (F) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> E <sub>g</sub> (F(T <sub>1g</sub> )) <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> E <sub>g</sub> (P), <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> (P)	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	5,08	688 } 658 365	14 15 (h)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh

Tabla 2. Datos espectroscópicos de los complejos de Ni(II) en dimetilformamida

	máx nm	asignación	geometría
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	706 614 590 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)+TC	Oh
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	700 614 596 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)+TC	Oh
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	702 614 586 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)+TC	Oh
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	706 616 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)+TC	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · EtOH · 1/4H <sub>2</sub> O	710 641 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)+TC	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> · EtOH · 1/2H <sub>2</sub> O	712 616 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P) +TC	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · EtOH · 1/2H <sub>2</sub> O	710 616 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P) +TC	Oh
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	712 370	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P) +TC	Oh

Tabla 3. Datos espectroscópicos de los complejos de Ni(II) en sólido (pastilla KBr)

TC = transferencia de carga.

 ⊗⊗ *En metanol y dimetilformamida.*

• Los espectros electrónicos de los complejos de Ni(II) sintetizados con  $HL^0$  y  $HL^1$ , no difieren prácticamente en la forma, sólo se observa una pequeña diferencia en la posición de las bandas, apareciendo a frecuencias más bajas para los complejos con  $HL^1$ . A modo de ejemplo, se muestran los espectros del complejo  $Ni(HL)_2(CH_3COO)_2$  ( $HL = HL^0, HL^1$ ) en metanol (Fig. 9) y en DMF (Fig. 10).

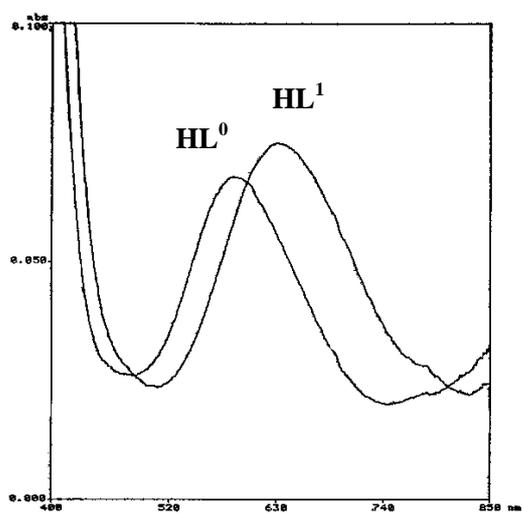


Fig. 9. Espectros de  $Ni(HL)_2(CH_3COO)_2$  ( $HL = HL^0, HL^1$ ) en metanol

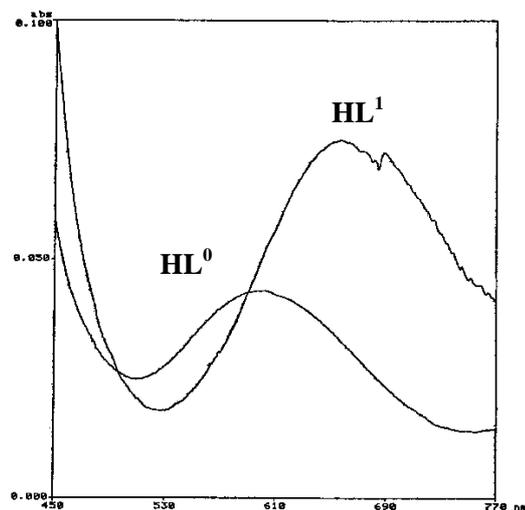


Fig. 10. Espectros de  $Ni(HL)_2(CH_3COO)_2$  ( $HL = HL^0, HL^1$ ) en DMF

• Las bandas de absorción para los diferentes complejos aparecen casi en la misma posición independientemente de los aniones utilizados.

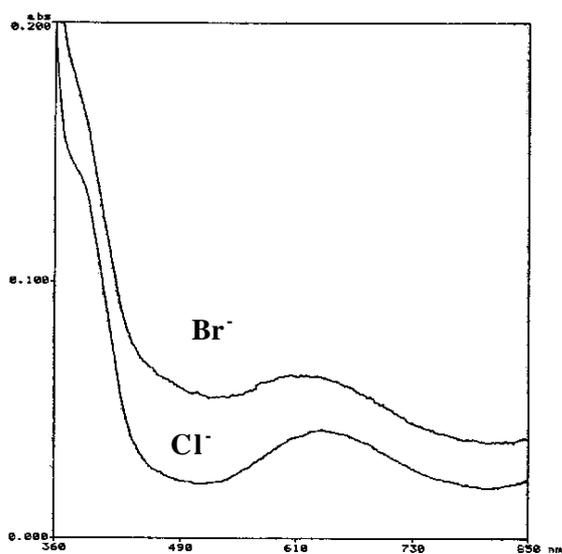


Fig. 11. Espectros de  $Ni(HL^1)_2X_2$  ( $X = Cl, Br$ ) en metanol

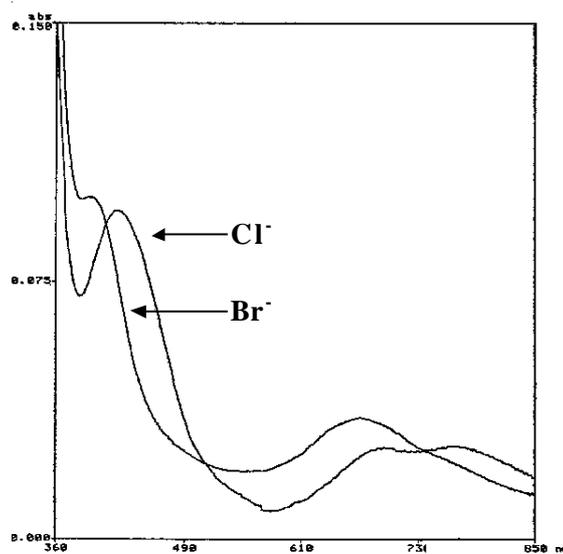


Fig. 12. Espectros de  $Ni(HL^1)_2X_2$  ( $X = Cl, Br$ ) en DMF

• Para la mayoría de los compuestos, los espectros UV-Vis son prácticamente iguales en los dos disolventes, aunque para alguno de ellos ( $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2$ ) hay un mayor número de bandas en el espectro registrado en DMF, éste hecho indica que aunque se mantiene el número de coordinación (6), la distorsión respecto al octaedro es mayor en DMF que en metanol.

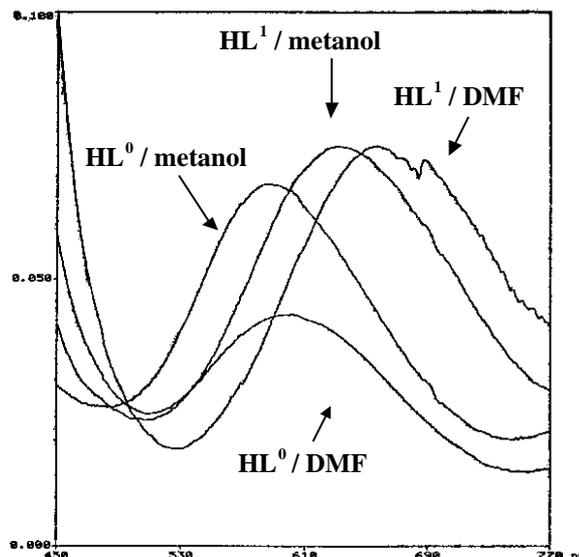


Fig. 13. Espectros electrónicos de  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ ) en metanol y en DMF

⊗⊗ **En sólido.**

Se han registrado los espectros de reflectancia difusa en pastilla de KBr, para poder compararlos con los registrados en solución, y ver si el disolvente influye en la coordinación.

A modo de ejemplo, se presenta el espectro electrónico del complejo  $\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ :

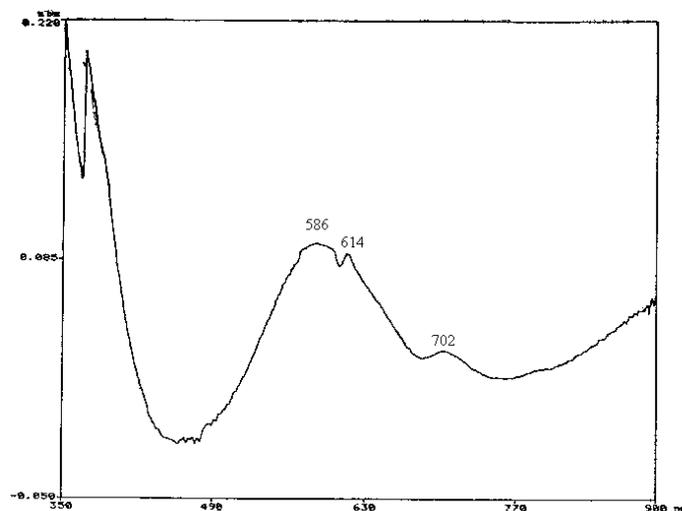


Fig. 14. Espectro electrónico de  $\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  en sólido

• Si se comparan estos espectros con los registrados en solución, se observa que prácticamente no hay variación en la posición ni en la forma de las bandas, hecho que indica que el complejo no sufre variación ni de geometría ni de número de coordinación al pasar de sólido a solución. La única diferencia es que en estos espectros aparece un banda de menor intensidad entre 712 y 700 nm, la cual puede atribuirse a la transición  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$ .

♣♣ Ahora bien, para todos los espectros registrados, tanto en solución como en sólido se puede **concluir**:

◆ Entre 400 y 300 nm, se observa una banda (hombro, en los espectros en solución). Esta banda es debida a transferencias de carga, y probablemente enmascara la transición  $d-d$   ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , característica de los complejos de Ni(II) con coordinación 6.

◆ En la región visible, aparece una banda de intensidad débil y a una longitud de onda 710-550 nm, con coeficiente de extinción molar entre  $10$  y  $20 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  que puede asignarse a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  en un entorno octaédrico de Ni(II).

Esta banda se observa en algunos complejos desdoblada, ésto puede ser debido a que para los complejos de Ni(II) octaédricos además de la transición permitida  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  (900 - 550 nm) hay dos transiciones prohibidas:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$  y  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}(F)$ , y la primera aparece en esta misma zona.

En los espectros de reflectancia difusa, además de la banda ya comentada aparece otra de intensidad mucho menor entre 700 y 710 nm que puede asignarse a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$ .

◆ En la región del infrarrojo próximo, se observa una sola banda ancha entre 1060-1020 nm para los complejos registrados en metanol y dos bandas, una a  $\sim 1178$  y otra a  $\sim 980$  nm para los complejos registrados en DMF excepto para el complejo  $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , para el cual se observa una sola banda (1170 nm). Estas bandas se asignan a la transición  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ .

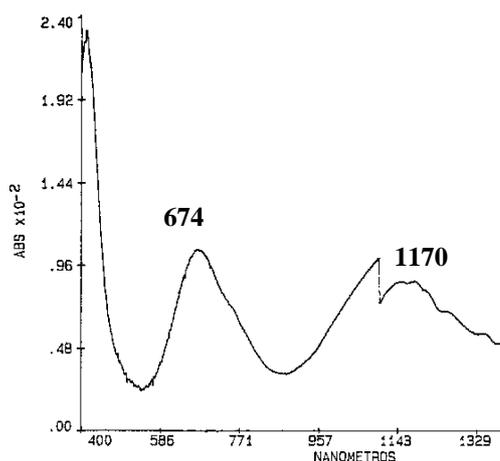


Fig. 15. Espectro electrónico de  $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  en DMF

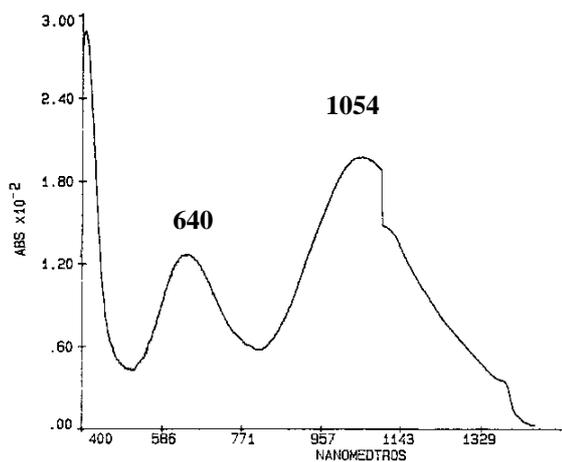


Fig. 16. Espectro electrónico de  $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$  en metanol

De este estudio se puede llegar a la **conclusión** siguiente:

- La posición de estas bandas, así como sus coeficientes molares  $\epsilon_{\text{máx}}$  son concordantes con los valores hallados en la bibliografía ( $\epsilon_{\text{máx}} \sim (1-30) \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para los complejos octaédricos [4, 17 - 21].

Los valores de  $\epsilon_{\text{máx}}$  encontrados permiten descartar la coordinación tetraédrica, ya que los valores esperados serían mucho mayores.

También, se puede descartar la posibilidad de que estos complejos presenten coordinaciones del tipo *BPT* y *PBC* de spín bajo o alto. Ya que para los de spín bajo se observaría una señal intensa en la zona del visible (450-650 nm,  $\epsilon_{\text{máx}} > 100$ ), acompañada de un hombro ( $\sim 400$  nm) para la coordinación *BPT*. Mientras que para los de spín alto, aunque la posición de las bandas es próxima a las del octaedro, los coeficientes de extinción molar son mucho mayores.

En este trabajo, tal como se ha descrito en el *capítulo III*, ha sido posible resolver las estructuras cristalinas de dos compuestos de níquel,  $[\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{ClH}_2\text{O}][\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ , en los cuales los centros metálicos presentan coordinación 6 con una geometría Octaédrica tetragonalmente distorsionada. La comparación de los espectros de estos compuestos con los de los otros compuestos de Ni estudiados, permite asegurar que todos estos compuestos tienen número de coordinación 6 y geometría Octaédrica distorsionada.

### VI. 3. Espectros electrónicos del Co(II)

#### a). Generalidades:

El ion metálico Co(II), tiene una configuración electrónica [Ar] 3d<sup>7</sup> con un estado fundamental <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) para la geometría Oh y <sup>4</sup>A<sub>2</sub> para Td, presentando, al igual que el Ni(II), gran cantidad de entornos de coordinación [22].

#### © Co(II) hexacoordinado.

##### • Complejos octaédricos de Co(II).

Los compuestos hexacoordinados son de color rosa. Tienen un estado fundamental <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) como muestra el diagrama de niveles de energía.

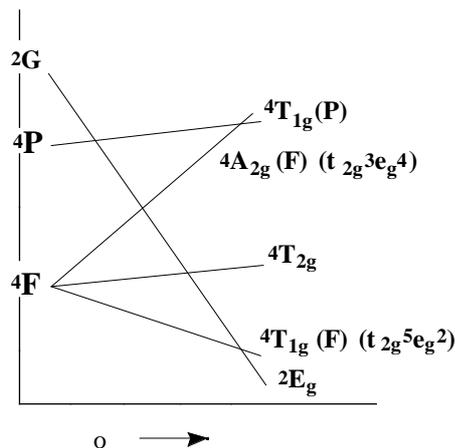


Fig. 17. Diagrama esquemático de niveles de energía del Co(II) en campos octaédricos

En el diagrama de niveles de energía [5] (Fig. 17), se observa, para un determinado valor de  $\Delta_o$ , un cambio del estado fundamental de alto espín a bajo espín. Lo cual explica la existencia de complejos Oh de campo débil ( $(t_{2g})^5(e_g)^2$ ) y de campo fuerte ( $(t_{2g})^6(e_g)^1$ ).

- Para los complejos de **alto espín**, se esperarían tres transiciones permitidas por las reglas de espín [1, 4, 5].

	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F) → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F)	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F) → <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F) → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)
(nm)	1250-1000 (1-10)	800-600 (muy débil)	600-500 (5-20)

Entre paréntesis se encuentra el valor de  $\epsilon$  (mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

La transición <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(F) aunque está permitida por el espín, está prohibida orbitalmente.

La transición <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) → <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>(F) es esencialmente un proceso a dos electrones, y por tanto el valor de la absorción en este proceso es más pequeño que el del resto de las transiciones.

La banda más característica es la correspondiente a la transición <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P).

	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+ [5]}$	1234	625	515
$\text{CoCl}_2 [5]$	1515	752	580
$\text{CoBr}_2 [5]$	1612	833	595

Los valores de  $\lambda$  están dados en nm

- En los compuestos con **distorsión tetragonal**, se produce la división de los niveles energéticos,  ${}^4T_{1g}(F)$  en  ${}^4E_g + {}^4A_{2g}$ ,  ${}^4T_{2g}(F)$  en  ${}^4E_g + {}^4B_{2g}$  y  ${}^4T_{1g}(P)$  en  ${}^4A_{2g} + {}^4E_g$ .

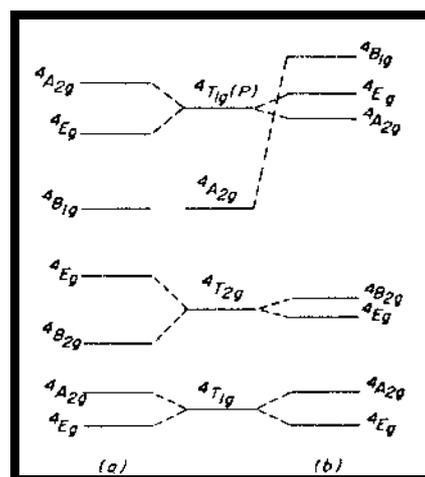


Fig. 18. Diagrama esquemático para una configuración  $D_{4h}$  de un  $d^7$

Para la distorsión tetragonal de **alto espín** se observa que hay 6 transiciones todas ellas permitidas.

${}^4E_{g(T1g)}(F)$	$\rightarrow {}^4B_{2g}(F)$	$\rightarrow {}^4E_{g(T2g)}(F)$	$\rightarrow {}^4B_{1g(A2g)}(F)$	$\rightarrow {}^4E_{g(T1g)}(P)$	$\rightarrow {}^4A_{2g(T1g)}(P)$
$\text{Co}(\text{s-Et}_2\text{en})_2\text{Cl}_2$	1392	1000	516	499	458
$\text{Co}(\text{s-Et}_2\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$	1300	1000	503	488	424

$\text{Et}_2\text{en} = \text{N,N}'\text{-di-etil-etilendiamina}$ . Los valores de  $\lambda$  están dados en nm.

- Para un ion **Co(II) de bajo espín**, el estado fundamental es  ${}^2E_g ((t_{2g})^6 (e_g)^1)$ , y por tanto es de esperar una distorsión Jahn-Teller.

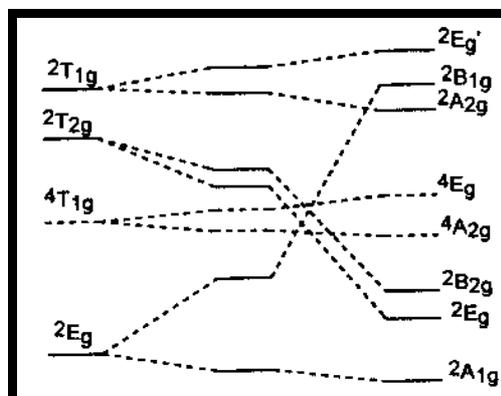


Fig. 19. Diagrama esquemático de niveles para un  $d^7$  en una simetría tetragonal de bajo *spín*

	${}^2A_{1g}({}^2E_g) \quad {}^2E_g(T_{2g})$	${}^2A_{1g}({}^2E_g) \quad {}^2T_{1g}({}^2A_{2g}+{}^2E_g')$
$[Co(NO_2)_6]^{4-}$ [5]	645 nm	555 nm

Parece ser que los ligandos que tienden a suministrar un campo suficientemente fuerte como para producir apareamiento de *spín* dan más bien complejos pentacoordinados que hexacoordinados.

© **Co(II) pentacoordinado.**

Son la bipirámide de base trigonal (*BPT* ( $D_{3h}$ )) y la pirámide de base cuadrada (*PBC* ( $C_{4v}$ )), ambas se encuentran con configuraciones tanto de alto *spín* como de bajo *spín*.

• **Bipirámide trigonal.**

- Para los compuestos de **alto *spín***, el término fundamental es  ${}^4F$ .

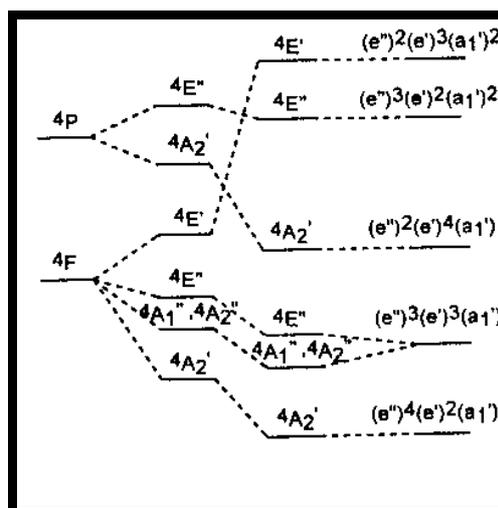
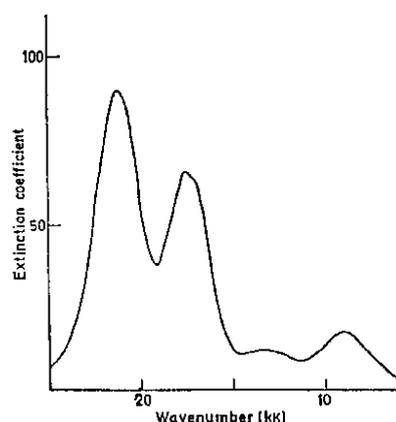


Fig. 20. Diagrama esquemático de correlación para un entorno BPT de alto *spín*

Se observan varias transiciones tanto en el visible como en el infrarrojo próximo, siendo más intensas las que se observan en el visible.

Como ejemplo se da el complejo  $[Co(3,22,3-tet)Br]Br$  (tet=NN'-di-(3-aminopropil)piperazina), el cual absorbe a 1123 (18), 746 (12), 588 (65), 571 (68), 543 (50), 473 (93) y 444 (50) nm [18].



cloroformo

Fig. 21. Espectro electrónico de  $[Co(3,22,3-tet)Br]Br$  en

- Para los compuestos de **bajo espín**, el término fundamental es  $^2G$ .

Se observan dos bandas intensas en el visible, correspondientes a las transiciones  $e' \rightarrow a_1'$ ,  $e'' \rightarrow e'$ , la primera aparece a mayor longitud de onda. Estas señales son muy intensas, con valores de entre 1000 y 5000  $mol^{-1}cm^{-1}$ .

• **Pirámide de base cuadrada.**

- En un campo débil (**alto espín**), se observan absorciones tanto en el visible como en el IR próximo, similares a las observadas para la *BPT* de alto espín.

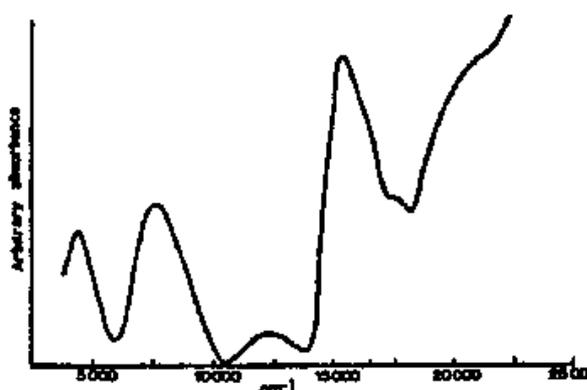


Fig. 22. Espectro de reflectancia difusa de un compuesto de  $Co(II)$  con coordinación

PBC

- En un campo fuerte (**bajo espín**), los espectros son similares a los obtenidos para los complejos hexacoordinados de bajo espín y a los planos cuadrados.

	$xy \rightarrow z^2(a_1)$	$xz, yz(e) \rightarrow z^2(a_1)$
$[Co(CN)_5]^{3-}$ [23]	960 nm	430 nm

© **Co(II) tetracoordinado.**

• **Complejos tetraédricos.**

Dichos complejos son en general de color azul o verde. Tienen un estado fundamental  $^4F$ .

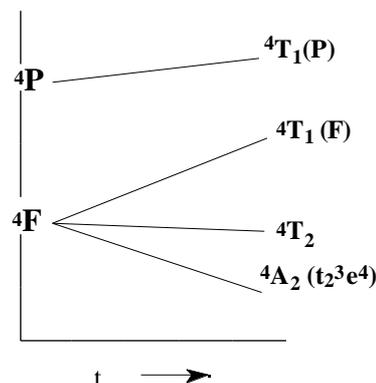


Fig. 23. Diagrama esquemático de niveles de energía del Co(II) en campos tetraédricos

- Son normalmente de **spín alto** y tienen un estado fundamental  $^4A_2$ . Se observan tres transiciones, dos de ellas en la zona del infrarrojo próximo (2000-1000 nm) con una intensidad de  $150 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [5, 24] y la tercera en el visible (800-550 nm) con que van de 600 a  $300 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [1, 4, 5].

	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ [5]	2092-1960 nm	699-671 nm

• **Complejos planos cuadrados.**

Los espectros son similares a los de los complejos *Oh* y pentacoordinados de **bajo spín**, aunque más complicados. El estado fundamental depende del ligando empleado.

Ejemplo, el complejo bis(salicil)etilendiiminoCo(II), presenta dos transiciones, una a 1176 y otra mas intensa a 500 nm [5].

**b). Resultados para los complejos de Co(II).**

Los espectros electrónicos fueron registrados en tres medios diferentes, *metanol*, *acetónitrilo* y en *sólido* (pastilla KBr).

La realización de los diferentes estudios, tiene como ventaja saber si el disolvente influye en el número de coordinación y en la geometría.

En la región ultravioleta, se observan absorciones de elevados coeficientes molares, debidas a transferencias de carga  $M \rightarrow L$  o  $L \rightarrow M$ , y a transiciones de los anillos aromáticos (\*), (\*). En este trabajo se estudiarán sólo las absorciones que aparecen en el visible y en el infrarrojo próximo.

Los valores de obtenidos, así como los coeficientes de extinción molar junto con las asignaciones atribuidas a estas transiciones se encuentran recogidos en las *tablas 4, 5, 6*.

	C x10 <sup>3</sup> M	máx nm	máx cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	asignación	geome- tría
Co(HL <sup>0</sup> )Cl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	1,55	614 493	5 26	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	1,16	614 477	8 40	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>0</sup> )(OH)Br. H <sub>2</sub> O	1,52	614 478	7 30	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . 3H <sub>2</sub> O	1,12	614 464	(h) 112	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	1,23	614 471	6 57	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	no se observan las transiciones d-d				
Co(HL <sup>1</sup> )Cl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	4,44	1608 687-642 494	28 (h) 87	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .EtOH. 3/2H <sub>2</sub> O	3,86	1612 690-640 525 } 500 }	23 (h) 30 } 29 }	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>1</sup> )Br <sub>2</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O	3,67	1610 704-647 492	27 (h) 52	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .EtOH. H <sub>2</sub> O	3,67	1612 497	19 28	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .EtOH. 1/4H <sub>2</sub> O	2,27	1606 489	40 49	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	2,83	571 } 532 }	47 } 49 }	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh

Tabla 4. Datos espectroscópicos de los complejos de Co(II) en metanol

	C 10 <sup>3</sup> M	máx nm	máx cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	asignación	Geometría
Co(HL <sup>0</sup> )Cl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1,30	684 588	341 263	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,99	685 589	119 95	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>0</sup> )(OH)Br · H <sub>2</sub> O	1,26	696 617	205 136	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0,98	697 618	134 105	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	no es soluble				
Co(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	no se observan las transiciones d-d				
Co(HL <sup>1</sup> )Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,90	1332 668 572	28 256 129	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) (Oh) <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · EtOH · 3/2H <sub>2</sub> O	0,29	1410 664 570	103 530 363	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) (Oh) <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>1</sup> )Br <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	0,43	1408 670 594	96 519 244	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) (Oh) <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> · EtOH · H <sub>2</sub> O	0,29	1418 664 590	51 370 199	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) (Oh) <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) (Td) <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) (Oh)	Td ↔ Oh
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · EtOH · 1/4H <sub>2</sub> O	no es soluble				
Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	no se observan las transiciones d-d				

Tabla 5. Datos espectroscópicos de los complejos de Co(II) en acetonitrilo

	máx (nm)	asignación	geometría
Co(HL <sup>0</sup> )Cl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	730	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P)	Td
	700		
	641		
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	712	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	Oh
	506	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
Co(HL <sup>0</sup> )(OH)Br. H <sub>2</sub> O	725	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P)	Td
	702		
	665		
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . 3H <sub>2</sub> O	698	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	Oh
	498	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
Co(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	706	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	Oh
	506	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
Co(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	670-400	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	Oh
Co(HL <sup>1</sup> )Cl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	662	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P)	Td
	591		
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .EtOH. 3/2H <sub>2</sub> O	666	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	Oh
	590	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
	518		
Co(HL <sup>1</sup> )Br <sub>2</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O	666	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P)	Td
	593		
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .EtOH. H <sub>2</sub> O	666	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	Oh
	591	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
	518		
Co(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .EtOH. 1/4H <sub>2</sub> O	698	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F)	Oh
	591	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P)	
	518		
Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	712	***	Coord 4, 5, 6
	526		

Tabla 6. Datos espectroscópicos de los complejos de Co(II) en sólido (Pastilla KBr)

⊗⊗ **En metanol.**

- Todos los complejos de Co(II) son de color rosa en solución *metanólica*, ésto parece indicar un aumento en el número de coordinación del metal para los complejos de estequiometría  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$ , generalmente azules o verdes en sólido.
- Los espectros electrónicos de todos los complejos de Co(II) en metanol son muy similares, tanto en lo referente a la posición como al número de bandas, independientemente del anión y del número de ligandos (Fig. 24, 25), sólo que en los complejos con  $\text{HL}^1$  éstas aparecen a longitudes de onda algo mayores (Fig. 26, 27).

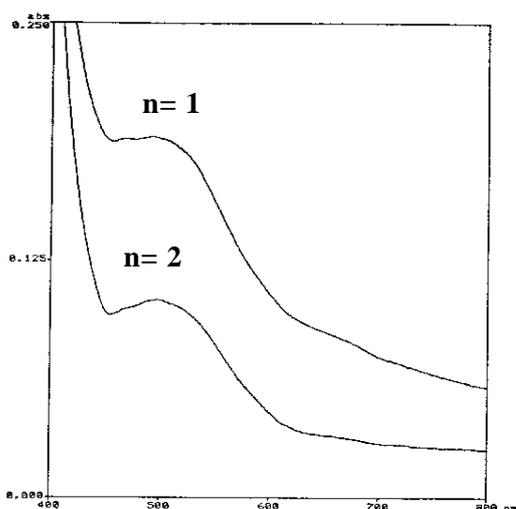


Fig. 24. Espectros electrónicos de  $\text{Co}(\text{HL}^1)_n\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $n=1, 2$

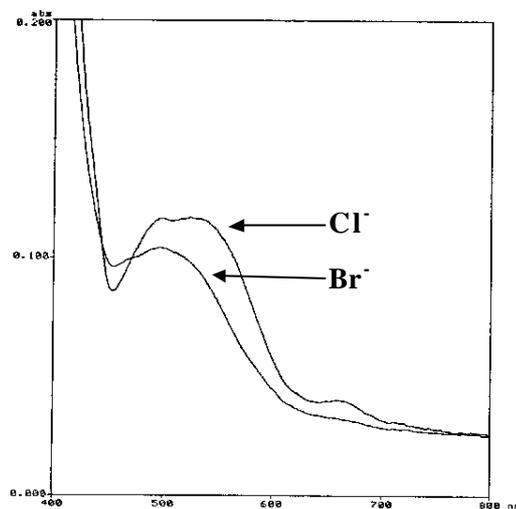


Fig. 25. Espectros electrónicos de  $\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$

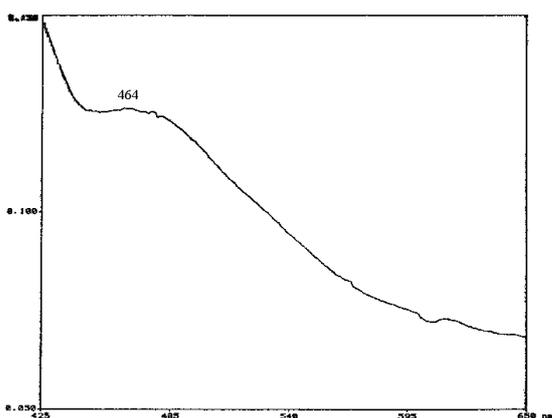


Fig. 26. Espectro electrónico de  $\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

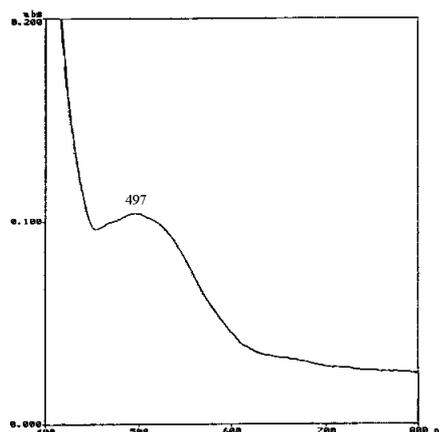


Fig. 27. Espectro electrónico de  $\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

⊗⊗ **En acetonitrilo.**

No ha sido posible registrar los espectros electrónicos de los complejos con nitratos y acetatos, debido a la gran insolubilidad de los primeros y la no absorbancia de los segundos.

♣♣ Registrados los espectros electrónicos en solución de *acetonitrilo*, los resultados obtenidos son bastante diferentes a los comentados anteriormente (*metanol*) (Fig. 28, 29).

En la zona visible, los espectros registrados en metanol presentan una sola banda ancha centrada entre 580 y 450 nm dependiendo del complejo, mientras que los espectros registrados en acetonitrilo presentan dos bandas claramente diferenciadas, una de ellas entre 700 y 660 nm y la otra entre 620 y 570 nm.

También es de destacar que los complejos azules o verdes en sólido mantienen su color en solución de acetonitrilo, mientras que los de color rosa cambian a color azul o azul-verde *tabla 7*.

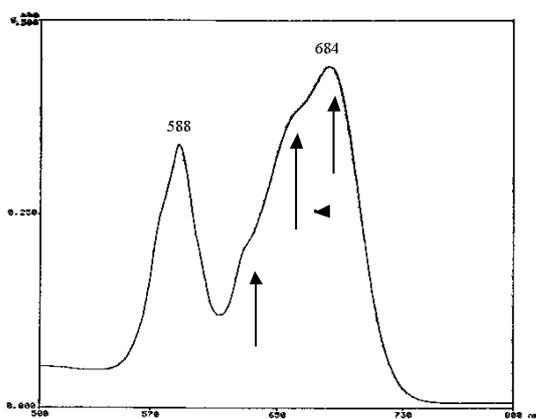


Fig. 28. Espectro electrónico  $\text{Co}(\text{HL}^0)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en acetonitrilo

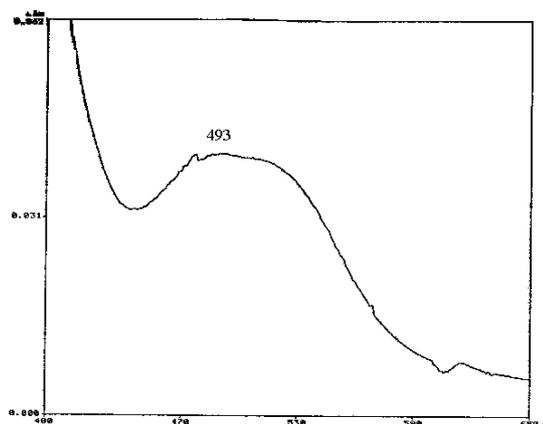


Fig. 29. Espectro electrónico  $\text{Co}(\text{HL}^0)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en metanol

		en sólido	en acetonitrilo
HL <sup>0</sup>	$\text{Co}(\text{HL}^0)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	azul	azul
	$\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	rosa	azul
	$\text{Co}(\text{HL}^0)(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	azul	azul
	$\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rosa	azul
	$\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	salmón	---
	$\text{Co}(\text{L}^0)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	salmón	salmón
HL <sup>1</sup>	$\text{Co}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	azul	azul
	$\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	verde pálido	azul
	$\text{Co}(\text{HL}^1)\text{Br}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	verde pálido	azul-verde
	$\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}$	verde pálido	azul-verde
	$\text{Co}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$	salmón	---
	$\text{Co}(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$	rosa	azul

Tabla 7. Diferentes colores de los complejos de  $\text{Co}(\text{II})$  en sólido y en acetonitrilo

• Al comparar los espectros electrónicos registrados en acetonitrilo, todos ellos presentan una forma y posición de las bandas bastante similares, aunque para los complejos con  $HL^1$  las bandas aparecen a longitudes de onda algo mayores, mientras que si se mantiene el ligando y cambia el anión, se observa que al pasar de  $Cl^-$  a  $Br^-$  hay un pequeño desplazamiento hacia longitudes de onda mayores para la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  mientras que el resto de las transiciones mantienen su posición.

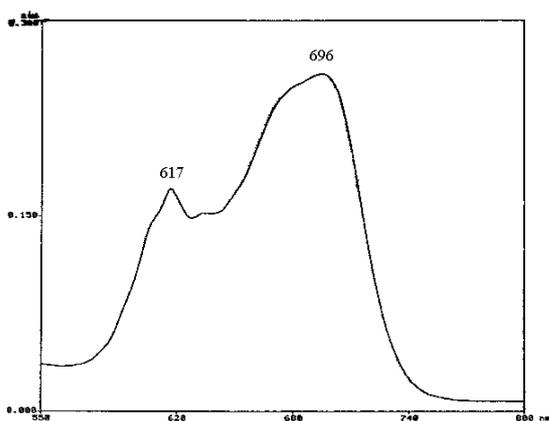


Fig. 30. Espectro electrónico de  $Co(HL^0)(OH)Br \cdot H_2O$

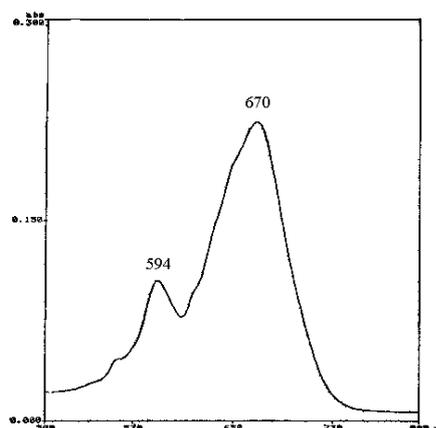


Fig. 31. Espectro electrónico de  $Co(HL^1)Br_2 \cdot 1/2H_2O$

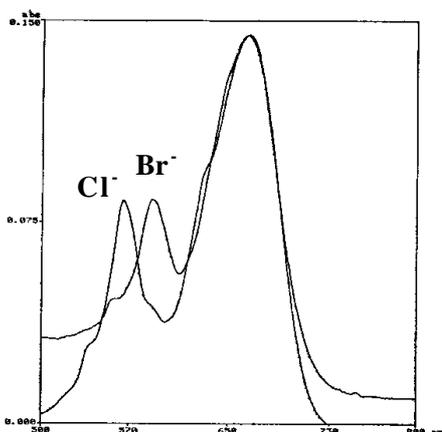


Fig. 32. Espectro electrónico de  $Co(HL^1)_2X_2$ ;  $X = Cl^-, Br^-$

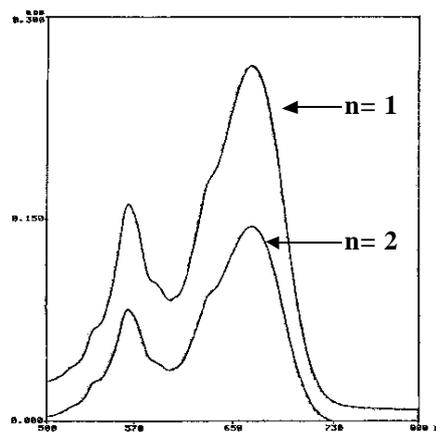


Fig. 33. Espectro electrónico de  $Co(HL^1)_nCl_2$ ;  $n = 1, 2$

Si se comparan los espectros registrados en metanol con los registrados en acetonitrilo es de destacar:

◆ En la región ultravioleta (400 - 200 nm) aparecen un conjunto de bandas que se asignan a transferencias de carga.

◆ En la región visible:

Los espectros registrados en **metanol** presentan una banda ancha y poco intensa ( $\approx 25-112 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) entre 580-450 nm, correspondiente a la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Para los complejos  $\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$  esta banda aparece desdoblada.

Todos los complejos que contienen como ligando  $\text{HL}^0$  y  $\text{Co}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Co}(\text{HL}^1)\text{Br}_2$ , además de esta banda, presentan otra muy débil ( $\approx 5-8 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) entre 710-600 nm atribuible a la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ , la cual es esencialmente un proceso a dos electrones de aquí su baja intensidad.

En esta región los espectros registrados en **acetonitrilo**, presentan dos máximos, uno de mayor intensidad ( $\approx 120-530 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) centrado entre 700-660 nm y otro de menor intensidad ( $\approx 95-363 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) entre 620-550 nm.

Las bandas que aparecen entre 700-660 nm, tanto por su forma y posición, como por su intensidad pueden asignarse a la transición  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  de un ion  $d^7$  en un campo tetraédrico [25, 26] (*generalidades*), mientras que las bandas que aparecen entre 620-550 nm, por su forma y posición (no intensidad) pueden asignarse a la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  [27-29] de un ion  $d^7$  en un campo octaédrico (*generalidades*), aunque los coeficientes hallados para esta última banda son relativamente altos si se comparan con los valores dados en la bibliografía para estos compuestos.

La presencia de las dos bandas mencionadas, podría explicarse pensando que en solución de *acetonitrilo* existe una contribución entre dos diferentes entornos de coordinación del  $\text{Co}(\text{II})$  que están en equilibrio ( $Td \leftrightarrow Oh$ ). Las bandas obtenidas serían la suma de las correspondientes a los compuestos tetraédricos y octaédricos.

El posible equilibrio se mantiene con el tiempo tal como se muestra en la (Fig. 34):

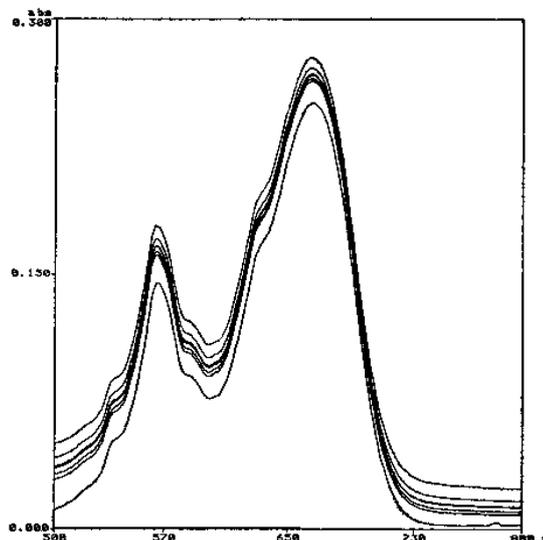


Fig. 34. Ciclo de espectros electrónicos registrados durante 24 horas para  $\text{Co}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$

Se ha descrito en la bibliografía [ 26 ] un estudio detallado explicando el efecto de la interacción de H<sub>2</sub>O, amoníaco, metanol y tetrahidrofurano en la esfera de coordinación tetraédrica del compuesto CoAPO-36 (APO= aluminofosfato).

Las características de este compuesto con entorno tetraédrico son:

- Su color azul intenso.
- Su absorción entre 800-570 nm, debida a la transición  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$  (Fig. 35a).

La hidratación de este compuesto da un producto de color azul-pálido cuyo espectro se muestra en la (Fig. 35b). En él se observa que se mantiene la forma y la posición de la banda antes mencionada, aunque no su intensidad ya que ésta disminuye, ésto podría indicar un cambio en la coordinación del Co(II) aunque en este caso no se observa la aparición neta de ninguna otra banda, pero si un ensanchamiento de la antes mencionada.

Si se deshidrata el producto se obtiene nuevamente el espectro inicial (Td), hecho que indica que el proceso es reversible (Fig. 35a').

El mismo estudio hecho con amoníaco, da los mismos resultados (Fig. 36c, 36d).

En el caso de utilizar metanol o THF (Fig. 36e y 36f) se mantiene la posición, intensidad y forma de la banda (Td), hecho que indica la no influencia de estos disolventes en la esfera de coordinación del Co(II).

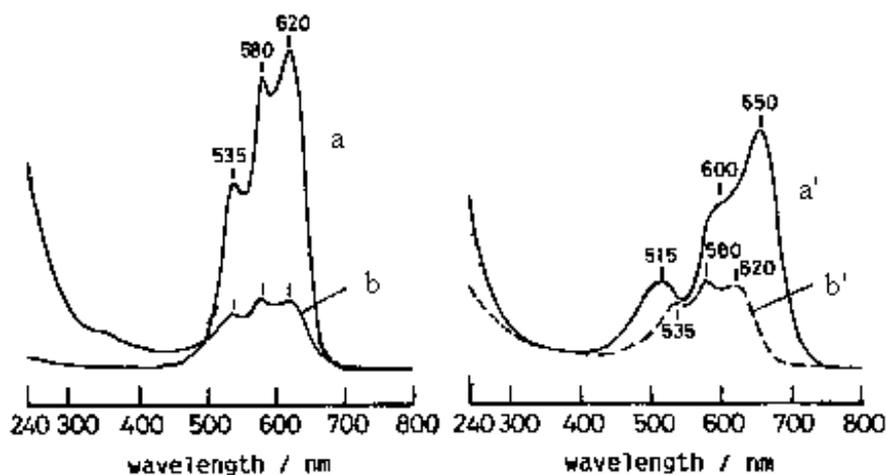


Fig. 35. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de CoAPO-36: a=Td; b= Td+xH<sub>2</sub>O; a'=Td-xH<sub>2</sub>O; b'=Td+xH<sub>2</sub>O [ 26 ]

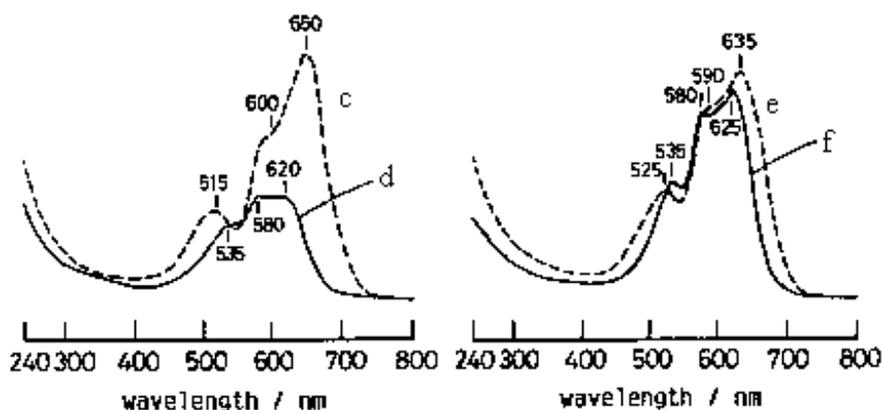


Fig. 36. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de CoAPO-36: c=Td-H<sub>2</sub>O; d=Td+amoniac; e=Td+THF; f=Td+metanol [26]

◆ En la región del infrarrojo próximo: sólo ha sido posible registrar los espectros de los complejos con HL<sup>1</sup>. Aparece una banda a 1610 nm para los espectros en **metanol** y una banda ancha alrededor de 1410 nm para los espectros en **acetonitrilo**, excepto para el complejo Co(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O que aparece a 1330 nm. Esta banda tiene la característica de ser suma de varias bandas que solapan entre ellas. Por la posición y forma, posiblemente puede atribuirse a la transición <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F)→<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(F) en una geometría Octaédrica, aunque los coeficientes hallados son relativamente altos si se comparan con los valores encontrados en la bibliografía.

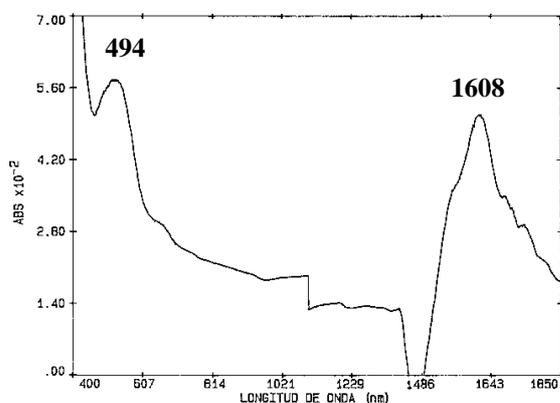


Fig. 37. Espectro electrónico de Co(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en metanol

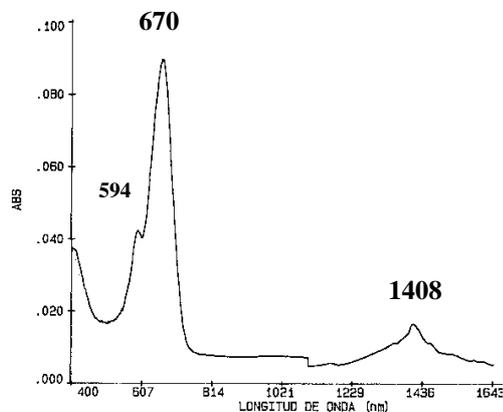


Fig. 38. Espectro electrónico de Co(HL<sup>1</sup>)Br<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O en acetonitrilo

⊗⊗ En sólido.

En este caso, y sólo con la observación de los espectros electrónicos, parece que el Co(II) presenta diferente coordinación según el complejo.

- Los espectros de los complejos  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HL}=\text{HL}^0, \text{HL}^1, \text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-$ ) presentan una única banda ancha, esta banda se extiende desde 750 hasta 575 nm, por su forma y posición puede atribuirse a la transición  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$  de una geometría tetraédrica [3, 4, 25].

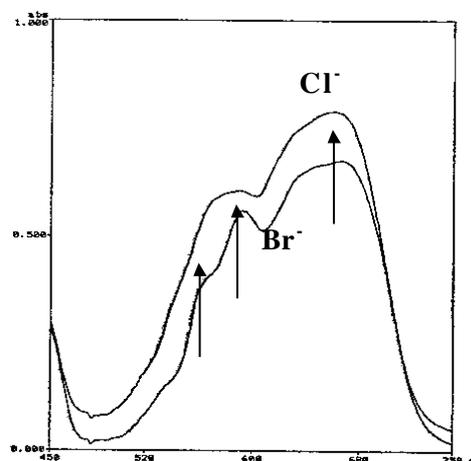


Fig. 39. Espectros electrónicos de los complejos  $\text{Co}(\text{HL}^1)\text{X}_2, \text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$

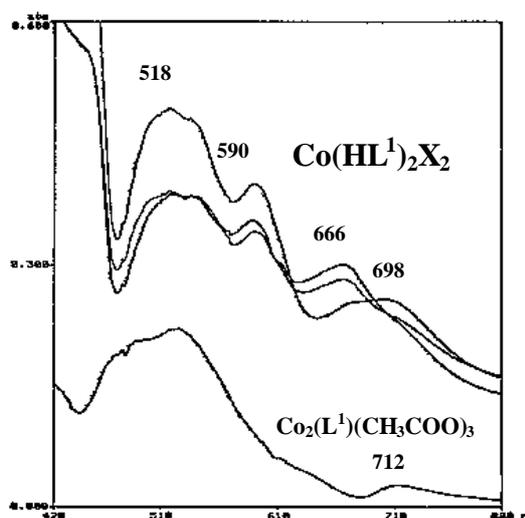
- El segundo grupo formado por los complejos  $\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ), presenta dos bandas de absorción en el visible, una entre 712 - 690 nm y de intensidad muy débil y otra ancha e intensa entre 506 y 498 nm.

Teniendo en cuenta la forma y la posición de estas bandas, es difícil llegar a conclusiones definitivas. Podría ser que la primera banda correspondiera a la transición  $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$  [4, 30], mientras que la segunda correspondiera a la transición  $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  en una geometría octaédrica distorsionada, esta última siempre de mayor intensidad.

- El complejo  $\text{Co}(\text{L}^0)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  presenta sólo una banda ancha entre 670-400 nm, la cual por su forma y posición corresponde a una coordinación octaédrica del Co(II).

- Los complejos de estequiometría  $\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ) (Fig. 40) presentan tres absorciones en el visible, la posición y forma de estas bandas parece indicar que estos complejos tienen el mismo número de coordinación 6, aunque en este caso no puede descartarse ni la coordinación 5 ni la 4.

Fig. 40. Espectros electrónicos de  $\text{Co}(\text{HL}^1)_2\text{X}_2; \text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$  y  $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_6$



- El compuesto  $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$  presenta dos bandas en la zona del visible, una de intensidad muy débil a 712 nm y otra de mayor intensidad a 526 nm. En este caso, es difícil prever con exactitud el número de coordinación ya que por la posición e intensidad de las bandas no es posible descartar ni la coordinación 4, 5 ni la 6, y además el resto de estudios no permiten llegar a conclusiones definitivas sobre el tipo de coordinación de los acetatos.

En este mismo trabajo se ha resuelto la estructura cristalina del complejo  $[\text{Co}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se ha observado que el Co(II) tiene coordinación 6. Los valores de las distancias al entorno del metal son variables, por lo que el octaedro de coordinación se describía como axialmente alargado en la dirección del cloruro (*ver capítulo III, Fig. 7, pag. 116*).

Si se comparan los resultados obtenidos por espectroscopía electrónica de este complejo con el resto de complejos estudiados, se observa que es difícil llegar a conclusiones definitivas ya que los espectros hallados sólo son comparables cuando se utiliza el ligando  $\text{HL}^0$  y los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ .

### Conclusión:

De acuerdo con los resultados obtenidos, se ha puesto de manifiesto, la importancia del medio en los diferentes estudios. Llegándose a las siguientes conclusiones:

- *Sólido*: se encuentran básicamente dos grupos:

a).  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$  ( $\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ ;  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ) en los que el Co(II) tiene número de coordinación 4 y geometría tetraédrica.

b).  $\text{Co}(\text{HL})_2\text{X}_2$  ( $\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ ;  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ) y  $\text{Co}(\text{L}^0)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en los que el Co(II) tiene número de coordinación 6 y geometría octaédrica, mas o menos distorsionada.

Además de estos dos grupos, hay otro compuesto  $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$  en el que es difícil asignarle claramente una geometría, ya que presenta un espectro electrónico complicado y difícil de interpretar.

- *Metanol*: Todos los compuestos de Co(II) estudiados son *octaédricos*.

- *Acetonitrilo*: Sugiere la existencia en equilibrio de especies *octaédricas* y *tetraédricas* para todos los compuestos que contienen haluros. Mientras que para los que contienen nitratos no ha sido posible registrar los espectros y para los compuestos  $\text{Co}(\text{L}^0)_2$ ,  $\text{Co}_2\text{L}^1(\text{CH}_3\text{COO})_3$  no se han observado las transiciones *d-d*.

## VI. 4. Espectros electrónicos del Cu ( II )

### a). Generalidades:

El ion Cu(II) tiene una configuración electrónica [Ar] (3d<sup>9</sup>) con un término fundamental <sup>2</sup>D.

Los complejos de Cu(II) pueden adoptar diferentes geometrías.

Las interpretaciones detalladas de los espectros electrónicos para los compuestos de Cu(II) son complicadas, ya que todos sus compuestos tienen color azul o verde sea cual sea la geometría. Con ligandos fuertes existe una transferencia de carga importante, que hace que la sustancia tenga color rojo o café.

### © Cu(II) hexacoordinado.

#### • Complejos octaédricos.

Para un complejo perfectamente **octaédrico**, se observa una banda bastante ancha en la región 600-900 nm, debida a la transición <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>.

En general, los complejos de Cu(II), que adoptan esta geometría, sufren a menudo distorsiones debido al efecto Jahn-Teller <sup>[31]</sup>.

Debido a dichas **distorsiones**, los niveles E<sub>g</sub> y T<sub>2g</sub> se desdoblan cada uno de ellos en dos.

Apareciendo entonces tres posibles transiciones:

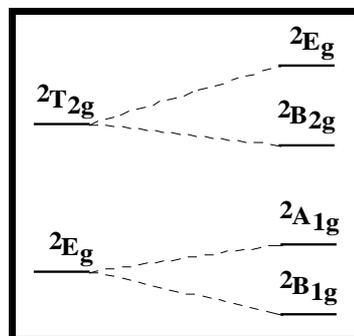
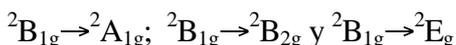


Fig. 41. Diagrama de niveles de energía de D<sub>4h</sub>

Se han encontrado en la bibliografía <sup>[ 1, 4, 31 - 33 ]</sup>, numerosos ejemplos de complejos octaédricos distorsionados, las bandas que se observan son:

	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> (nm)	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>2</sup> E <sub>g</sub> (nm)
[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> <sup>[ 1, 4, 32 ]</sup>	1064 (5)	794 (13)
[Cu(en) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub> <sup>[31]</sup>	1162	609

en = etilendiamina ; Entre paréntesis se indican los coeficientes de extinción molar (mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

La transición  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  aparece a frecuencias menores, como consecuencia de la transición entre los orbitales  $x^2-y^2$  y  $z^2$ , y que es indicativa de la división del nivel  $e_g$  causado por la distorsión tetragonal. El espectro suele presentar una banda muy ancha en el visible, que contiene las dos transiciones antes mencionadas.

© **Cu(II) pentacoordinado.**

Las posibles geometrías son *BPT* ( $D_{3h}$ ) y *PBC* ( $C_{4v}$ ). También existen geometrías distorsionadas entre ambos casos límites. El término fundamental se desdobla bajo la acción del campo de ligandos fuertes <sup>[1]</sup>. A continuación, se hace un estudio de estas dos geometrías extremas:

• **Bipirámide trigonal ( $D_{3h}$ ).**

El diagrama de desdoblamiento de niveles energéticos es el de la (Fig. 42) <sup>[34]</sup>.

Según el diagrama existen dos transiciones posibles:

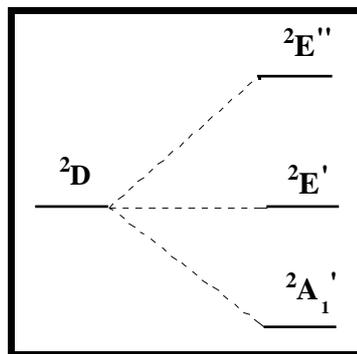
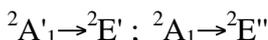


Fig. 42. Diagrama de niveles energéticos del Cu(II) en BPT ( $D_{3h}$ )

Por las reglas de Laporte, la primera transición está permitida y la segunda prohibida, ésta última se observa a una longitud de onda próxima a la primera aunque de intensidad mucho menor.

	${}^2A_1 \rightarrow {}^2E'$ (nm)	${}^2A_1 \rightarrow {}^2E''$ (nm)
$[Cu(bipy)_2Ac]^+$ <sup>[35]</sup>	920	660
$[Cu(phen)_2Cl](NO_3) \cdot H_2O$ <sup>[36]</sup>	980	752
$[Cu(phen)_2Cl](BF_4) \cdot 1/2H_2O$ <sup>[36]</sup>	917	819

bipy = 2,2'-bipiridina ; phen = 1,10-fenantrolina.

• **Pirámide base cuadrada ( $C_{4v}$ ),** el diagrama de niveles energéticos es el siguiente <sup>[37]</sup>:

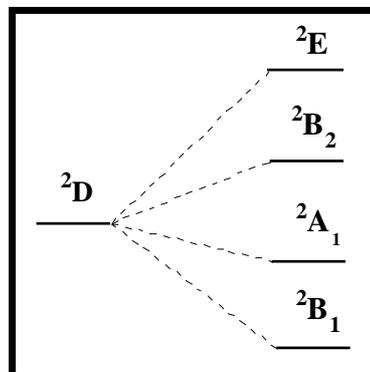


Fig. 43. Diagrama de niveles energéticos del Cu(II) en  $C_{4v}$

Hay tres transiciones posibles. Pero las transiciones  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$  y  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$  (900 nm) son prohibidas por las reglas de selección, mientras que la transición  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2E$  (666-588 nm) <sup>[38]</sup>, está permitida, y por lo tanto, es de esperar una banda intensa y dos débiles éstas a mayores longitudes de onda.

	${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ (nm)	${}^2B_1 \rightarrow {}^2E$ (nm)
$K[Cu(NH_3)_5][PF_6]_3$ <sup>[39]</sup>	909	653
$[Cu(phen)_2(OH_2)][ClO_4]_2$ <sup>[40]</sup>	787	657
$[Cu(phen)_2Cl](Bph_4)$ <sup>[36]</sup>	869	689

Los complejos con estructuras de *BPT* regular presentan una sola banda centrada entre 800 y 850 nm, mientras que si los complejos tienen estructura entre *BPT* y *PBC* aparecen dos bandas. Si la estructura es próxima a la *BPT* el máximo de mayor intensidad aparece a longitudes de onda mayores de 850 nm, y si es próxima a *PBC* éste aparece a longitudes de onda menores de 800 nm <sup>[36,39,40]</sup> (Fig. 44).

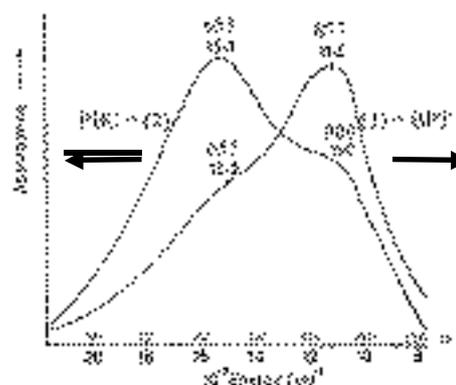


Fig. 44. Espectros electrónicos de  $[Cu(tren)_2(NH_3)](ClO_4)_2$  (1) y  $K[Cu(NH_3)_5](PF_6)_3$  (2) <sup>[39]</sup>

tren = tris(2-aminoetil)amina.

© **Cu(II) tetracoordinado.**

• **Complejos tetraédricos.**

Un complejo tetraédrico regular presenta una única transición  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ , que en general sale entre 600 - 750 nm <sup>[41]</sup>.

Sin embargo, igual que en el caso de los compuestos *Oh*, éstos se encuentran distorsionados. El resultado es una estructura de simetría  $D_{2d}$ , que da lugar a tres transiciones entre el estado fundamental  ${}^2B_2$  y los estados excitados  ${}^2E$ ,  ${}^2B_1$  y  ${}^2A_1$  <sup>[41,42]</sup>.

Generalmente, se observan 4 bandas, lo que indica una mayor distorsión, probablemente hacia  $D_2$  o  $C_3$ .

	d-d (nm)
$[Cu(bipyam)_2](ClO_4)_2$ <sup>[42]</sup>	960 , 740 , 630 , 540
$[Cu(bipy)_2](PF_6)_2$ <sup>[43]</sup>	664 , 589

bipyam = bis-(2,2'-bipiridilamina) ; bipy = 2,2'-bipiridil.

• **Complejos plano cuadrados.**

En estas estructuras, generalmente se observa una banda ancha entre 500 - 600 nm <sup>[41]</sup>.

X	d-d (nm)
	[Cu <sub>2</sub> (PPD)(μ <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> )(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]X <sup>[44]</sup>
NO <sub>3</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O	675 , 470 , 400
ClO <sub>4</sub>	645 , 490 , 415
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> . 1/2CH <sub>3</sub> OH	680 , 475 , 400
Cu <sub>2</sub> (PMK)Br <sub>4</sub> <sup>[45]</sup>	719

PPD= 3,6-bis(1-pirazolil)-piridazina , PMK = 2-piridilmetilcetazina.

Puesto, que en todos estos casos (*Oh*, *BPT* y *PBC*, *Td*), muchas veces se observa una sola banda y a posiciones relativamente próximas, es difícil predecir el número de coordinación y mucho menos la geometría a partir sólo del estudio de sus espectros electrónicos.

En la (*Fig. 45*), se presenta un resumen de la disposición de las bandas para diferentes coordinaciones <sup>[41]</sup>.

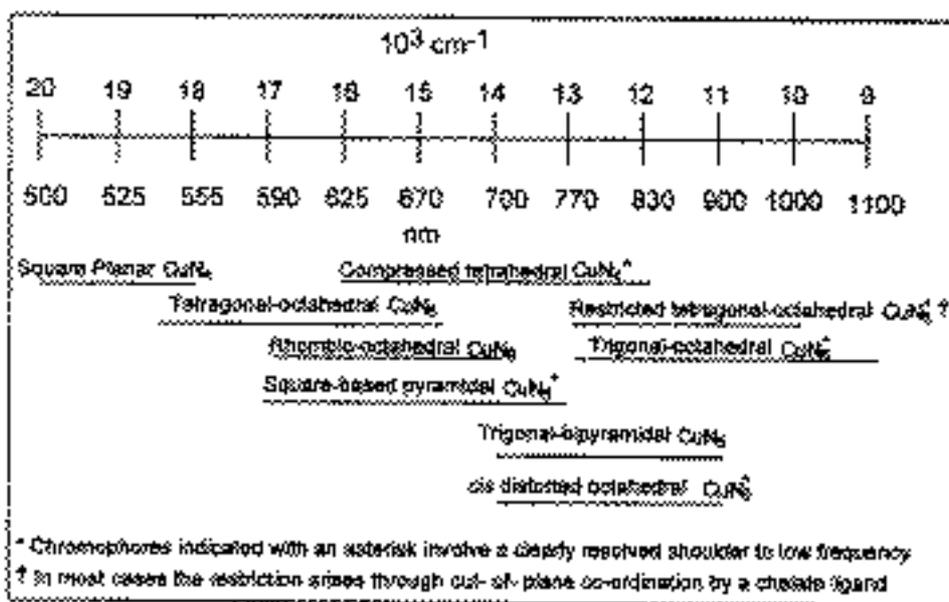


Fig. 45. Rango de longitudes de onda para cromóforos CuN<sub>4,6</sub> con distinta estereoquímica

**b). Resultados para los complejos de Cu(II):**

Se han podido registrar los espectros electrónicos en *sólido* (pastilla KBr) y en solución *dimetilformamida* ( $\sim 10^{-3}M$ ) de todos los complejos de Cu(II) obtenidos. Se ha trabajado con este disolvente por la gran insolubilidad que presentan estos complejos en los demás disolventes.

Como se ha dicho en el caso del Co(II) y Ni(II), la realización del estudio en los dos medios, tiene como ventaja conocer si el disolvente influye en la coordinación, ya que en este mismo trabajo, se presenta una estructura de Cu(II) resuelta por difracción de Rayos-X  $[Cu(CIL^1)Cl(DMF)]_2$  (ver capítulo III, Fig. 34, pag. 150), en la que se ha observado la coordinación de una molécula de DMF.

Una observación general de los espectros UV-Vis y infrarrojo próximo de todos los complejos, muestra que todos ellos, tal como se puede ver en las tablas 8, 10, 11, 12 presentan similares bandas de absorción, con ligeras diferencias entre ellos.

Como es habitual, en este trabajo, se estudiarán sólo las absorciones que aparecen en el visible y en el infrarrojo próximo.

En este caso, y a diferencia del Ni(II) y Co(II), se estudiarán primero los espectros registrados en sólido (reflectancia difusa), estudiándose después los espectros en solución.

⊗⊗ **En estado sólido.**

Todos los espectros de Cu(II) registrados en pastilla de KBr, presentan la misma forma aunque la posición es diferente para los compuestos con  $HL^0$  y  $HL^1$ , apareciendo el máximo a mayor longitud de onda para los complejos con  $HL^1$  (Fig. 46, 47).

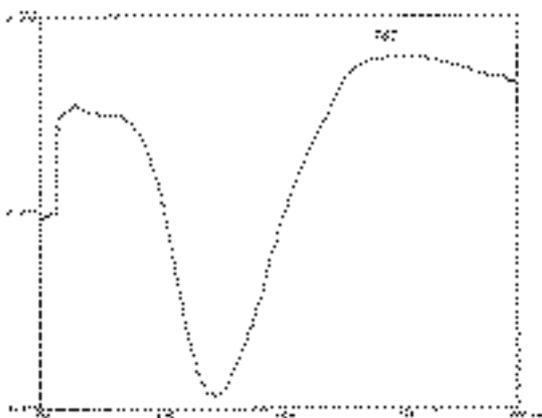


Fig. 46. Espectro electrónico de  $Cu(HL^0)_2(NO_3)_2$

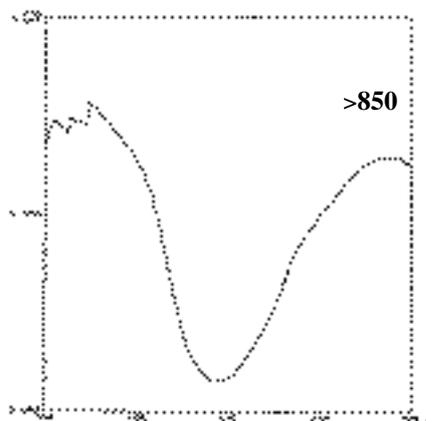


Fig. 47. Espectro electrónico de  $Cu(HL^1)_2(NO_3)_2$

Los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  de todos los complejos se encuentran recogidos en la siguiente tabla.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
	d-d	TC
$\text{Cu}(\text{HL}^0)\text{Cl}_2$	734	490, 388
$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	----	490, 387
$\text{Cu}(\text{HL}^0)\text{Br}_2$	720	516, 380
$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	818	453, 386
$\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	720	488, 386
$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$	767	480, 390
<b><math>\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>711</b>	<b>411, 370</b>
$\text{Cu}(\text{L}^0)(\text{CH}_3\text{COO})$	no se observan las transiciones (d-d)	
$\text{Cu}(\text{L}^0)_2$	no se observan las transiciones (d-d)	
$\text{Cu}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$	780	550, 370
$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	----	460, 370
$\text{Cu}(\text{HL}^1)\text{Br}_2$	797	535, 417
$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}$	----	500, 370
$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	----	500, 371
$\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$	no se observan las transiciones (d-d)	

Tabla 8. Datos espectroscópicos para los compuestos de Cu(II) en sólido

Para cada uno de los complejos, se observan dos bandas anchas:

◆ La primera se encuentra en la región ultravioleta y es suma de varias absorciones, tiene dos máximos, uno a ~380 y otro a ~500 nm. Estas bandas pueden atribuirse a las transiciones ( / \*) de los anillos aromáticos y de transferencia de carga (L→M o M→L) [43, 46 - 49].

◆ La segunda, en la región visible, se extiende entre 650-900 nm y corresponde a las transiciones (d-d). El aparato utilizado para registrar los espectros de reflectancia difusa no permite llegar mas allá de 850 nm, ésto ha dificultado la determinación del máximo de estas bandas en algunos complejos ya que éste sale a mayor longitud de onda.

- En las tablas 9, 10, se han agrupado los complejos de Cu(II) presentados en este trabajo junto con otros hallados en la bibliografía en los que el Cu(II) tiene coordinación 6, 5 o 4, todos ellos junto con sus respectivas transiciones d-d.

Complejos con coordinación 6	d-d (nm)	geometría
$\text{Cu}(2,6\text{-DHB})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [ 33]	715	Oh
$\text{Cu}(2,6\text{-DHB})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [ 33]	790	Oh
$\text{Cu}(\text{abpt})_2(\text{TCNQ})_2$ [ 50]	854	Oh
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{ClO}_2)][\text{ClO}_4]$	660	Oh
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [ 1, 4, 32]	1064; 794	Oh
$[\text{Cu}(\text{en})_3](\text{SO}_4)$ [ 31]	1162; 609	Oh

Complejos con coordinación 5	d-d (nm)	%	geometría
	833	100	BPTR
$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{BF}_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [ 36]	917(h); 819	81-73	BPT
$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{PF}_6]$ [ 36]	952(h); 826		
$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{ClO}_4]$ [ 36]	925(h); 819		
$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{NO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [ 36]	980(h); 751	66	BPT
$[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NH}_3)][\text{ClO}_4]_2$ [ 39]	877; 657(h)	---	BPT
$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CF}_3\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [ 36]	1020; 729	56	Entre BPT y PBC
$[\text{Cu}(\text{bpae})\text{Br}_2]$ [ 51]	1041(h); 769	12	PBC
$\text{K}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5][\text{PF}_6]_3$ [ 39]	909(h); 653	27	PBC
$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{BPh}_4]$ [ 36]	869(h); 689	19	PBC
$[\text{Cu}_4(\text{L}^5)_4(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$ [ 52]	658	6-12	PBC

Complejos con coordinación 4	d-d (nm)	geometría
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2](\text{ClO}_4)_2$ [ 42]	960, 740, 630, 540	Td
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ [ 43]	664, 589	Td
$[\text{Cu}_2(\text{PPD})(\mu_2\text{-N}_3)(\text{N}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [ 44 ]	675, 470, 400	PC
$[\text{Cu}_2(\text{PPD})(\mu_2\text{-N}_3)(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)$ [ 44 ]	645, 490, 415	PC
$\text{Cu}_2(\text{PMK})\text{Br}_4$ [ 45 ]	719	PC

Tabla 9. Miscelánea de datos bibliográficos para compuestos de Cu(II)

2,6-DHB: ion 2,6-hidroxibenzoato; abpt: 3,5-bis(piridil-2-il)-4-amino-1,2,4-triazol; TCNQ: 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano; bipy: 2,2'-bipiridina; phen: 1,10-fenantrolina; en: etilendiamina; tren: tris(2-aminoetil)amina; HL<sup>5</sup>: 3,5-(6-metil(2-piridil)-2-piridil)pirazol; bpae: N,N-bis(pirazol-1-ilmetil)aminoetano; bipyam: bis-(2,2'-bipiridilamina); PPD: 3,6-bis(1-pirazolil)-piridazina; PMK: 2-piridilmitilcetazina; h: hombro; BPTR: bipirámide trigonal regular; ; BPT: bipirámide trigonal distorsionada; PBC: pirámide de base cuadrada distorsionada; PC: plano cuadrado; : grado de distorsión.

Complejos presentados en este trabajo	d-d (nm)
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	711
$Cu(HL^0)(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$	720
$Cu(HL^0)Br_2$	720
$Cu(HL^0)Cl_2$	734
$Cu(HL^0)_2(NO_3)_2 \cdot 1/4H_2O$	767
$Cu(HL^1)Cl_2$	780
$Cu(HL^1)Br_2$	797
$Cu(HL^0)_2Br_2 \cdot H_2O$	818
$Cu(HL^0)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$	>820
$Cu(HL^1)_2Cl_2 \cdot EtOH \cdot H_2O$	
$Cu(HL^1)_2Br_2 \cdot EtOH$	
$Cu(HL^1)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	

Tabla 10. Datos espectroscópicos para los compuestos de Cu(II) en sólido presentados en este trabajo

De la comparación de todos estos datos se puede **concluir**:

- Para los complejos  $Cu(HL)X_2$  ( $X= NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HL=HL^0$ ,  $HL^1$ ) puede asignárseles coordinación 4 y una geometría *Td* o *PC* distorsionadas, sin descartar la posible coordinación 5 con geometría entre *BPT* y *PBC* en el caso de los complejos con nitratos.

- Para los compuestos  $Cu(HL^0)_2X_2$  ( $X=NO_3^-$ ,  $Br^-$ ) pueden asignárseles coordinación 5 y posible geometría *BPT* distorsionada sin descartarse la posible pseudo hexacoordinación y la coordinación 6 para el compuesto con nitratos.

- Para el resto de compuestos estudiados, es difícil llegar a conclusiones definitivas. Los valores de  $\lambda_{max}$  se encuentran a mayor longitud de onda (>820 nm) lo que puede indicar que se trata de compuestos con coordinación 6, aunque no se puede descartar la coordinación 5.

Basándose sólo en estos estudios, no es posible determinar la geometría que presentan estos compuestos ni tan siquiera el número de coordinación, ya que según la bibliografía, los complejos de Cu(II) octaédricos, piramidales, así como los planos cuadrados o tetraédricos absorben entre 500-900 nm [ 43, 46 - 48, 53, 54 ].

⊗⊗ **En Solución.**

Los valores obtenidos en solución de DMF, para los complejos de Cu(II) estudiados se presentan en las *tablas 11, 12*:

	C x 10 <sup>3</sup> M	máx (nm)	máx (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> l)	asignación
Cu(HL <sup>0</sup> )Cl <sub>2</sub>	1,70	822	113	d-d
		380	(h)	T.C
Cu(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	1,31	811	166	d-d
		307	(h)	T.C
Cu(HL <sup>0</sup> )Br <sub>2</sub>	1,35	848	178	d-d
		498	(h)	T.C
Cu(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	1,16	806	165	d-d
Cu(HL <sup>1</sup> )Cl <sub>2</sub>	1,08	1552	65	d-d
		1428		
		970	126	T.C
		432	(h)	
Cu(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .EtOH. H <sub>2</sub> O	1,19	874	201	d-d
		430	(h)	T.C
Cu(HL <sup>1</sup> )Br <sub>2</sub>	1,09	1552	(h)	d-d
		1420		
		900	<b>507</b>	T.C
		575	(h)	
Cu(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .EtOH	1,08	1554	53	d-d
		1428		
		874	<b>300</b>	T.C
		370-400	(h)	

*Tabla 11. Datos espectroscópicos de los complejos de Cu(II) con haluros en DMF*

T.C: transferencia de carga

	C x 10 <sup>3</sup> M	máx (nm)	máx (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	asignación
Cu(HL <sup>0</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O	1,22	646	91	d-d
Cu(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 1/4H <sub>2</sub> O	1,10	616	96	d-d
<b>Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O</b>	<b>1,00</b>	<b>700</b>	<b>267</b>	<b>d-d</b>
Cu(L <sup>0</sup> )(CH <sub>3</sub> COO)	1,17	649 354	102 2867	d-d TC
<b>Cu(L<sup>0</sup>)<sub>2</sub></b>	1,98	585 366	49 1730	d-d TC
Cu(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	1,18	1554	47	d-d
		1430	100	
		<b>864</b>	82	
		390	1574	
Cu(L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> COO). 2/3H <sub>2</sub> O	1,08	699	<b>242</b>	d-d
		360	3329	TC

Tabla 12. Datos espectroscópicos de los complejos de Cu(II) con nitratos y acetatos en DMF

T.C = transferencia de carga

Al registrar los espectros en solución, se observa que en la zona UV-Visible aparecen dos bandas, una en la zona UV y otra en el visible, aunque esta última en algunos complejos no se observa, y en otros no puede determinarse el máximo con seguridad, ya que el aparato utilizado tiene un rango de fiabilidad sólo hasta 850 nm.

Para algunos compuestos ha sido posible registrar los espectros en el NIR.

Los complejos para los que ha sido posible registrar la zona del IR próximo, además de las bandas antes mencionadas, presentan otras dos bandas, tal y como puede verse en las (Fig. 48, 49).

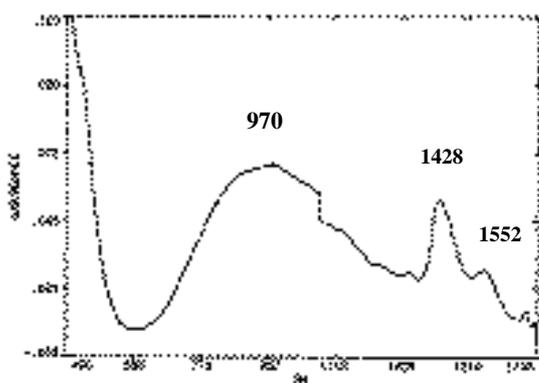


Fig. 48. Espectro electrónico de Cu(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>

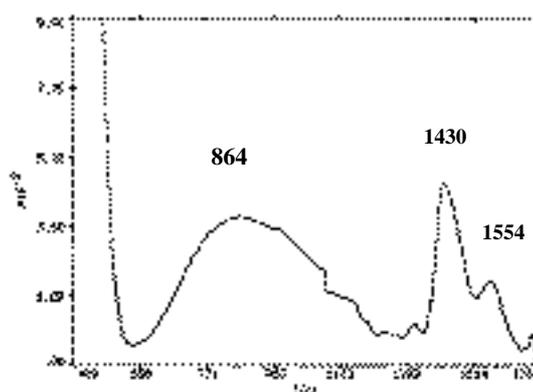
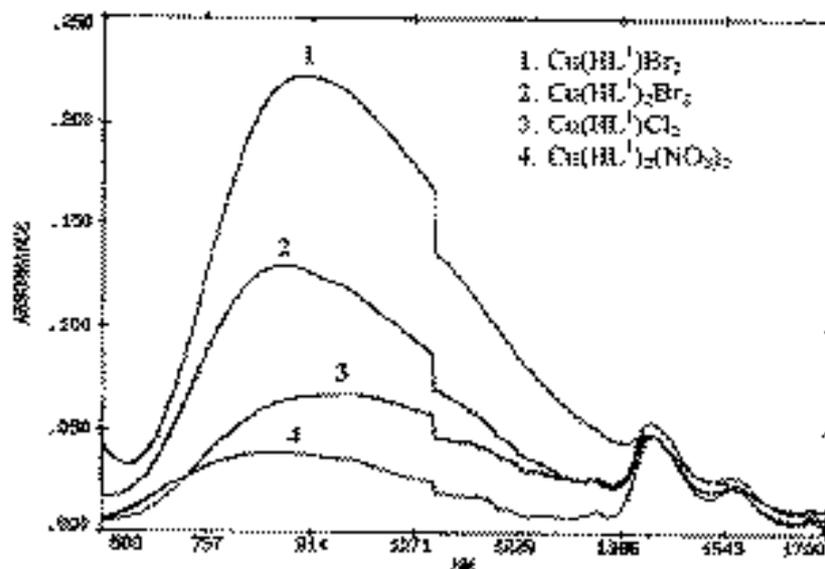
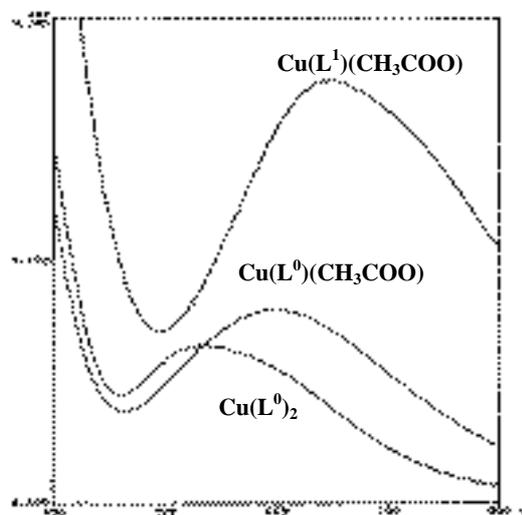


Fig. 49. Espectro electrónico de Cu(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

• Los espectros registrados en *DMF*, con diferentes aniones, diferentes estequiometrias y diferentes ligandos no difieren prácticamente en la forma, sólo se observa una pequeña diferencia en la intensidad y en la posición de las bandas. A modo de ejemplo se presentan un conjunto de espectros (*Fig. 50, 51*).



*Fig. 50. Espectros electrónicos de diferentes complejos de Cu(II) con diferentes aniones*



*Fig. 51. Espectros electrónicos de los complejos de Cu(II) con acetatos*

De la observación de los espectros puede deducirse:

◆ En la zona ultravioleta, se observan fuertes absorciones debidas a transiciones de los anillos aromáticos y transferencia de carga ( $M \rightarrow L$ ,  $L \rightarrow M$ ).

◆ La transición en el visible, es una banda muy ancha que se extiende desde 600 hasta 1000 nm.

♦ En la región infrarrojo próximo (sólo se han registrado los espectros de los complejos con HL<sup>1</sup>), todos ellos presentan dos bandas de la misma forma y salen prácticamente en la misma posición (Fig. 50). Para los haluros estas bandas son de menor intensidad ( = 25-165 mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) que la banda del visible ( = 113-507 mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) (Fig. 48), mientras que para los nitratos la intensidad es comparable ( = 47-242 mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) (Fig. 49).

♣♣ Para poder comparar los espectros registrados en sólido con los registrados en solución, se ha construido una tabla con los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ ,  $\epsilon_{\text{máx}}$ , en el visible, de todos los complejos:

	Haluros con HL <sup>0</sup>				Haluros con HL <sup>1</sup>			
	Cu(HL)Cl <sub>2</sub>	Cu(HL) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cu(HL)Br <sub>2</sub>	Cu(HL) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Cu(HL)Cl <sub>2</sub>	Cu(HL) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cu(HL)Br <sub>2</sub>	Cu(HL) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
DMF	822 (113)	811 (166)	848 (176)	806 (165)	970 (156)	874 (201)	900 ( <b>507</b> )	874 ( <b>300</b> )
Sólido	734 _	>820	720 _	818	780 _	>820	797 _	>820
	Nitratos			Acetatos				
	Cu(HL <sup>0</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>0</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	Cu(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )		
DMF	646 (91)	616 (96)	<b>864</b> (82)	694 (102)	585 (49)	699 ( <b>242</b> )		
Sólido	720 _	767 _	...> <b>820</b>	---	---	---		

Tabla 13. Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ ,  $\epsilon_{\text{máx}}$ , en el visible, de todos los complejos de Cu(II) en diferentes medios

\_ : Disminuye

\_ : Aumenta

De la observación de la tabla puede deducirse:

• Para los complejos con **haluros**:

En los compuestos con HL<sup>1</sup>, los máximos aparecen a mayores longitudes de onda que en los compuestos con HL<sup>0</sup>.

Los valores ( $\epsilon_{\text{máx}}$ ) encontrados en solución son mayores que los encontrados en sólido hecho indicativo, probablemente, de que el disolvente interviene activamente en la coordinación del metal [4], y por tanto, los complejos de estequiometría Cu(HL)X<sub>2</sub> pasan de coordinación 4 a coordinación 5 o 6 y los de estequiometría Cu(HL)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> pasan de coordinación 5 a coordinación 6.

• Para los complejos con **nitratos**:

Es de destacar el alto valor de  $\epsilon_{\text{máx}}$  (864 nm) hallado para el complejo

$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$  en DMF, en comparación con el resto de valores hallados para los otros compuestos (616-699 nm).

Los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  hallados en los espectros de reflectancia difusa son mayores (hasta 100 nm) que los registrados en DMF.

Esta diferencia puede explicarse, si se admite que en DMF, el propio disolvente o las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  del mismo, intervienen en la esfera de coordinación, o bien aumentando el número de coordinación del metal, o bien intercambiándose con los  $\text{NO}_3^-$ , lo que provocaría un cambio en la estereoquímica de la molécula, ambos hechos podrían explicar la diferencia de posición de los máximos en los espectros, según éstos se registren en sólido o solución.

• Para los complejos con **acetatos**:

En sólido, para ninguno de estos compuestos ha sido posible observar las bandas pertenecientes a las transiciones d-d.

En solución, es de destacar que si se comparan los espectros de los compuestos  $\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})$  ( $\text{L}=\text{L}^0, \text{L}^1$ ), éste último presenta una banda más intensa que el correspondiente con  $\text{L}^0$ , aunque en la misma posición. Este hecho podría indicar una diferencia en el número de coordinación del metal en los dos compuestos, aunque con los datos de que se dispone hasta el momento es imposible llegar a conclusiones definitivas.

• Cualitativamente, en estado sólido, todos los complejos son de color verde, excepto  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Br}_2$  ( $\text{HL}=\text{HL}^0, \text{HL}^1$ ) que son de color café, en solución mantienen sus colores excepto éstos últimos, que pasan a verde. El color verde se debe a la presencia de una banda de absorción en la región 600-900 nm del espectro, asimétrica y que contiene varias transiciones. El color café, es debido generalmente a transferencias de carga <sup>[4]</sup>.

**Conclusión:**

El estudio de los espectros electrónicos de los complejos de Cu(II) y en particular de las transiciones d-d, no permite distinguir con seguridad, entre los diferentes números de coordinación del metal ni mucho menos las diferentes geometrías, ya que para todas ellas los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  y de  $\epsilon_{\text{máx}}$  son muy parecidos.

Por tanto, para poder decidir el número de coordinación se ha de recurrir a los otros estudios realizados (análisis elemental, conductividad, espectros IR...etc).

Además en este caso, los espectros de reflectancia difusa (KBr) y en solución DMF son bastante diferentes.

Por tanto, con todos los datos obtenidos se puede concluir:

**Que en sólido:**

- $\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}^-; \text{HL}=\text{HL}^0, \text{HL}^1$ ): Número de coordinación 4. Geometría *Td* distorsionada.
- $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$ : Número de coordinación 4 o 5. Geometría *Td* distorsionada o *PBC*, *BPT* distorsionadas.
- $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-; \text{HL}=\text{HL}^0, \text{HL}^1$ ): Número de coordinación 5 o 6. Geometría *PBC*, *BPT*, *Oh* distorsionadas.
- $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  y  $\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})$  ( $\text{L}=\text{L}^0, \text{L}^1$ ): No se disponen de datos del visible.

**En solución:**

Se observa una variación en la posición de las bandas, aunque esta variación no es siempre en la misma dirección, ya que en algunos casos, hay desplazamientos hacia longitudes de onda mayores y otros menores. Ésto indica que en solución algunos complejos aumentan su número de coordinación y en otros, éste se mantiene o incluso disminuye.

## VI. 5. Bibliografía

- [1]- Sutton,D.; *Espectros Electrónicos de los Metales de Transición*; Ed Reverte, S.A.; **1975**.
- [2]- Addison,C.C., and Sutton,D.; *Progress in Inorg. Chem.*; **1967**, 8, 195 y 247.
- [3]- Ferguson,J.; *Progress in Inorg. Chem.*, **1970**, 12, 159.
- [4]- Cotton,F.A., and Wilkinson,G.; *Quim. Inorg. Avanzada*; 4<sup>a</sup> Ed, **1986**.
- [5]- Bailar,J.C.; Emeléus,H.J.; Nyttorm,S.R., and Dickenson,A.F.T.; *Comp. Inorg. Chem.*; Editorial Board, Pergamon Press. 1<sup>a</sup> Ed, **1973**.
- [6]- Dalponte Mattioli,M.P.; Melio,C.B.; Massabni,A.C., and Molina,M.; *Revue de chimie minerale*; **1984**, 21, 45.
- [7]- Curtis,N.F., and Curtis,Y.M.; *Inorg. Chem.*; **1965**, 4, 6, 804.
- [8]- Rosen,W., and Busch,D.H.; *Inorg. Chem.*; **1970**, 9, 262.
- [9]- Remann,C.W.; *J. Chem. Phys.*; **1970**, 74, 561.
- [10]- Jorgensen,C.K.; *Advances Chem. Phys.*; **1963**, 5, 33.
- [11]- Preer,J.R., and Gray,H.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1970**, 16, 25, 7306.
- [12]- Hitchman,M.A.; *Inorg. Chem.*; **1972**, 11, 10, 2387.
- [13]- Divaira,M.; Midollini,S., and Sacconi,L.; *Inorg. Chem.*; **1977**, 16, 6, 1518.
- [14]- Saccony,L.; Dapporto,P.; Stoppioni,P.; Innocenti,P., and Benelli,C.; *Inorg. Chem.*; **1977**, 16, 7, 1669.
- [15]- Saccony,L.; *Transition Metal Chemistry*; Ed.R. Carlin, marcel Dekker, **1968**, 4, 199.
- [16]- Goodgame,M.; Goodgame,D.M.L., and Cotton,F.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1961**, 83, 4161.
- [17]- Carballo,R.; Castiñeras,A.; Hiller,W., and Strättle,J.; *Polyhedron*; **1993**, 12, 9, 1083.
- [18]- Gibson,J.G., and Mckenzie,E.D.; *J. Chem. Soc. (A)*; **1971**, 1029.
- [19]- Graham,B.; Arthur,C.; Aiden,F.; Lisa,R., and Laurencek,T.; *Inorg. Chim. Acta*; **1985**, 103, 207.
- [20]- William Rosen.; *Inorg. Chem.*; **1971**, 10, 8, 1832.
- [21]- Banci,L.; Bencini,A.; Benelli,C., and Gatteschi,D.; *Inorg. Chem.*; **1982**, 21, 3868.
- [22]- Lever,A.B.P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*; 2<sup>nd</sup> Edición, Ed. Elseiver, **1986**.
- [23]- Caulton,K.G.; *Inorg. Chem.*; **1968**, 7, 392.
- [24]- Lever,A.B.P.; Mantovani,E., and Ramaswamy,B.S.; *Canadian Journal Chem.*; **1971**, 44, 1957.
- [25]- Plakatouras,J.C.; Perlepes,S.P.; Mentzafos,D.; Terzis,A.; Bakas,T., and Papaefthymiou,V.; *Polyhedron*; **1992**, 11, 20, 2657.
- [26]- Nakashiro,K., and Or.Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1993**, 66, 9.
- [27]- Pons,J.; Lopez,X.; Benet,E.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Sanchez,F.J.; *Polyhedron*; **1990**, 9, 23, 2839.
- [28]- Shakir,M., and Varkey,S.P.; *Polyhedron*; **1994**, 13, 5, 791.
- [29]- Rosenberg,L.; Thompson,L.K.; Gabe,E.J., and Lee,F.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 625.
- [30]- Hendricker,D.G., and Bodner,R.L.; *Inorg. Chem.*; **1970**, 9, 273.
- [31]- Hathaway,B.J.; Duggan,M.; Murphy,A.; Mullane,J.; Power,C.; Walsh,A., and Walsh,B.; *Coord. Chem. Rev.*; **1981**, 36, 267.
- [32]- Hitchman,M.A., and Waik,T.D.; *Inorg. Chem.*; **1976**, 15, 2150.
- [33]- Cariati,F.; Erre,L.; Micera,G., and Panzanelli,A.; *Inorg. Chim. Acta*; **1983**, 80, 57.
- [34]- Slade,R.C.; Tomlinson,A.A.G.; Hathaway,B., and Billing,D.; *J. Chem. Soc. (A)*; **1968**, 61.
- [35]- Hathaway,B.J.; Ray,N.J.; Kennedy,D.; O'Brien,N., and Murphy,B.; *Acta Crist.*; **1986**, B36, 1371

- [36]- Murphy,G.; Nagle,P.; Murphy,B., and Hathaway,B.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1997**, 2645.
- [37]- Tomlison,A.A.G., and Hathaway,B.J.; *J. Chem. Soc. (A)*; **1968**, 1095.
- [38]- Mautner,F.A., and Goher,M,A.S.; *Polyhedron*; **1996**, 15, 7, 1133.
- [39]- Duggan,M.; Ray,N.; Hathaway,B.; Tomlinson,G.; Brint,P., and Pelin,K.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1980**, 1342.
- [40]- Murphy,G.; Murphy,C.; Murphy,B., and Hathaway,B.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1997**, 2653.
- [41]- Hathaway,B.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1972**, 1196.
- [42]- Dudley,R.J.; Hathaway,B.J., and Hodgson,P.G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1972**, 882.
- [43]- Foley,J.; Tyagi,S., and Hathaway,B.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1984**, 1.
- [44]- Thompson,L.K.; Tandon,S.S., and Manuel,M.E.; *Inorg. Chem.*; **1955**, 34, 2356.
- [45]- Woon,T.C.; Thompson,L.K., and Robichaud,P.; *Inorg. Chim. Acta*; **1984**, 90, 201.
- [46]- Kooman-vanOudenniel,W.M.E.; Graaff,R.A.G.; Haasnoot,J.G.; Prins,R., and Reedijk,J.; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 1128.
- [47]- Thompson,L.K.; Hanson,A.W., and Ramaswamy,B.S.; *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2459.
- [48]- Mandal,S.K.; Thompson,L.K.; Gabe,E.J.; Chaland,J.P., and Lee,F.L.; *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 855.
- [49]- Woon,T.C.; McDonald,R.; Mandal,S.K.; Thompson,L.K.; Connors,S.P., and Addison,A.W.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 2381.
- [50]- Cornelissen,P.J.; vanDiemen,J.H.; Groeneveld,L.R.; Haasnoot,J.G.; Speck,A.L., and Reedijk,J.; *Inorg. Chem.*; **1992**, 31, 198.
- [51]- Veldhuis,J.B.J.; Drissen,W.L., and Reedijk,J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 537.
- [52]- Sánchez Rodríguez,F.J.; *Trabajo de licenciatura*; Diciembre de **1995**.
- [53]- Pons,J.; Sanchez,F.J.; Labarta,A.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Caubet,A.; *Inorg. Chim. Acta*; **1993**, 208, 167.
- [54]- Robichoud,P., and Thompson,L.K.; *Inorg. Chim. Acta*; **1984**, 85, 137.