

Métodos Espectroscópicos em Química Inorgânica (IQG-475)

Aula 1



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria



Departamento de Química Inorgânica

06/01/2023

Espectroscopia UV-vis de compostos de coordenação

Transições d-d
Diagramas de correlação
Diagramas de Orgel
Diagramas de Tanabe-Sugano

Transformação dos termos espectroscópicos para elétrons em orbitais d , sujeitos à um campo octaédrico

A soma das dimensões no campo octaédrico é igual à multiplicidade do momento angular orbital (L)

$$S (L = 0) \rightarrow 2L + 1 = 1$$

$$P (L = 1) \rightarrow 2L + 1 = 3$$

$$D (L = 2) \rightarrow 2L + 1 = 5$$

$$F (L = 3) \rightarrow 2L + 1 = 7$$

$$G (L = 4) \rightarrow 2L + 1 = 9$$

$$H (L = 5) \rightarrow 2L + 1 = 11$$

$$I (L = 6) \rightarrow 2L + 1 = 13$$

...

Transformação dos termos espectroscópicos para elétrons em orbitais d , sujeitos à um campo octaédrico

Os termos espectroscópicos, quando sujeitos à um campo octaédrico, transformam-se da mesma forma que os orbitais atômicos de mesmo número quântico azimutal.

$$S (L = 0) \rightarrow s (l = 0) \rightarrow A_{1g}$$

$$P (L = 1) \rightarrow p (l = 1) \rightarrow T_{1u}$$

$$D (L = 2) \rightarrow d (l = 2) \rightarrow E_g + T_{2g}$$

$$F (L = 3) \rightarrow f (l = 3) \rightarrow A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$$

$$G (L = 4) \rightarrow g (l = 4) \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$H (L = 5) \rightarrow h (l = 5) \rightarrow E_u + T_{1u} + T_{1u} + T_{2u}$$

$$I (L = 6) \rightarrow i (l = 6) \rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$$

...

Transformação dos termos espectroscópicos para elétrons em orbitais d , sujeitos à um campo octaédrico

Mas como os elétrons nos compostos de coordenação ocupam os orbitais d que são simétricos em relação ao centro de inversão, todos os termos u são alterados para g

$$S \rightarrow A_{1g}$$

$$P \rightarrow T_{1g}$$

$$D \rightarrow E_g + T_{2g}$$

$$F \rightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$$

$$G \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$H \rightarrow E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$$

$$I \rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$$

...

Transformação dos termos espectroscópicos sujeitos à um campo octaédrico **fraco**

$$S \rightarrow A_{1g}$$

$$P \rightarrow T_{1g}$$

$$D \rightarrow E_g + T_{2g}$$

$$F \rightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$$

$$G \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$H \rightarrow E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$$

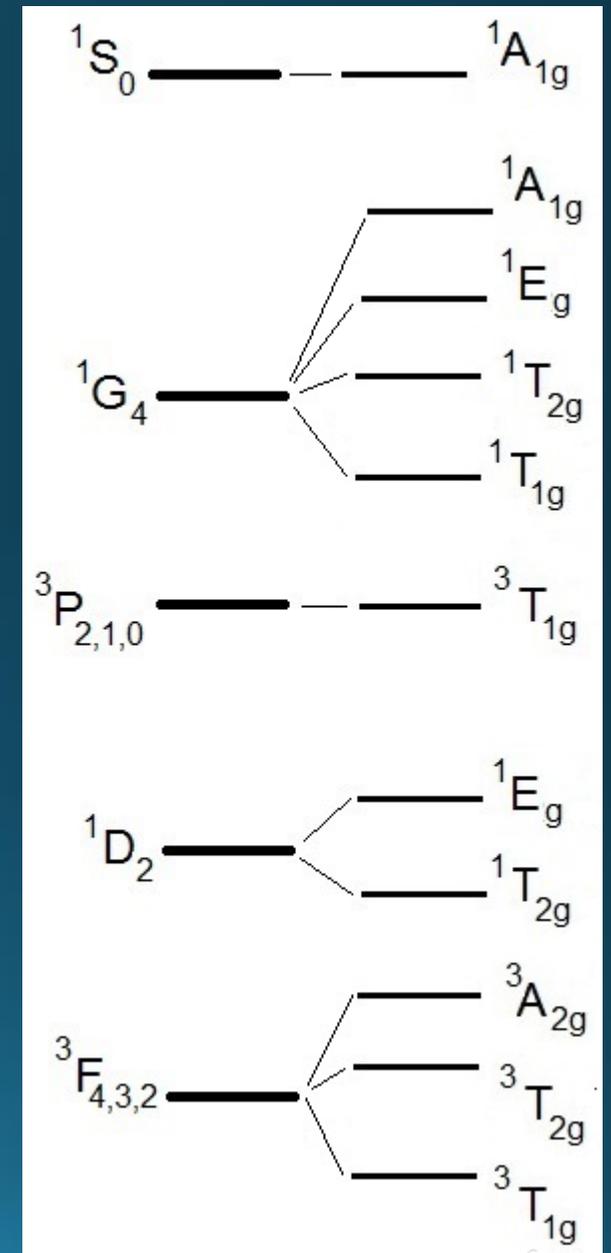
$$I \rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$$

...

caso d^2

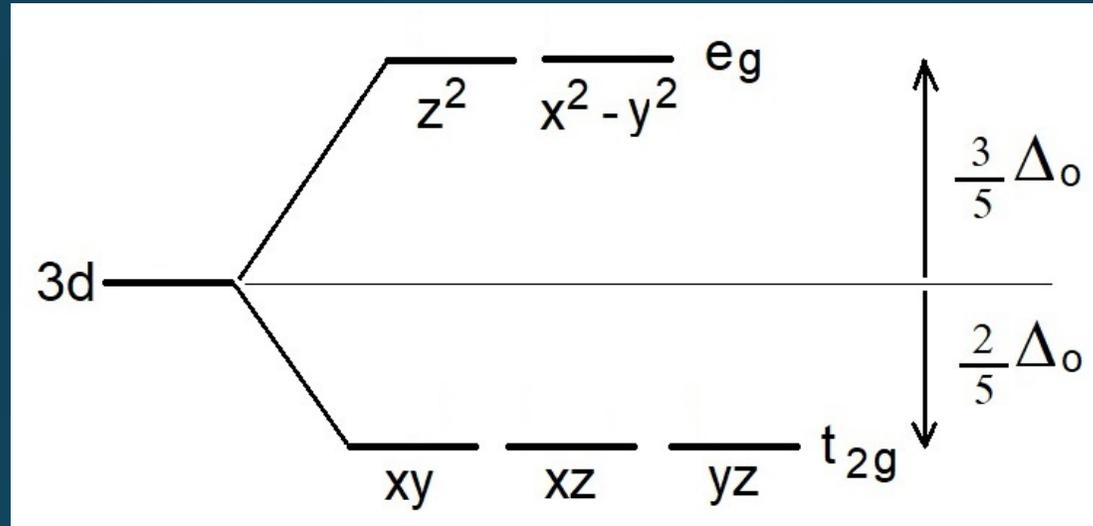
Início do desdobramento:
Ligantes distantes do metal
Condição de "campo fraco"

Regra de Hund: termo mais estável é o mais degenerado, $T < E < A$
No caso ${}^3T_{2g}$ contra ${}^3T_{1g}$ a decisão é por cálculo.



Condição de **campo forte** – ligantes próximos do metal – produto direto

caso d^2



As configurações possíveis para d^2 são:

$$(t_{2g})^2$$

$$(t_{2g})^1(e_g)^1$$

$$(e_g)^2$$

O_h	(x,y,z)										
	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$T_{2g} \otimes T_{2g} \quad 9 \quad 0 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 9 \quad 1 \quad 0 \quad 1 \quad 1 =$$

$$= A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

O_h	(x,y,z)										
	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$T_{2g} \otimes E_g \quad 6 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad -2 \quad 6 \quad 0 \quad 0 \quad -2 \quad 0 =$$

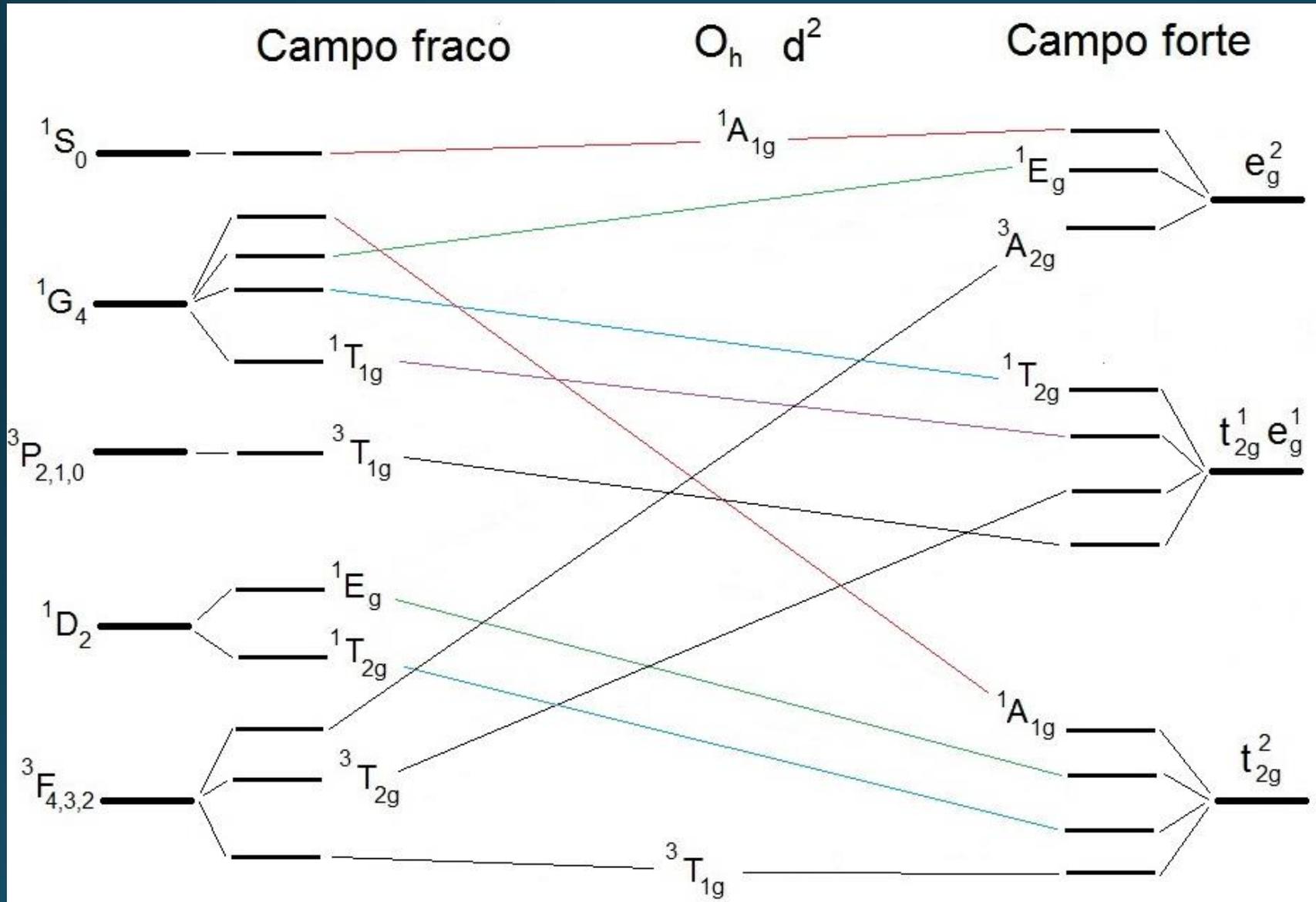
$$= T_{1g} + T_{2g}$$

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

$$E_g \otimes E_g \quad 4 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad 4 \quad 4 \quad 0 \quad 1 \quad 4 \quad 0 =$$

$$= A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

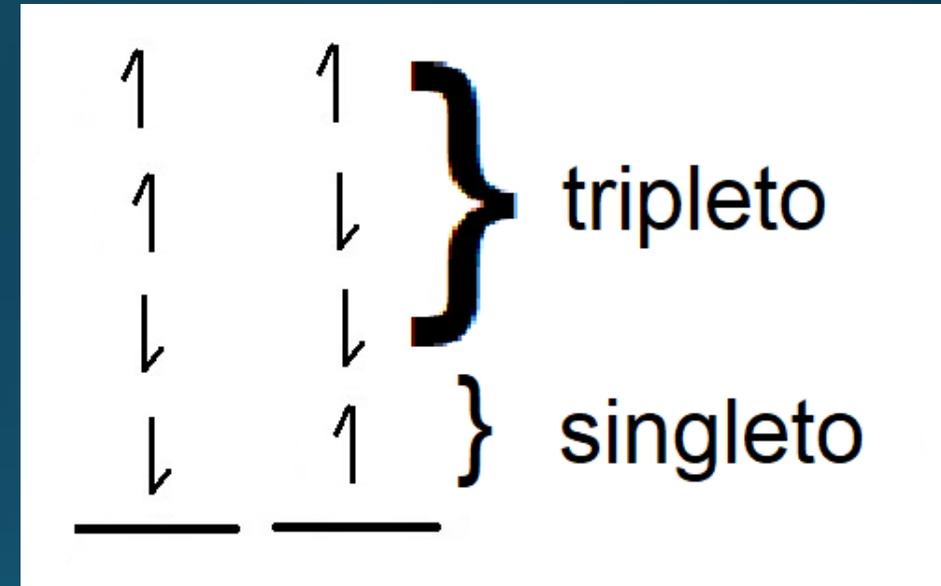
Diagrama de correlação



Regra de Hund:
Tripletos mais estáveis que singletos

Multiplicidade de spin – caso $d^2 - (t_{2g})^1(e_g)^1$

t_{2g}			e_g		Σ_{ms}
<u>x</u>	—	—	<u>x</u>	—	1, 0, 0, -1
<u>x</u>	—	—	—	<u>x</u>	1, 0, 0, -1
—	<u>x</u>	—	<u>x</u>	—	1, 0, 0, -1
—	<u>x</u>	—	—	<u>x</u>	1, 0, 0, -1
—	—	<u>x</u>	<u>x</u>	—	1, 0, 0, -1
—	—	<u>x</u>	—	<u>x</u>	1, 0, 0, -1



triplete = 1, 0, -1

singleto = 0

Multiplicidade de spin – caso $d^2 - (t_{2g})^1(e_g)^1$

t_{2g}			e_g		Σ_{ms}
<u>x</u>	—	—	<u>x</u>	—	1, 0, 0, -1
<u>x</u>	—	—	—	<u>x</u>	1, 0, 0, -1
—	<u>x</u>	—	<u>x</u>	—	1, 0, 0, -1
—	<u>x</u>	—	—	<u>x</u>	1, 0, 0, -1
—	—	<u>x</u>	<u>x</u>	—	1, 0, 0, -1
—	—	<u>x</u>	—	<u>x</u>	1, 0, 0, -1

tripleto = 1, 0, -1

singlete = 0

24 microestados

$$T_{2g} \otimes E_g = aT_{1g} + bT_{2g}$$

$$3a + 3b = 24$$

(a, b) só podem ser 1 ou 3

A única solução é:

$a = 1 + 3$ (singletos e tripletos)

$b = 1 + 3$ (singletos e tripletos)

$${}^1T_{1g} + 3T_{1g} + {}^1T_{2g} + 3T_{2g}$$

Multiplicidade de spin – caso $d^2 - (t_{2g})^2$

	t_{2g}		Σ_{ms}
<u>xx</u>	—	—	0
—	<u>xx</u>	—	0
—	—	<u>xx</u>	0
<u>x</u>	<u>x</u>	—	1, 0, 0, -1
<u>x</u>	—	<u>x</u>	1, 0, 0, -1
—	<u>x</u>	<u>x</u>	1, 0, 0, -1

triplete = 1, 0, -1

singlete = 0

15 microestados

$$T_{2g} \otimes T_{2g} = {}^aT_{1g} + {}^bT_{2g} + {}^cE_g + {}^dA_{1g}$$

$$3a + 3b + 2c + d = 15 \quad (a, b, c, d) \text{ só podem ser 1 ou 3}$$

Soluções possíveis: (3, 1, 1, 1) ou (1, 3, 1, 1) ou (1, 1, 3, 3)

$${}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g} \quad \text{ou} \quad {}^1T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$$

$$\text{ou } {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3E_g + {}^3A_{1g}$$

Como pelos termos espectroscópicos não temos 3E_g a última opção é descartada. E como só temos um termo ${}^3T_{2g}$ a segunda opção também é descartada pois o ${}^3T_{2g}$ teve que ser usado na configuração $(t_{2g})^1(e_g)^1$

$$\boxed{{}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}}$$

Multiplicidade de spin – caso $d^2 - (e_g)^2$

e_g	Σ_{ms}
<u>xx</u> —	0
— <u>xx</u>	0
<u>x</u> <u>x</u>	1, 0, 0, -1

triplete = 1, 0, -1

singlete = 0

6 microestados

$$E_g \otimes E_g = {}^aA_{1g} + {}^bE_g + {}^cA_{2g}$$

$a + 2b + c = 6$ (a, b, c) só podem ser 1 ou 3
matematicamente, b não pode ser 3

Soluções possíveis:

(3, 1, 1) ou (1, 1, 3)

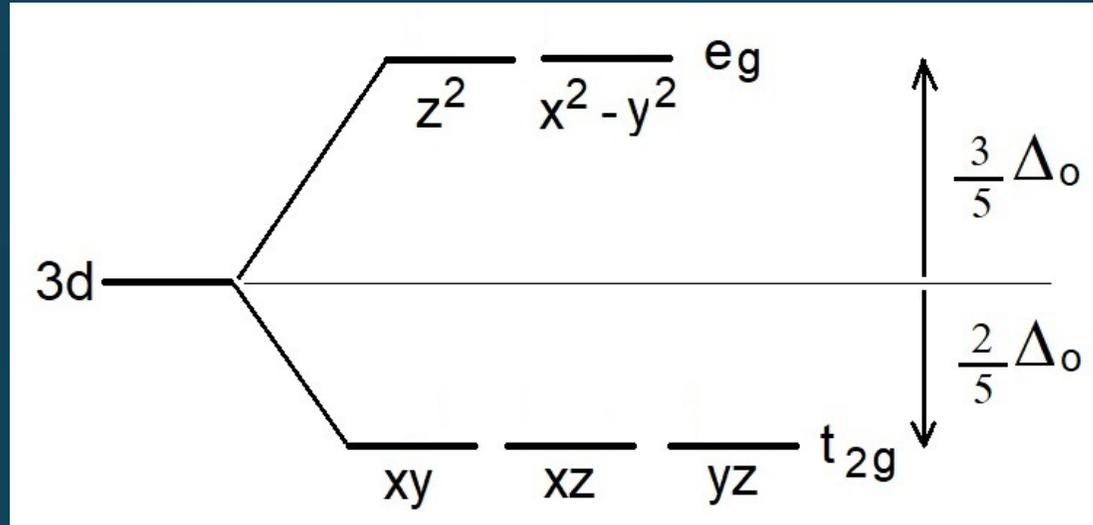
$${}^3A_{1g} + {}^1E_g + {}^1A_{2g} \text{ ou } {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g}$$

Como pelos termos espectroscópicos não há termo ${}^3A_{1g}$
a primeira opção é descartada.

$${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g}$$

Condição de campo forte – ligantes próximos do metal – produto direto

caso d^3



As configurações possíveis para d^3 são:

$$(t_{2g})^3$$

$$(t_{2g})^2(e_g)^1$$

$$(t_{2g})^1(e_g)^2$$

$$(e_g)^3$$

Multiplicidade de spin – caso $d^3 - (t_{2g})^3$

Era de se esperar que considerássemos $T_{2g} \otimes T_{2g} \otimes T_{2g}$

Entretanto, multiplicam-se os termos para o caso $d^2 (t_{2g})^2$ por T_{2g}

$$A_{1g} \otimes T_{2g} = T_{2g} \text{ (pois todos os caracteres do } A_{1g} \text{ são iguais a 1)}$$

$$E_g \otimes T_{2g} = T_{1g} + T_{2g} \text{ (caso já visto anteriormente)}$$

$$T_{2g} \otimes T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \text{ (caso já visto anteriormente)}$$

$$T_{1g} \otimes T_{2g} = ?$$

O_h	(x,y,z)										
	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$T_{1g} \otimes T_{2g} \quad 9 \quad 0 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \quad 9 \quad -1 \quad 0 \quad 1 \quad -1 =$$

$$= A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

Multiplicidade de spin – caso $d^3 - (t_{2g})^3$

$$A_{1g} \otimes T_{2g} = T_{2g}$$

$$E_g \otimes T_{2g} = T_{1g} + T_{2g}$$

$$T_{2g} \otimes T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$T_{1g} \otimes T_{2g} = A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

A_{1g} é descartado pois será usado na configuração $(t_{2g})^2(e_g)^1$

Multiplicidade de spin – caso $d^3 - (t_{2g})^3$

20 microestados

$$T_{2g} \otimes T_{2g} \otimes T_{2g} = {}^a T_{1g} + {}^b T_{2g} + {}^c E_g + {}^d A_{2g}$$

A_{1g} não é considerado – usado em outra configuração

$$3a + 3b + 2c + d = 20 \quad (a, b, c, d) \text{ só podem ser 2 ou 4}$$

Única solução possível: (2, 2, 2, 4)

t_{2g}	Σ_{ms}
<u>XX</u> <u>X</u> <u> </u>	$1/2, -1/2$
<u>XX</u> <u> </u> <u>X</u>	$1/2, -1/2$
<u>X</u> <u>XX</u> <u> </u>	$1/2, -1/2$
<u> </u> <u>XX</u> <u>X</u>	$1/2, -1/2$
<u>X</u> <u> </u> <u>XX</u>	$1/2, -1/2$
<u> </u> <u>X</u> <u>XX</u>	$1/2, -1/2$
<u>X</u> <u>X</u> <u>X</u>	$3/2, -3/2, 3(1/2), 3(-1/2)$

quarteto = $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$

dubleto = $1/2, -1/2$

$${}^2T_{1g} + {}^2T_{2g} + {}^2E_g + {}^4A_{2g}$$

Multiplicidade de spin – caso $d^3 - (t_{2g})^2(e_g)^1$

Multiplicam-se os termos para o caso $d^2 (t_{2g})^1(e_g)^1$ por T_{2g}

$$T_{2g} \otimes T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$T_{1g} \otimes T_{2g} = A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

Novamente temos a presença dos termos A_{1g} e A_{2g}

Os termos espectroscópicos para uma configuração d^3 são:

$${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D(2), {}^2P$$

Em um campo octaédrico, o termo A_{1g} só aparece em:

$$G \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

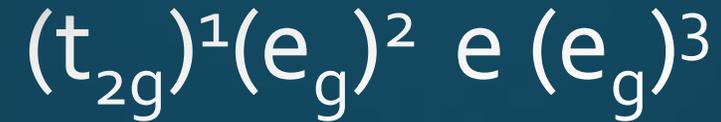
Assim, A_{1g} será usado nesta configuração $(t_{2g})^2(e_g)^1$, conectando-se com o termo 2G , não podendo ser usado na configuração $(t_{2g})^3$

Multiplicidade de spin – caso $d^3 - (t_{2g})^2(e_g)^1$

O argumento para utilizar aqui também o termo A_{2g} para esta configuração $(t_{2g})^3$ é que para uma configuração d^3 não ocorrem os casos de campo forte e campo fraco.

Como o termo atômico de menor energia 4F para a configuração d^3 contém o A_{2g} , esse termo A_{2g} tem que ser o mais estável em campo forte e campo fraco, não restando alternativa a não ser a conexão do termo atômico 4F com a configuração $(t_{2g})^3$.

Multiplicidade de spin – caso d^3



Estes termos não serão desenvolvidos aqui.

Diagrama de correlação

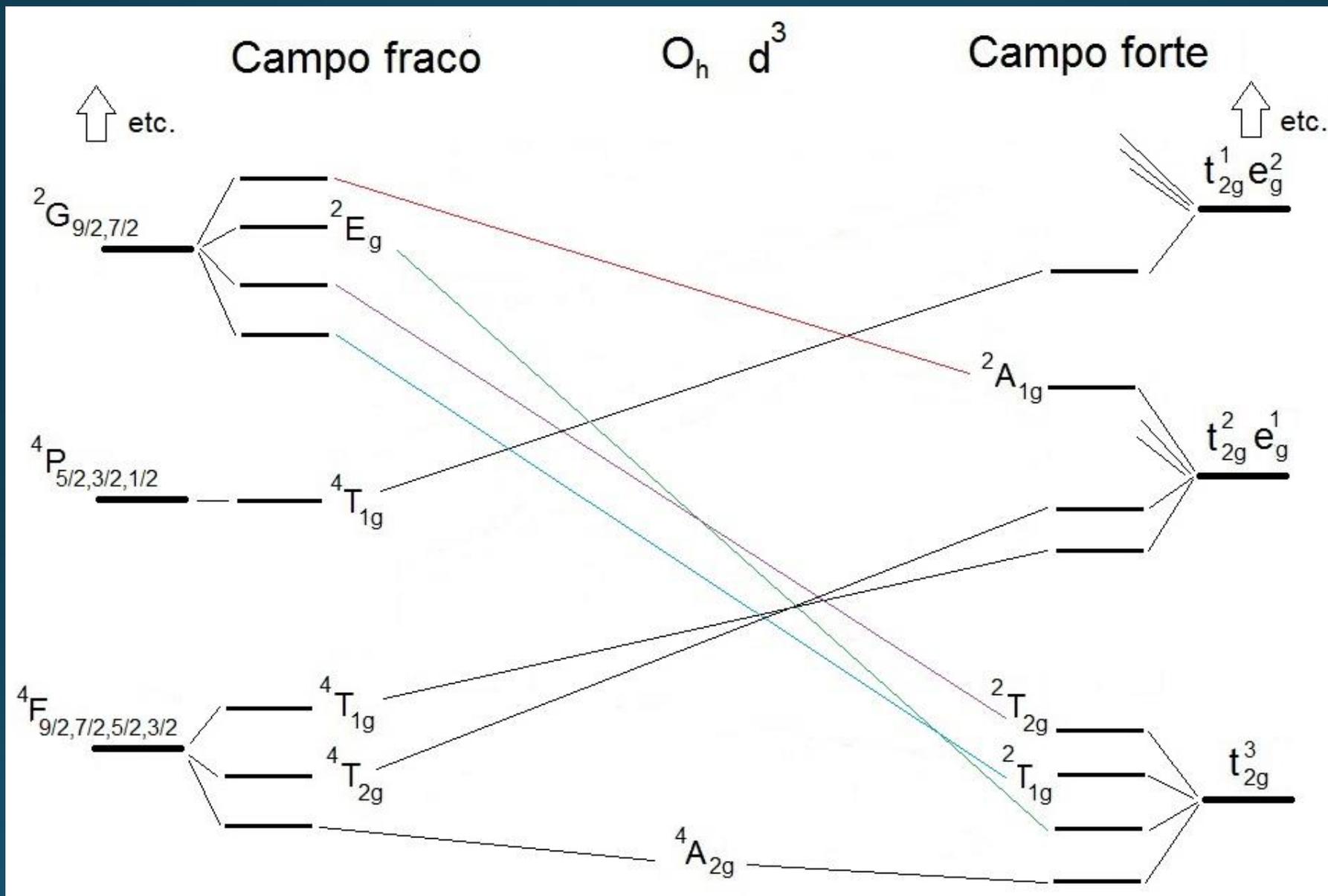


Diagrama de correlação

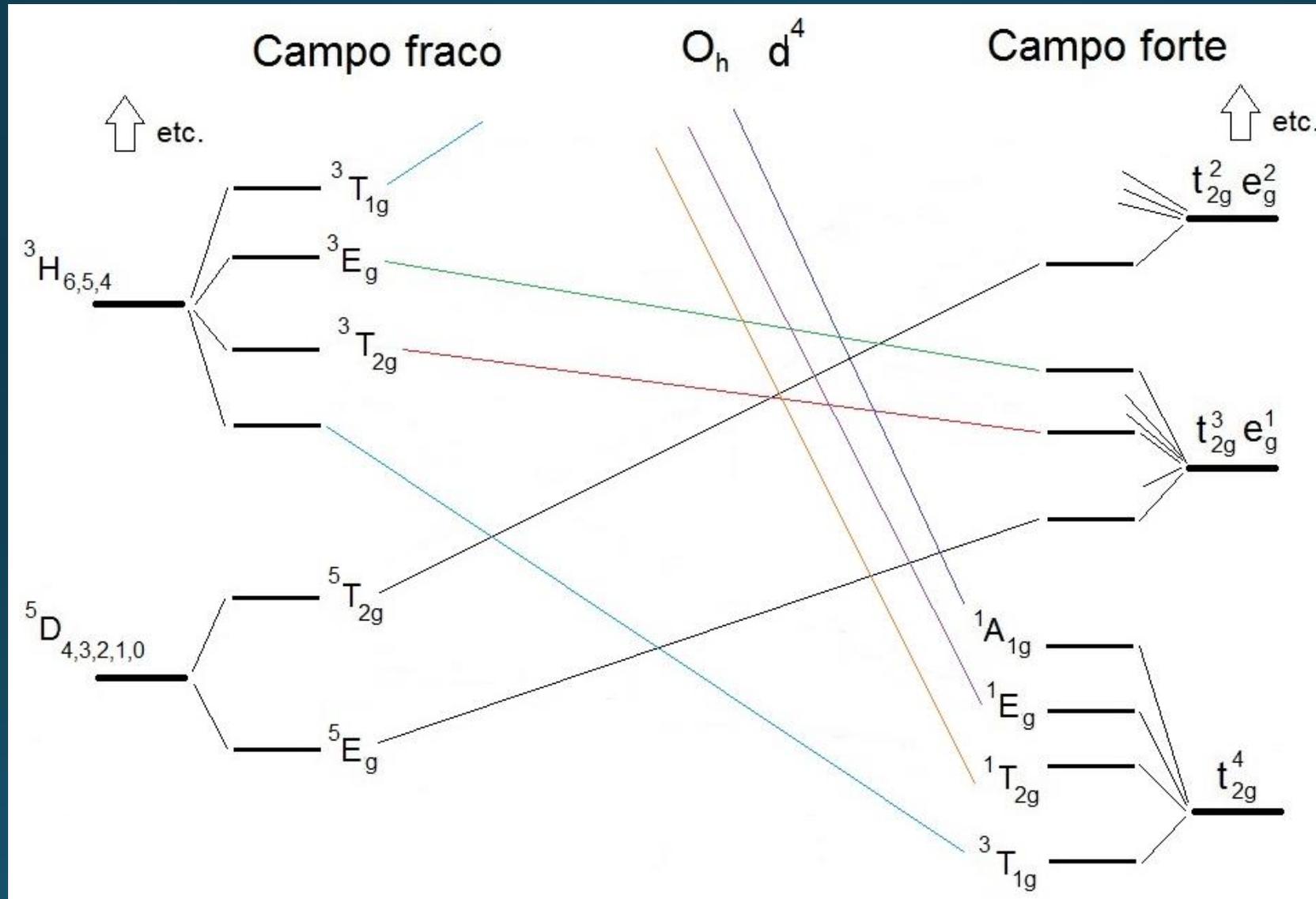


Diagrama de correlação

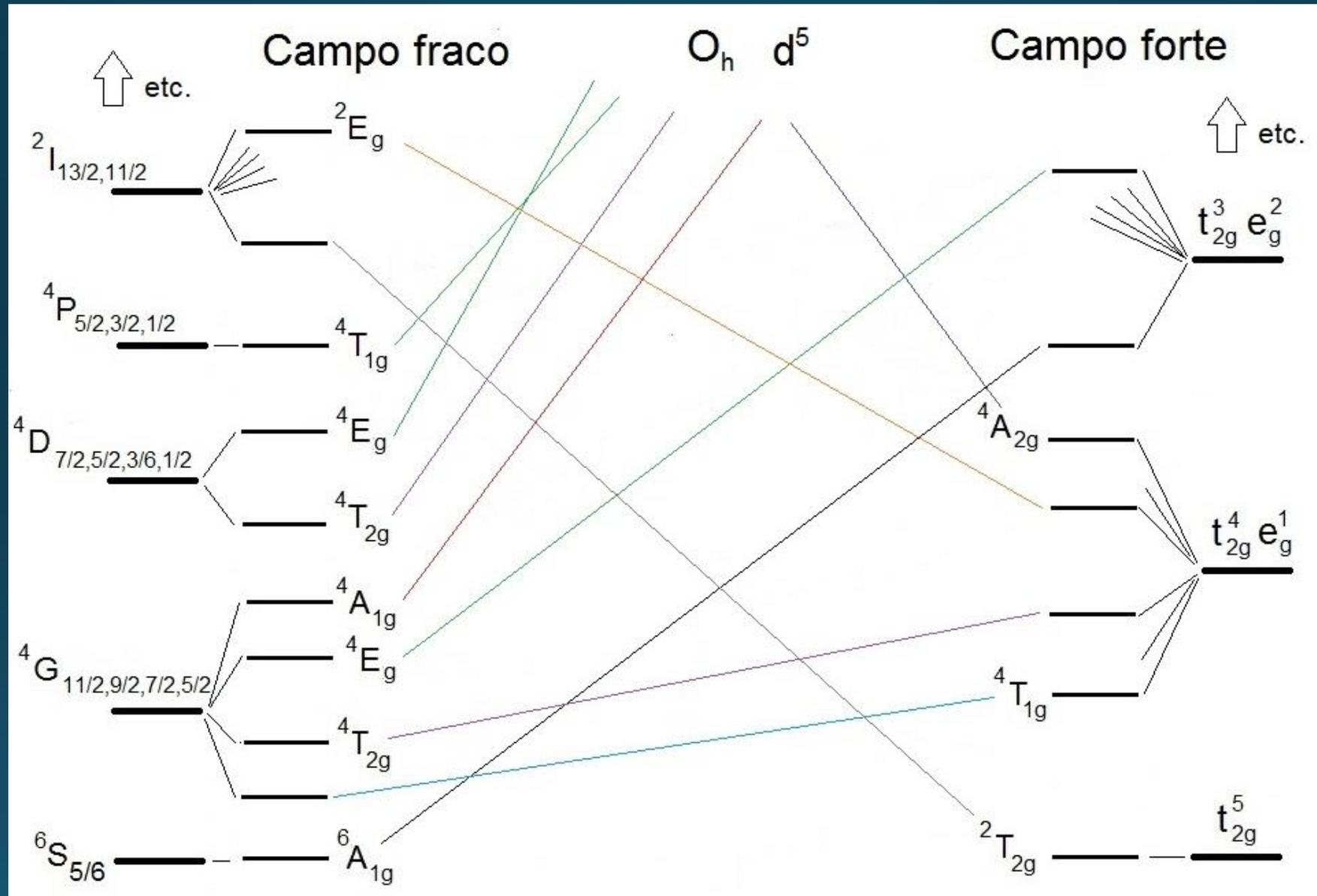


Diagrama de correlação

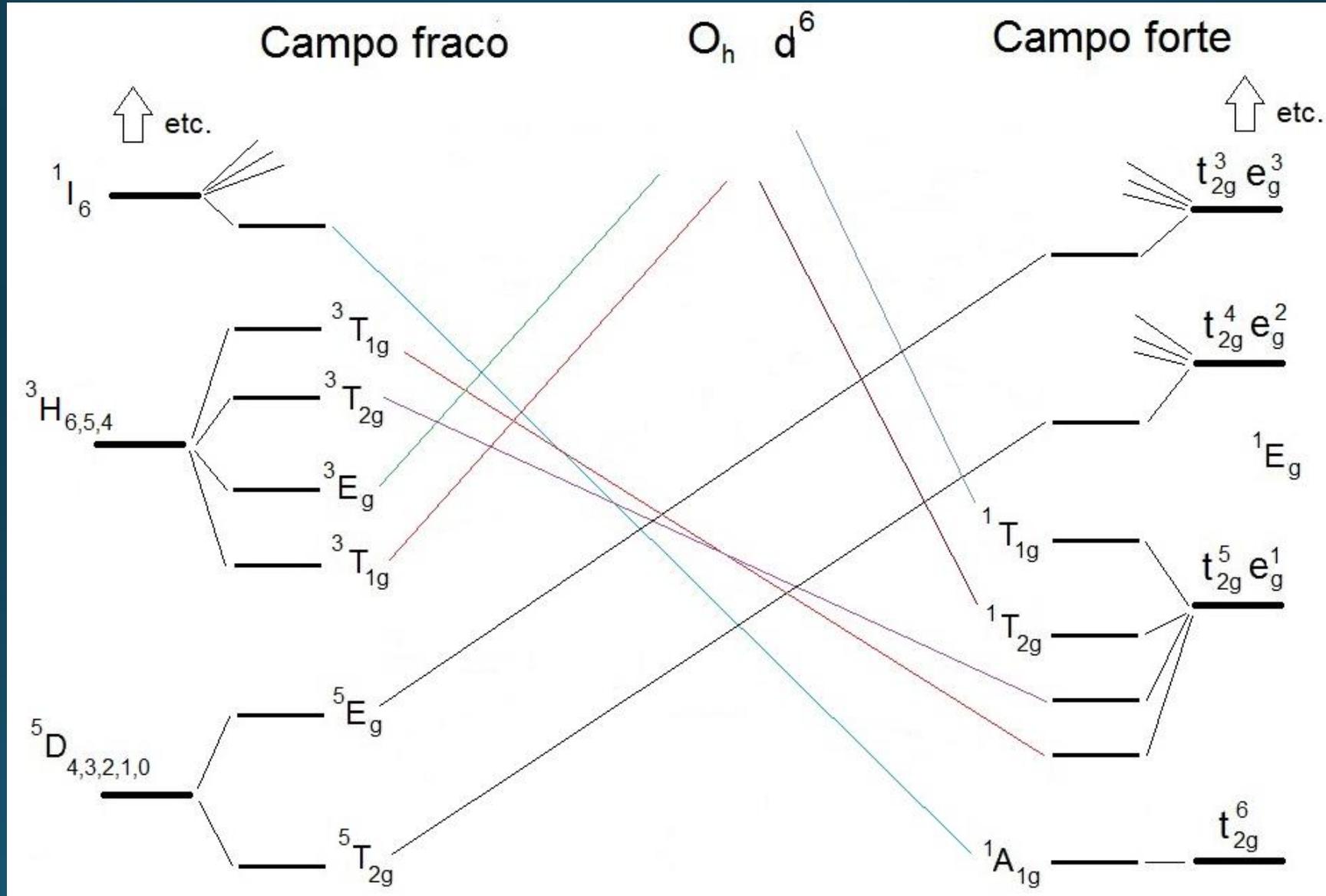


Diagrama de correlação

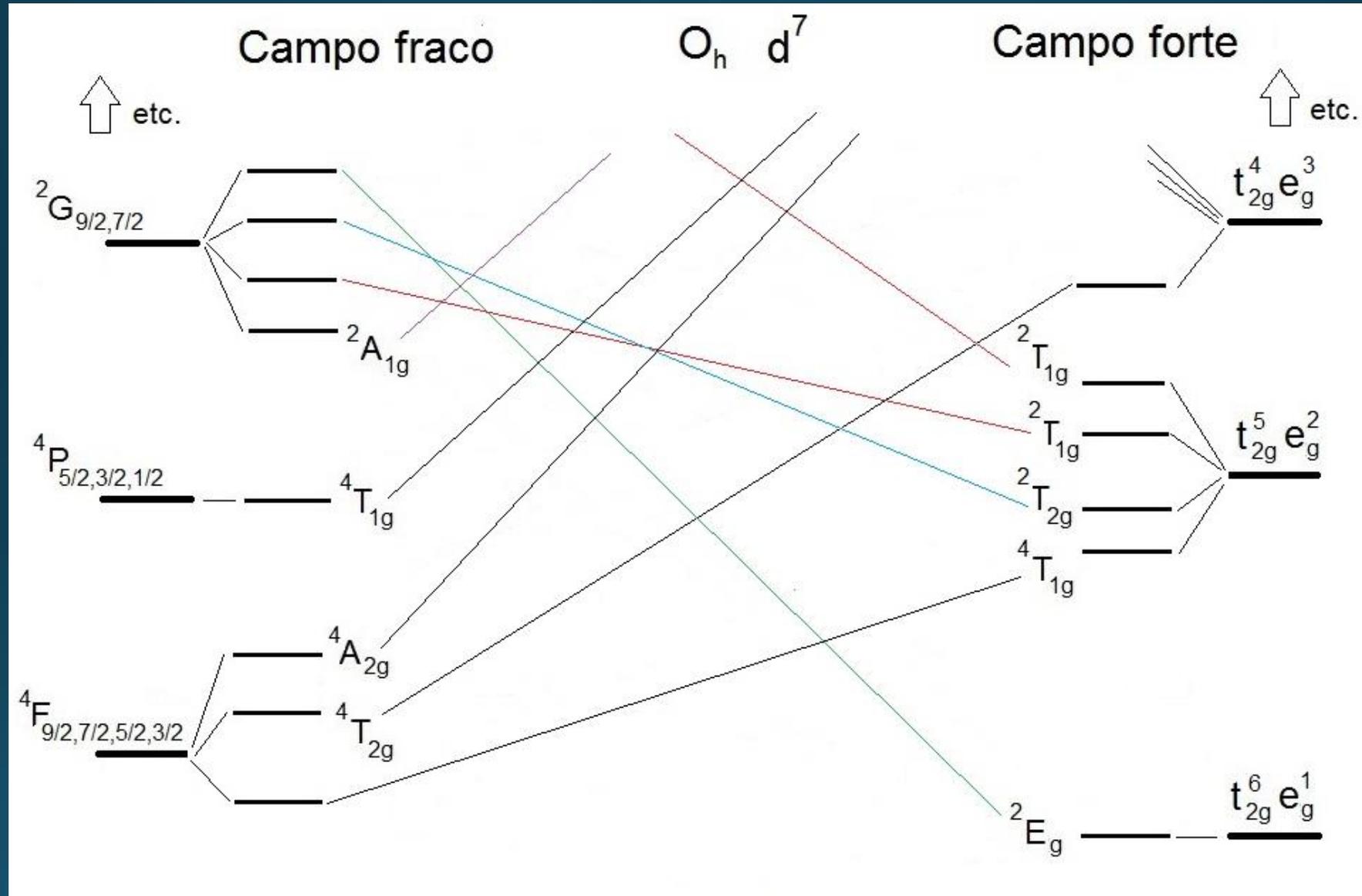
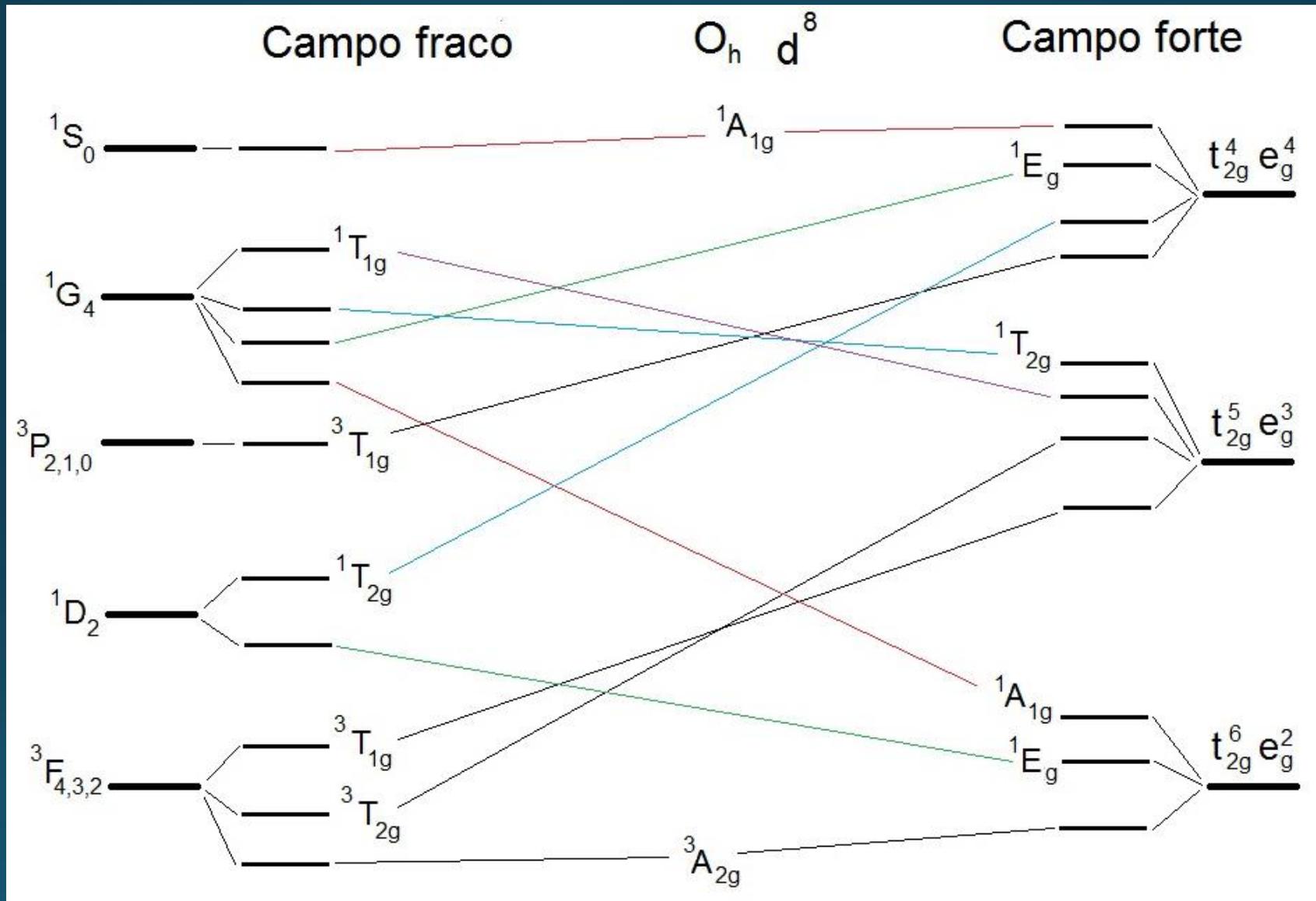
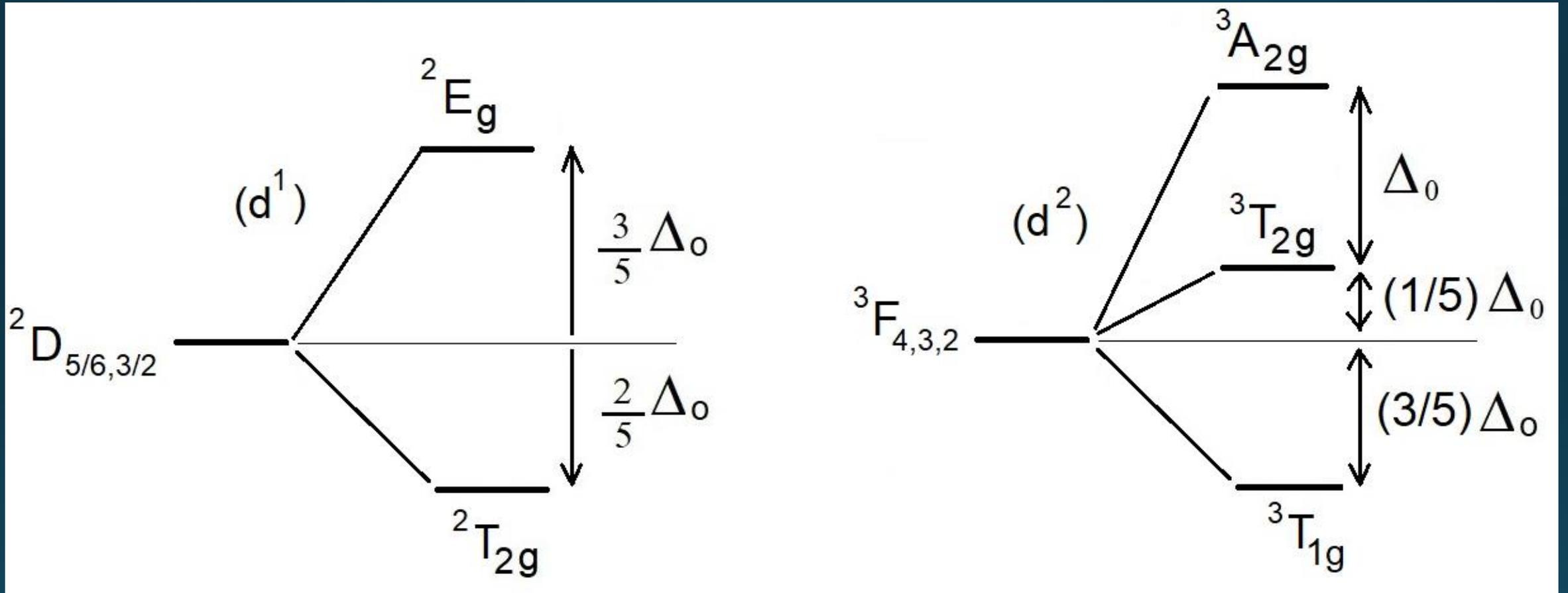


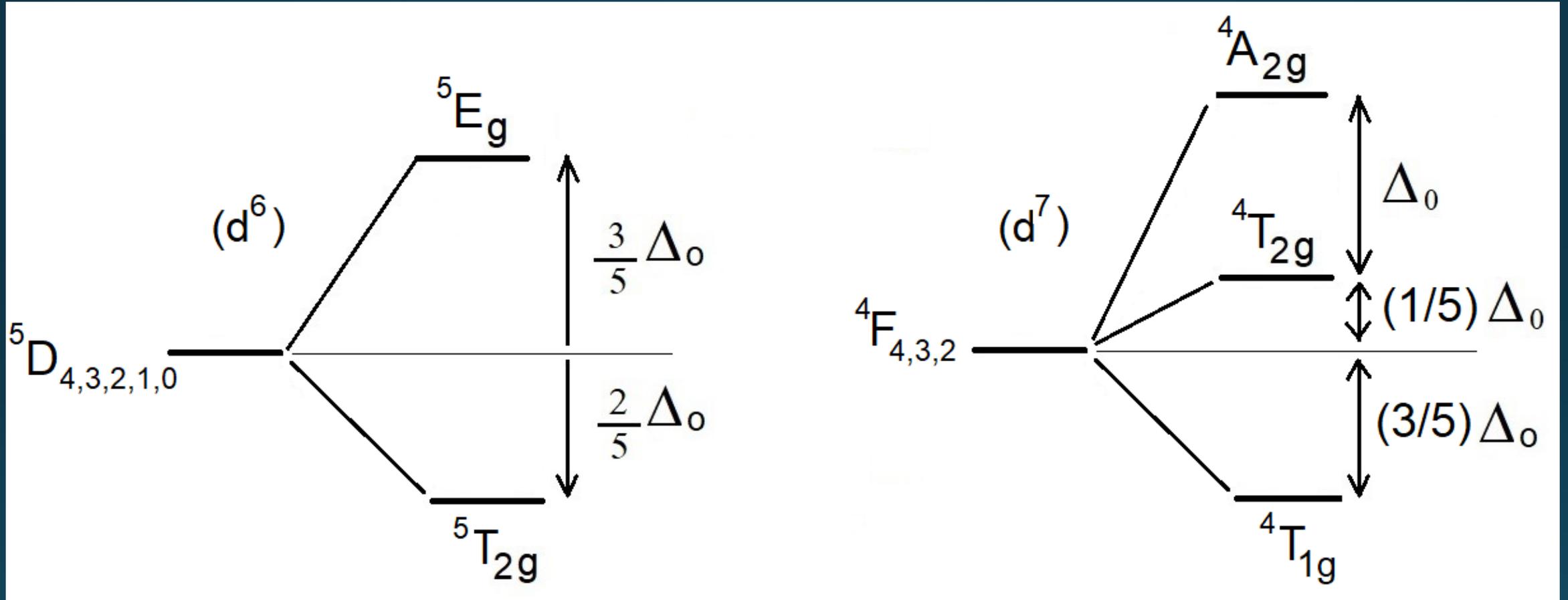
Diagrama de correlação



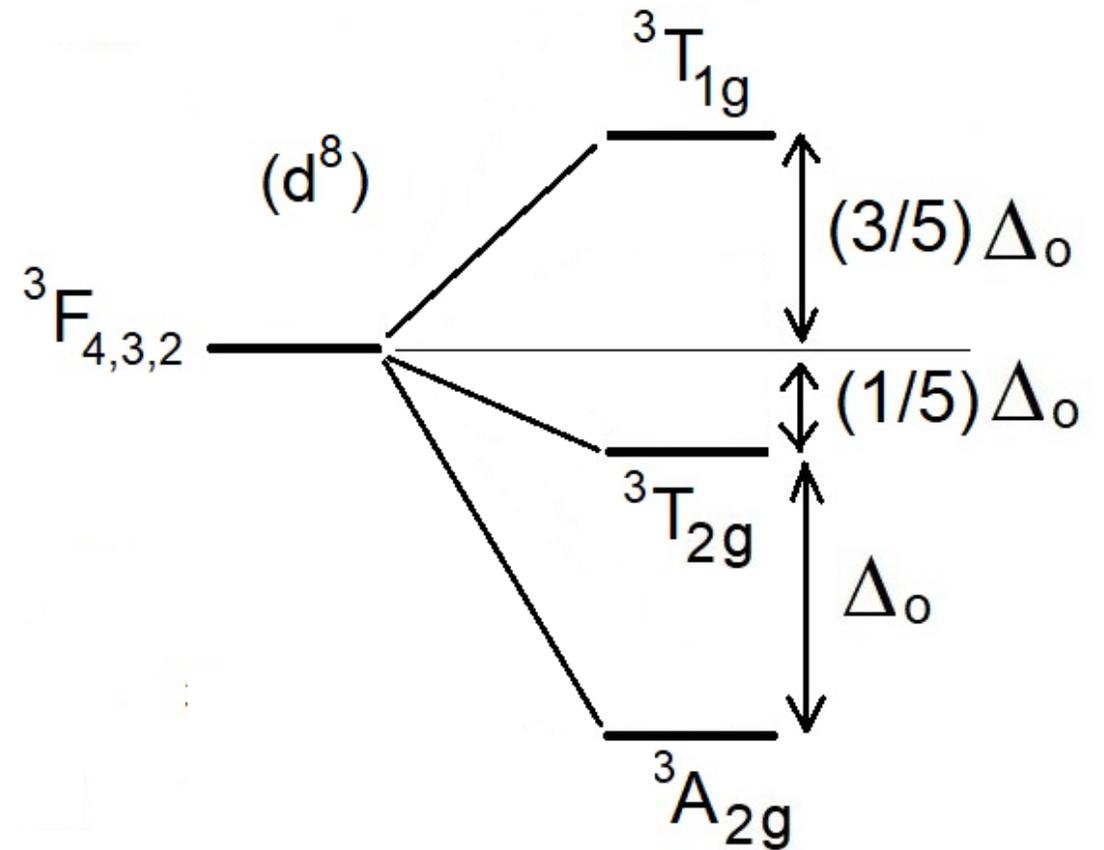
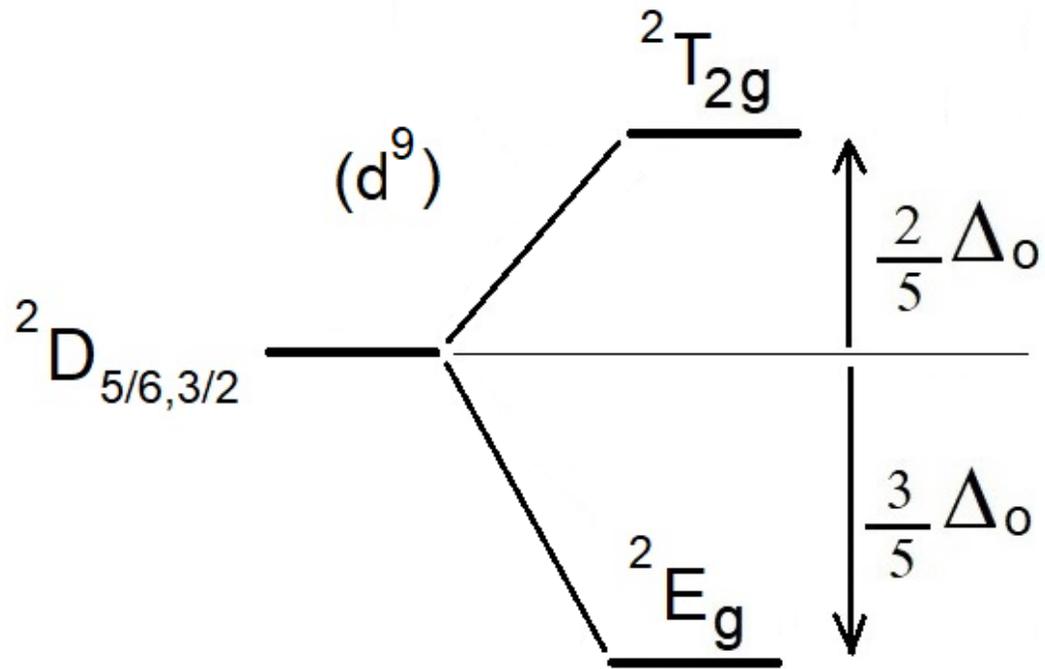
Desdobramento quantitativo dos termos espectrais



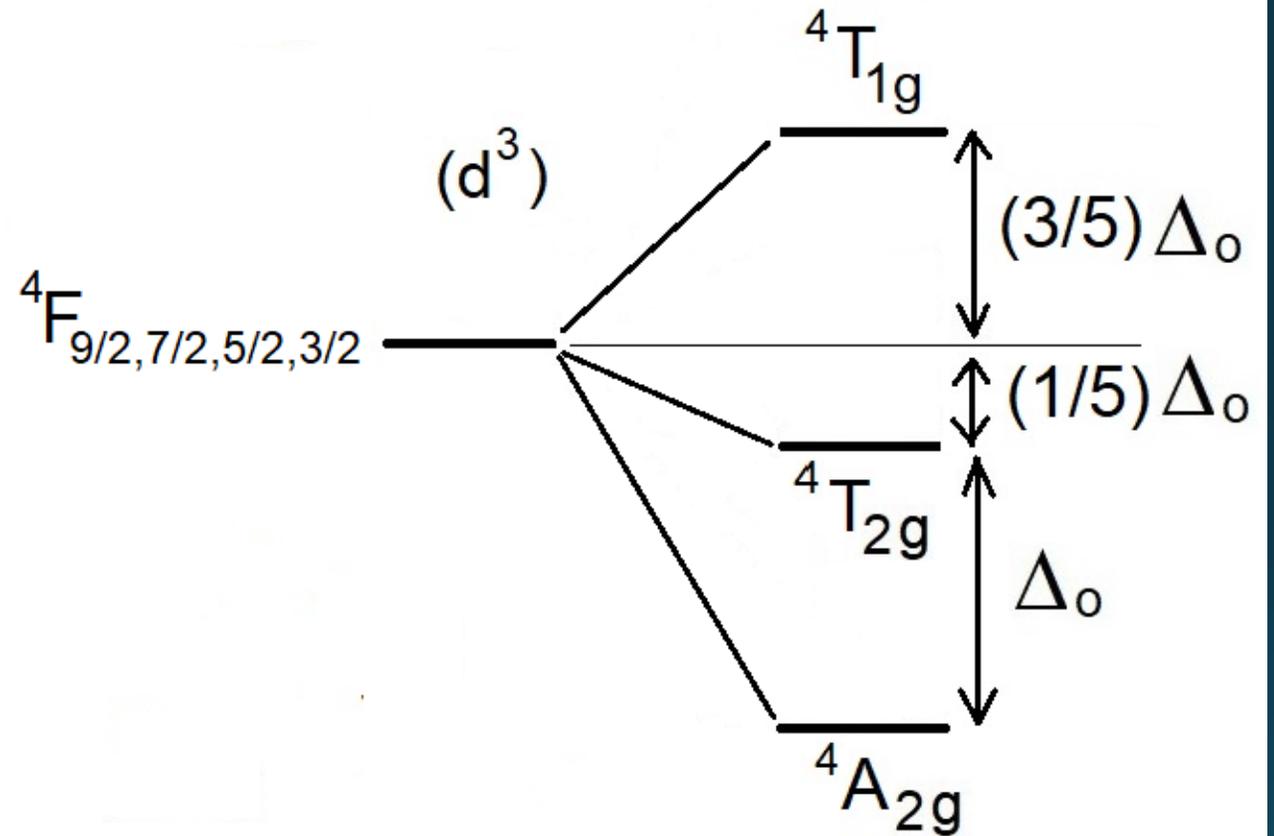
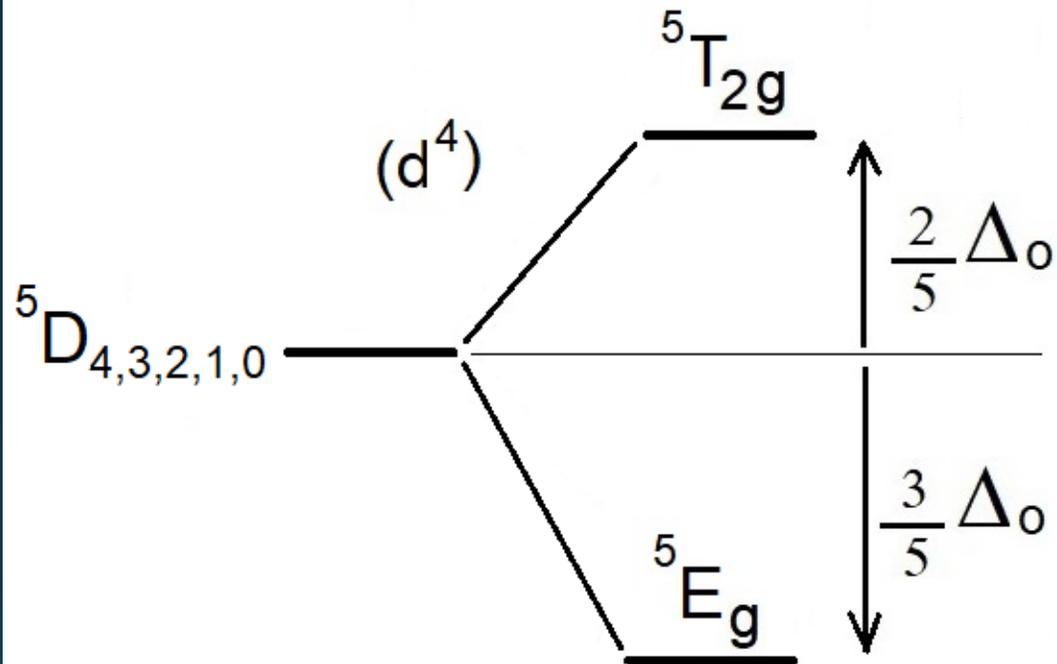
Desdobramento quantitativo dos termos espectrais



Desdobramento quantitativo dos termos espectrais



Desdobramento quantitativo dos termos espectrais



Desdobramento quantitativo dos termos espectrais

Tipo d^1

d^1

d^6

Tipo d^2

d^2

d^7

Tipo d^1 invertido

d^4

d^9

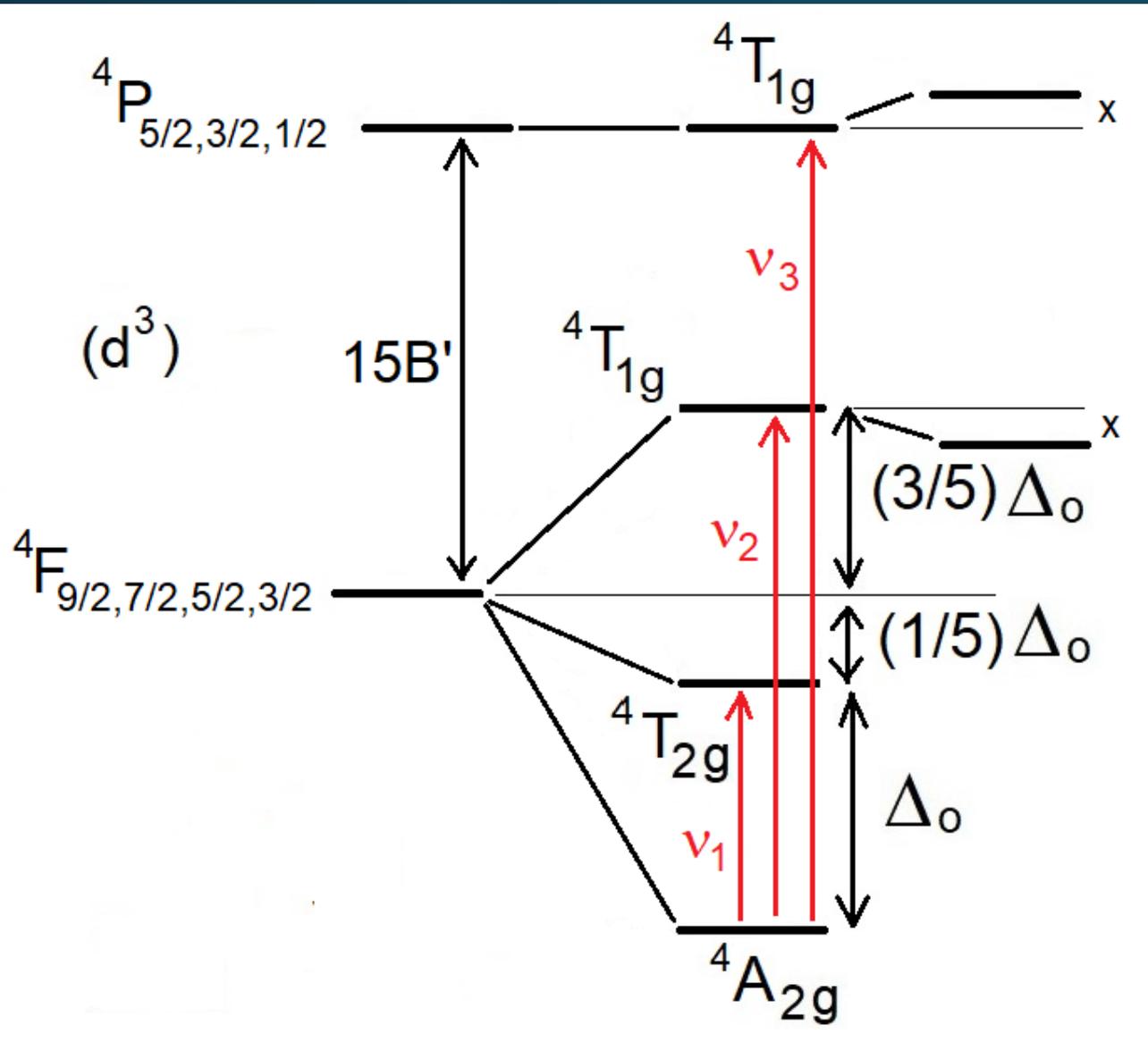
Tipo d^2 invertido

d^3

d^8

d^5 não tem desdobramento, sendo um único termo ${}^6S_{5/2}$ (falso sexteto)

Transições eletrônicas e espectro – caso d^3 (Cr^{3+})



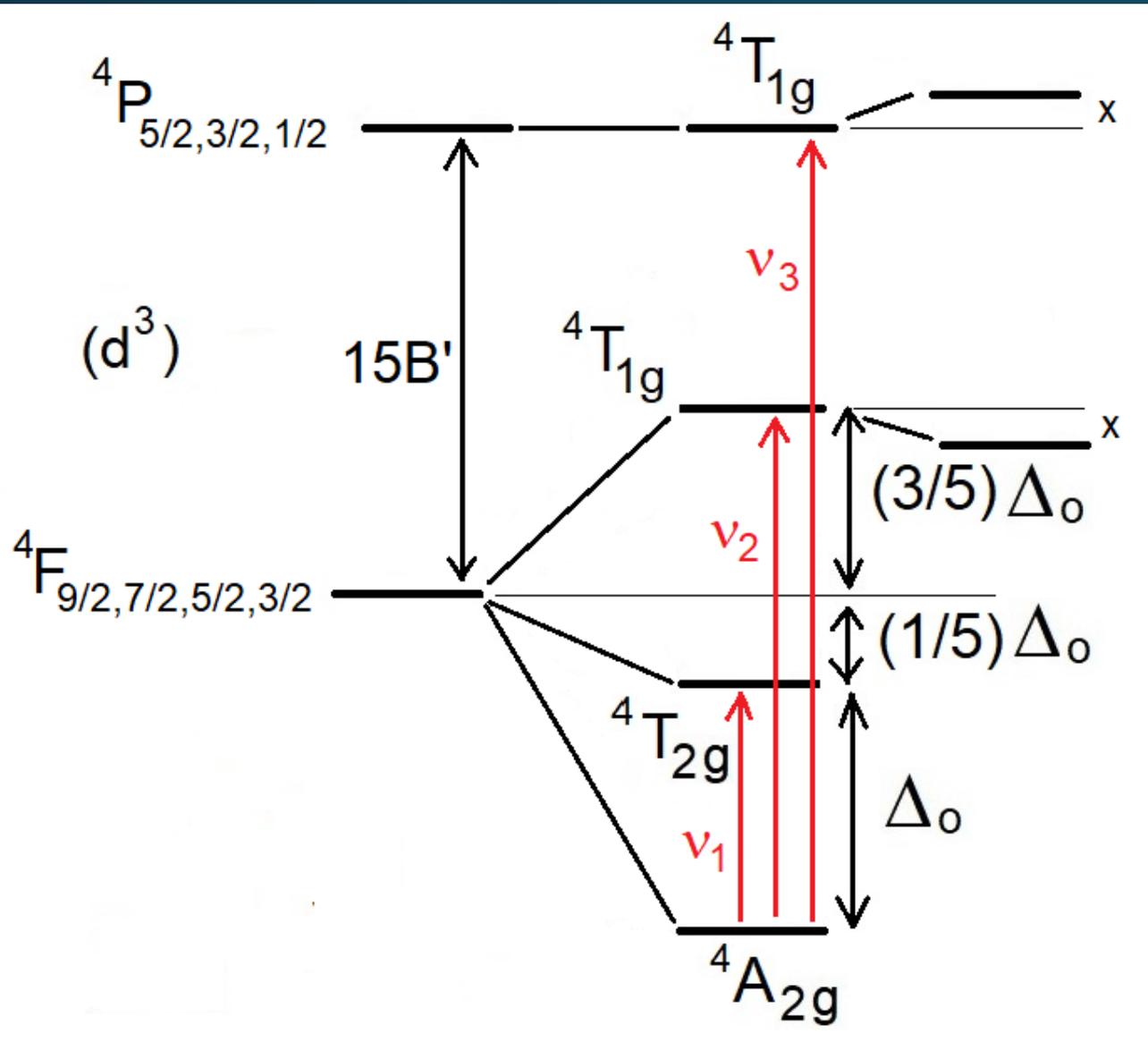
- B é um dos parâmetros de Racah, sendo função da repulsão entre os elétrons no átomo do metal.
- B' é o parâmetro B , alterado pela presença dos ligantes
- $\beta = B'/B$, $\beta < 1$, é a razão nefelauxética
- B é tabelado para cada metal
- $(1 - \beta)$ pode ser estimado por tabelas; $(1 - \beta) = h_x \times k_M$

A Série Nefelauxética

- O termo **nefelauxético** vem do grego, significando “expansão da nuvem”
- B é um dos parâmetros de Racah, sendo função da repulsão entre os elétrons no átomo do metal.
- B' é o parâmetro B, alterado pela presença dos ligantes
- $\beta = B'/B$, $\beta < 1$, é a **razão nefelauxética** ou **parâmetro nefelauxético**
- B é tabelado para cada metal
- $(1 - \beta)$ pode ser estimado por tabelas; $(1 - \beta) = h_x \times k_M$
- Um baixo valor de β indica que os elétrons d do metal estão mais deslocalizados sobre os ligantes, correspondendo a um maior caráter covalente das ligações metal-ligante.
- A **série nefelauxética** é um ordenamento dos valores de β dos ligantes.



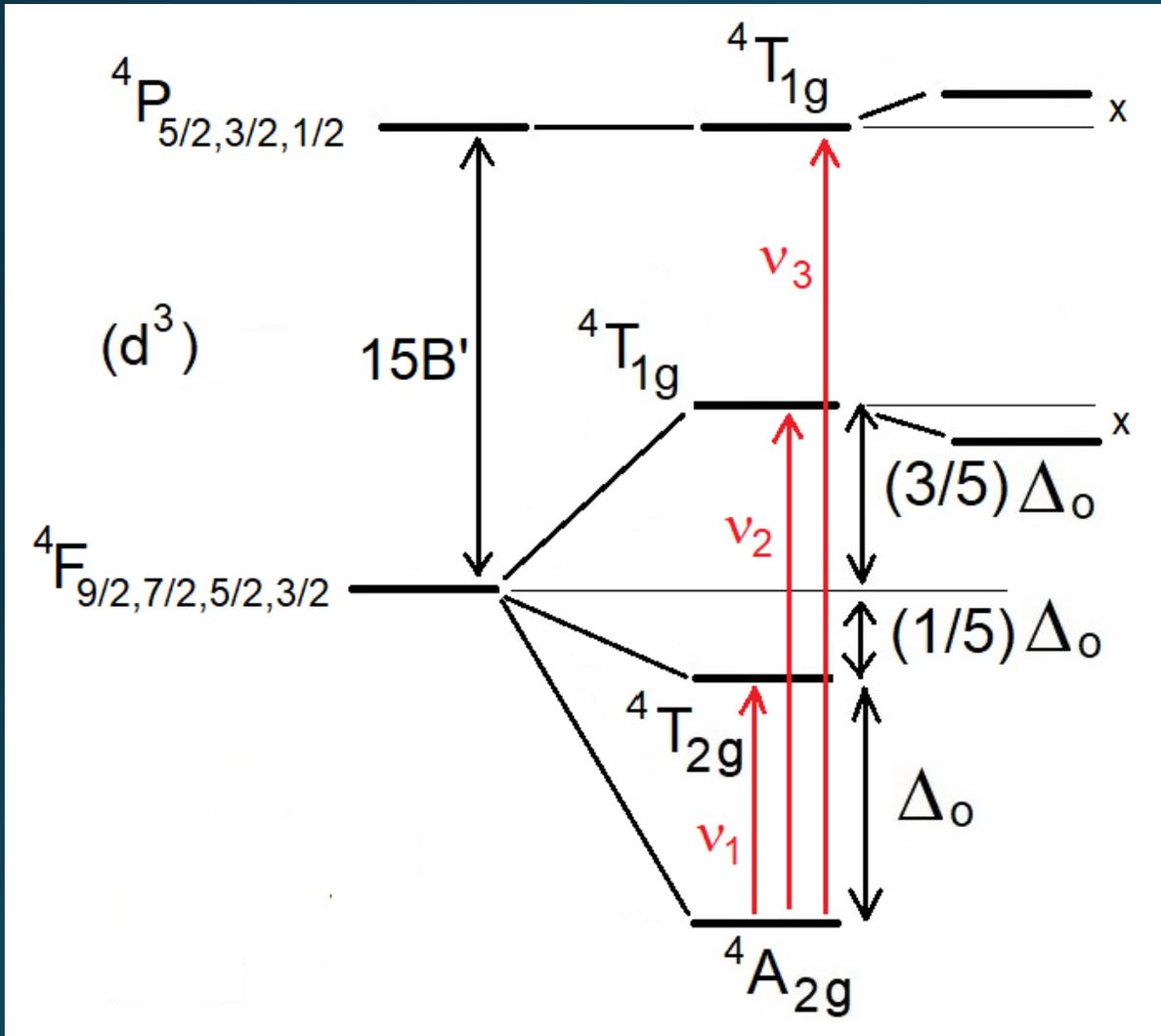
Transições eletrônicas e espectro – caso d^3 (Cr^{3+})



- Termos de mesma simetria “se repelem”
 - $v_1 = \Delta_o$
 - $v_2 = (9/5)\Delta_o - x$
 - $v_3 = (6/5)\Delta_o + 15B' + x$
 - $15B' = v_3 + v_2 - 3v_1$
 - Provando,
- $$\begin{array}{r} (6/5)\Delta_o + 15B' + x \\ (9/5)\Delta_o \quad - x \\ -3\Delta_o \end{array}$$

$$B' = (v_3 + v_2 - 3v_1) / 15$$

Transições eletrônicas e espectro – caso d^3 (Cr^{3+})



Valores em cm^{-1} (1,2)

	$v_1 = \Delta_o$	v_2	v_3
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	13.180	28.700	—
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	14.900	22.700	34.400
$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$	17.500	23.900	—
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	21.800	28.500	—

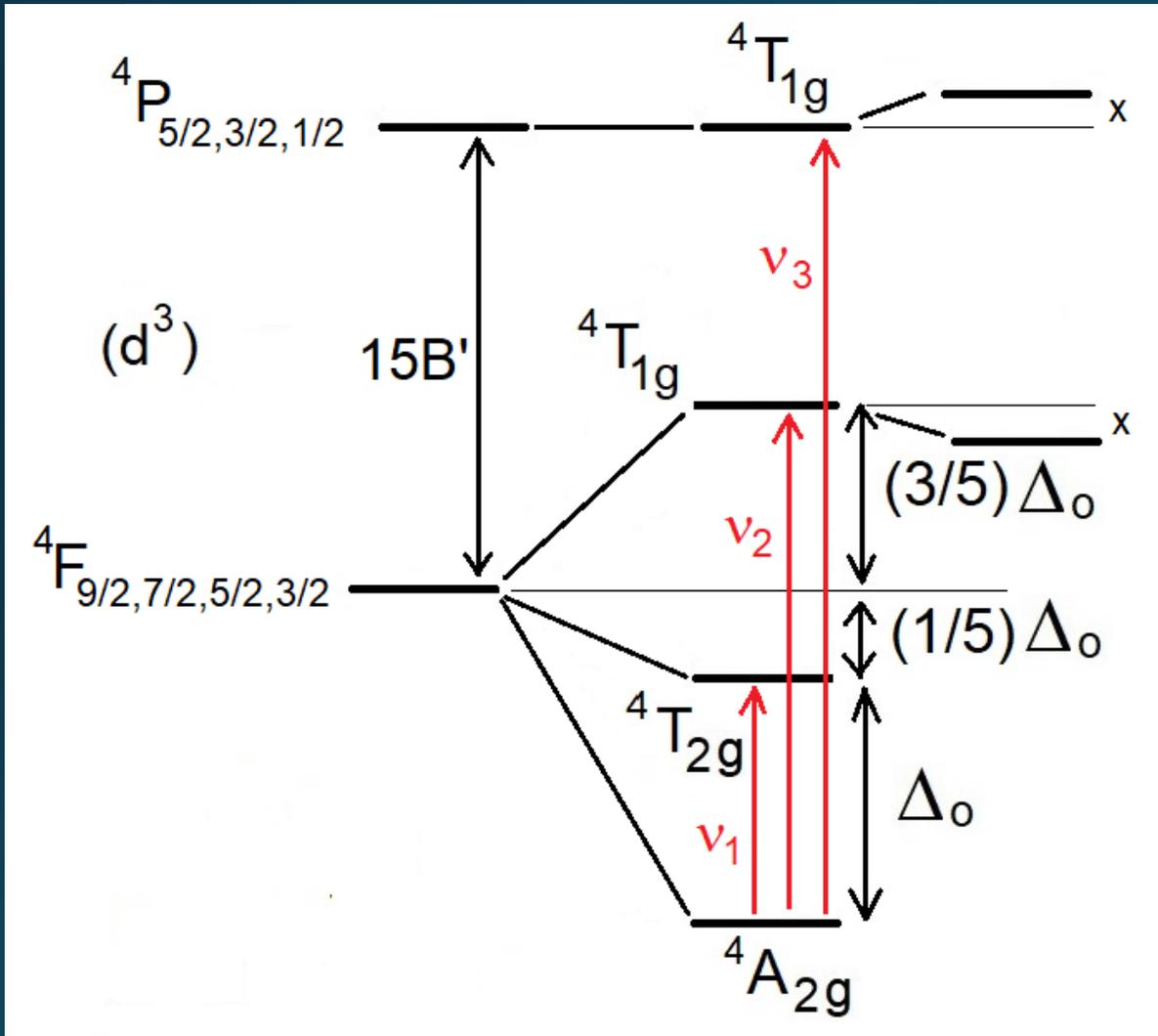
$\Delta_o(\text{Cl}^-) < \Delta_o(\text{F}^-) < \Delta_o(\text{ox}) < \Delta_o(\text{en})$

$$B' = (v_3 + v_2 - 3v_1) / 15$$

(1) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. Inorganic Chemistry, 4^a ed., HarperCollins, 1993. pg.447

(2) Lever, A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, 1969. pg. 275

Transições eletrônicas e espectro – caso d^3 (Cr^{3+})



Valores em cm^{-1}

	$v_1 = \Delta_o$	v_2	v_3
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	13.180	28.700	—
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	14.900	22.700	34.400
$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$	17.500	23.900	—
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	21.800	28.500	—

$$B' = (34.400 + 22.700 - 3 \times 14.900) / 15 = 827$$

$$B (\text{Cr}^{3+}) = 933 \text{ (tabelado)}$$

$$\beta = 827 / 933 = 0,886$$

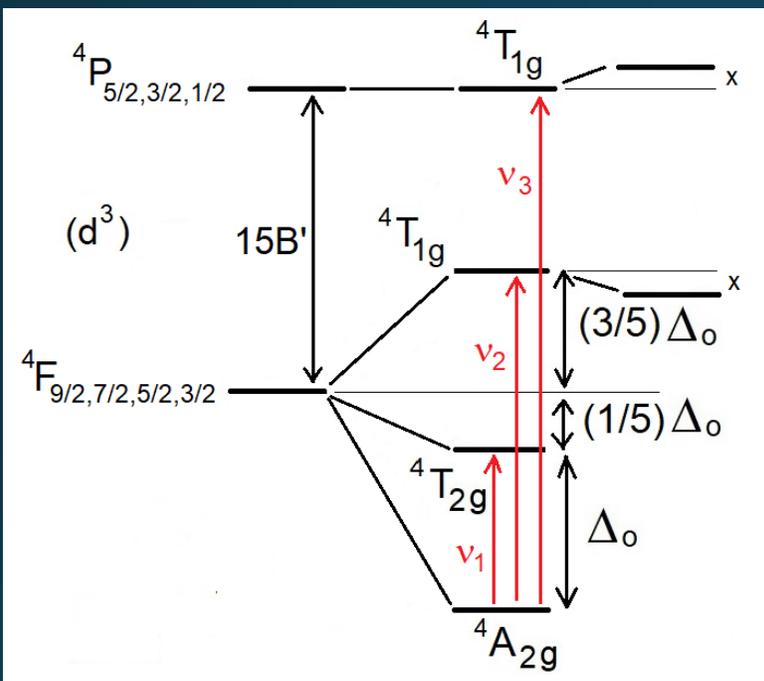
$$B' = (v_3 + v_2 - 3v_1) / 15$$

Estimando o parâmetro nefelauxético, β

- $(1 - \beta) = h_x \times k_M$
- $(1 - \beta) = h_x (\text{F}^-) \times k_M (\text{Cr(III)})$
- $(1 - \beta) = 0,8 \times 0,21$
- $(1 - \beta) = 0,168$
- $\beta = 0,832$ (estimado por tabelas)
- O valor estimado de β é próximo do valor experimental (0,886)
- O valor experimental de β é próximo de 1, indicando pouca covalência na interação ligante-metal.



Fórmulas detalhadas - Casos d^3 e d^8

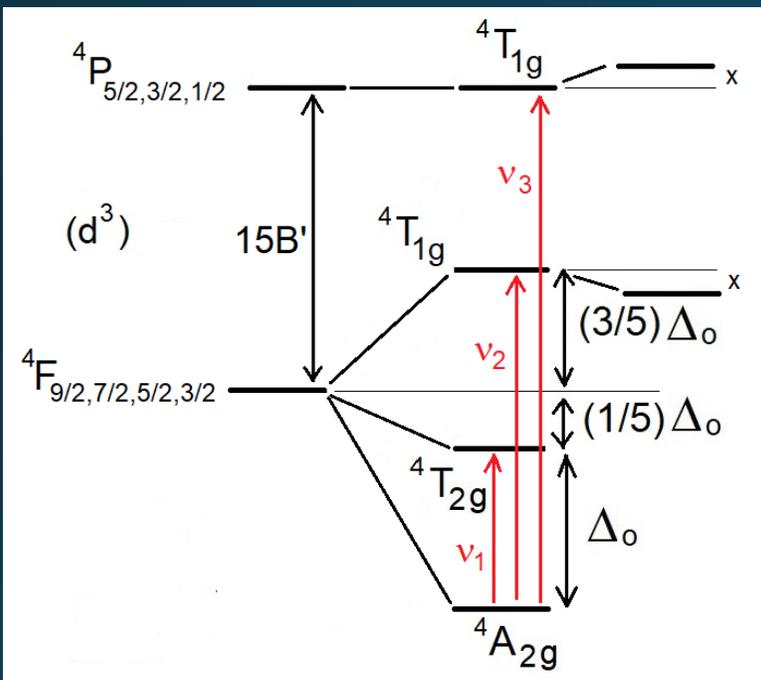


Considerando-se a interação entre os termos T_{1g} , os níveis de energia podem ser descrito pelas expressões:

- $4T_{1g}(P) = 7,5B' + 0,3\Delta_o + (1/2)[225(B')^2 + \Delta_o^2 - 18\Delta_o B']^{(1/2)}$
- $4T_{1g}(F) = 7,5B' + 0,3\Delta_o - (1/2)[225(B')^2 + \Delta_o^2 - 18\Delta_o B']^{(1/2)}$
- $4T_{2g} = -(1/5)\Delta_o$
- $4A_{2g} = -(6/5)\Delta_o$

- 1) Lever, A. B. P. *J. Chem. Educ.* 45:711 (1968)
- 2) Gushikem, Y. *Quim. Nova* 28:153 (2005)
- 3) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 1968. Tabela 7.7, pg.183
- 4) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry*, 4^a ed., HarperCollins, 1993. pg. 447

Fórmulas detalhadas - Casos d^3 e d^8



Subtraindo-se os respectivos níveis de energia envolvidos em cada transição eletrônica, obtemos:

- $v_1 = \Delta_o$
- $v_2 = 7,5B' + 1,5\Delta_o - \frac{1}{2} [225(B')^2 + (\Delta_o)^2 - 18(B')\Delta_o]^{1/2}$
- $v_3 = 7,5B' + 1,5\Delta_o + \frac{1}{2} [225(B')^2 + (\Delta_o)^2 - 18(B')\Delta_o]^{1/2}$
- $v_2 + v_3 = 15B' + 3\Delta_o$
- Sabendo-se o valor de Δ_o pela banda v_1 , pode-se calcular B' pela fórmula de v_2 , por tentativa.

- 1) Lever, A. B. P. *J. Chem. Educ.* 45:711 (1968)
- 2) Gushikem, Y. *Quim. Nova* 28:153 (2005)
- 3) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 1968. Tabela 7.7, pg.183
- 4) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry*, 4ª ed., HarperCollins, 1993. pg. 447

Transições eletrônicas e espectro – caso d³ (Cr³⁺)

	Valores em cm ⁻¹			B'	v ₂
	v ₁ = Δ _o	v ₂	v ₃		
[CrCl ₆] ³⁻	13.180	28.700	—		
[CrF ₆] ³⁻	14.900	22.700	34.400		
[Cr(ox) ₃] ³⁻	17.500	23.900	—	1030	23284
[Cr(en) ₃] ³⁺	21.800	28.500	—	1000	23164
				500	20097
				900	22719
				850	22468
				875	22596
				890	22670
				895	22695
				896	22699
				897	22704

Determinação de B' por tentativa usando a fórmula

$$v_2 = 7,5B' + 1,5\Delta_o - \frac{1}{2} [225(B')^2 + (\Delta_o)^2 - 18(B') \Delta_o]^{1/2}$$

$$\Delta_o = v_1 = 14.900$$

$$B(\text{Cr}^{3+}) = 933 \text{ (tabelado)}$$

$$\beta = 896/933 = 0,960$$

$$\beta \text{ Estimado por tabelas} = 0,832$$

Transições eletrônicas e espectro – caso d^3 (Cr^{3+})

	Valores em cm^{-1}			B'	ν_2
	$\nu_1 = \Delta_0$	ν_2	ν_3		
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	13.180	28.700	—		
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	14.900	22.700	34.400		
$[\text{Cr(ox)}_3]^{3-}$	17.500	23.900	—		
$[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$	21.800	28.500	—	1030	26550
				500	22841
				750	24865
				700	24500
				650	24115
				620	23874
				630	23955
				625	23915
				624	23907
				623	23899

Determinação de B' por tentativa usando a fórmula

$$\nu_2 = 7,5B' + 1,5\Delta_0 - \frac{1}{2} [225(B')^2 + (\Delta_0)^2 - 18(B') \Delta_0]^{1/2}$$

$$\Delta_0 = \nu_1 = 17.500$$

$$B(\text{Cr}^{3+}) = 933 \text{ (tabelado)}$$

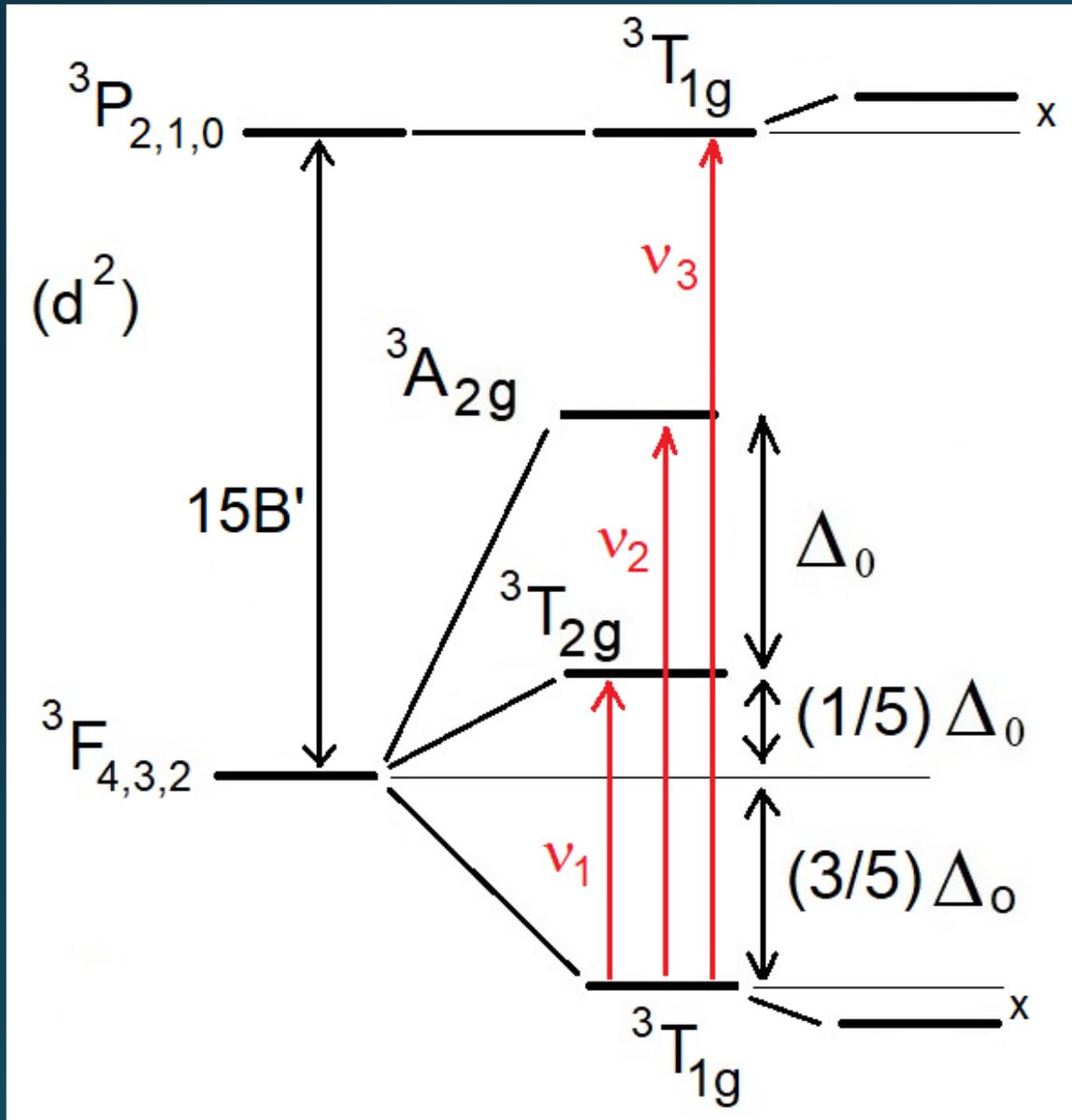
$$\beta = 623/933 = 0,668$$

Estimando por tabelas

$$(1 - \beta) = 1,5 \times 0,21 = 0,315$$

$$\beta = 0,685$$

Transições eletrônicas e espectro – caso d^2



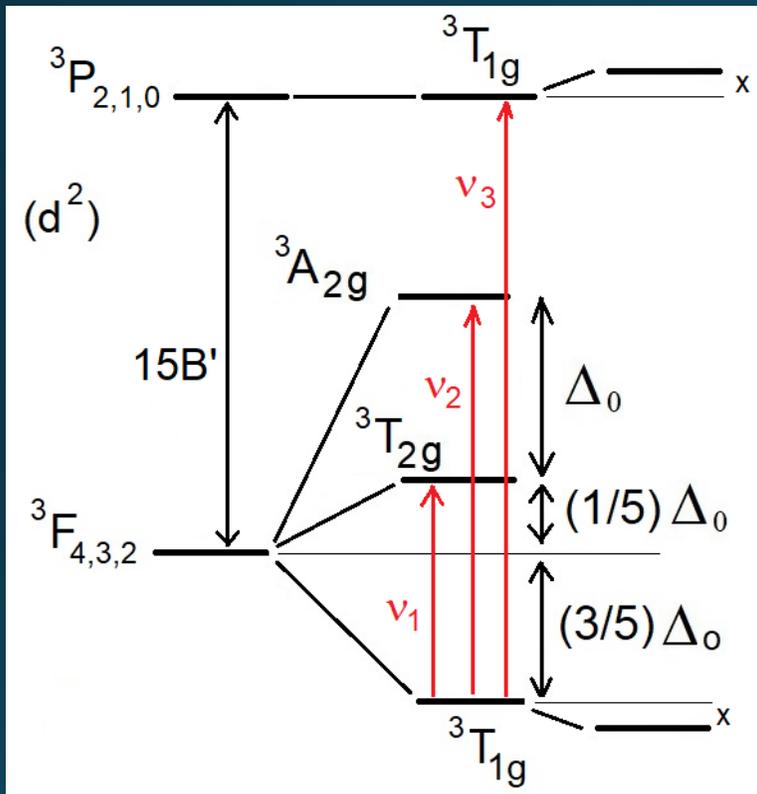
- Termos de mesma simetria "se repelem"
- $\nu_1 = (4/5)\Delta_0 + x$
- $\nu_2 = (4/5)\Delta_0 + \Delta_0 + x$
- $\nu_3 = (3/5)\Delta_0 + 15B' + 2x$
- $15B' = \nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1$
- Provando,

$$\begin{array}{rcl} (3/5)\Delta_0 & + & 15B' + 2x \\ (4/5)\Delta_0 + \Delta_0 & + & x \\ -(12/5)\Delta_0 & - & 3x \end{array}$$

$$B' = (\nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1) / 15$$

Transições eletrônicas e espectro

Caso d^2 (e também d^7 , campo fraco, termo mais estável ${}^4T_{1g}$)



Novamente, para complexos com ligantes de campo forte, a interação entre os termos T_{1g} torna-se muito intensa e as fórmulas tornam-se mais elaboradas.

- $v_1 = -7,5B' + 0,5\Delta_0 + \frac{1}{2} [225(B')^2 + (\Delta_0)^2 - 18(B')\Delta_0]^{1/2}$
- $v_2 = -7,5B' + 1,5\Delta_0 + \frac{1}{2} [225(B')^2 + (\Delta_0)^2 - 18(B')\Delta_0]^{1/2}$
- $v_3 = [225(B')^2 + (\Delta_0)^2 - 18(B')\Delta_0]^{1/2}$
- $v_3 - 2v_1 = 15B' - \Delta_0$
- $v_3 - 2v_2 = 15B' - 3\Delta_0$
- Como v_2 é uma transição de 2 elétrons, nem sempre é observada por ter baixa intensidade.
- Com base nessas equações pode-se calcular os valores de Δ_0 e B' , por tentativa, que reproduzam os valores experimentais de v_1 , v_2 e v_3 .

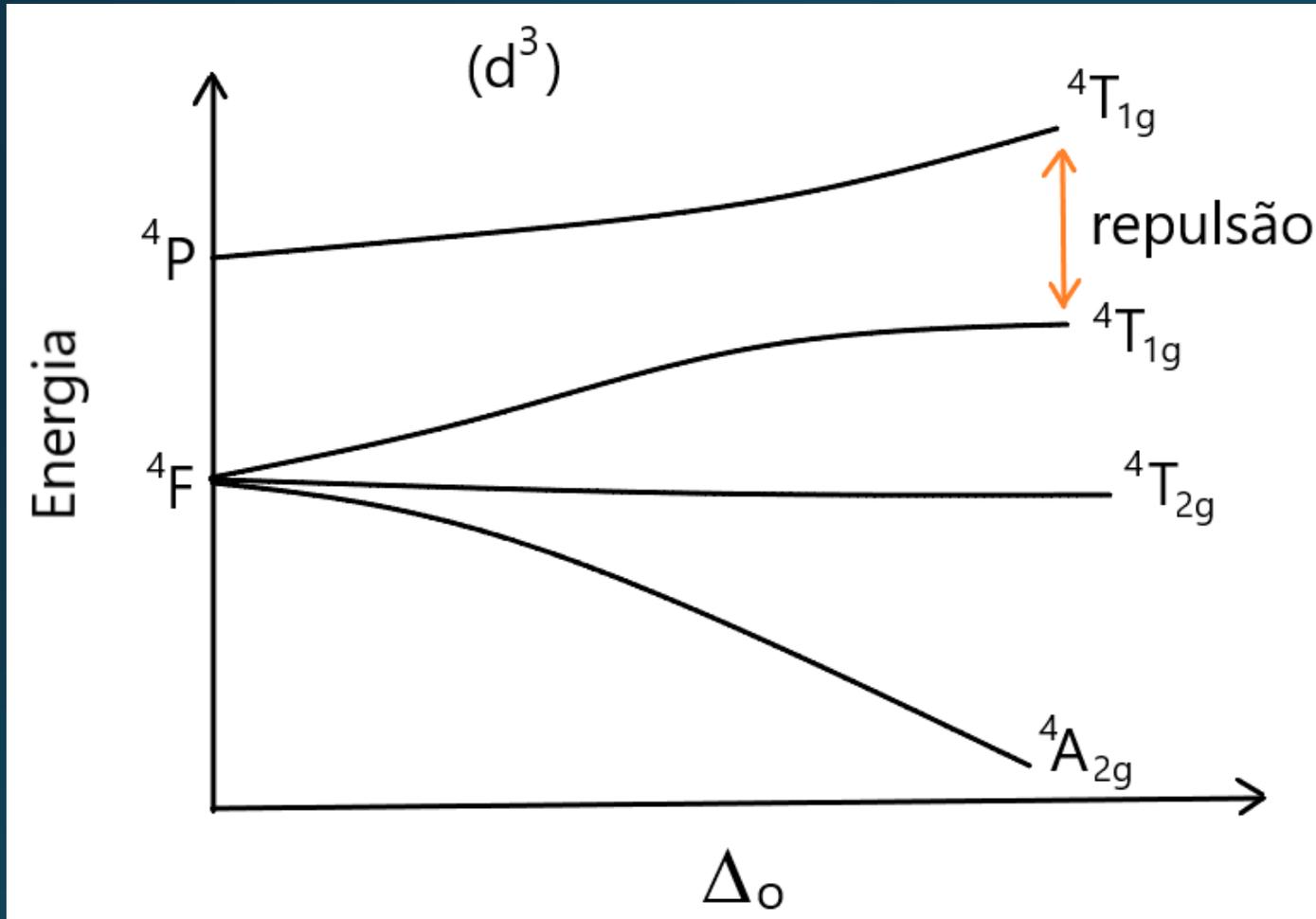
Transições eletrônicas e espectro – CAMPO FORTE caso d^6 , termo mais estável $^1A_{1g}$

- $\nu_1 = -4B' + \Delta_o + 86(B')^2/\Delta_o$
- $\nu_2 = 12B' + \Delta_o + 2(B')^2/\Delta_o$
- Com base nessas equações pode-se calcular os valores de Δ_o e B' , por tentativa, que reproduzam os valores experimentais de ν_1 e ν_2 .

Transições eletrônicas e espectro

Nos casos d^2 , d^3 e d^8 as fórmulas para campo forte podem ser usadas na condição de campo fraco, fornecendo valores de Δ_0 e B' mais precisos.

Diagrama de Orgel – d^3 (campo fraco)



- As energias dos termos, mudam com o valor da campo.
- Os termos de mesma simetria "se repelem".

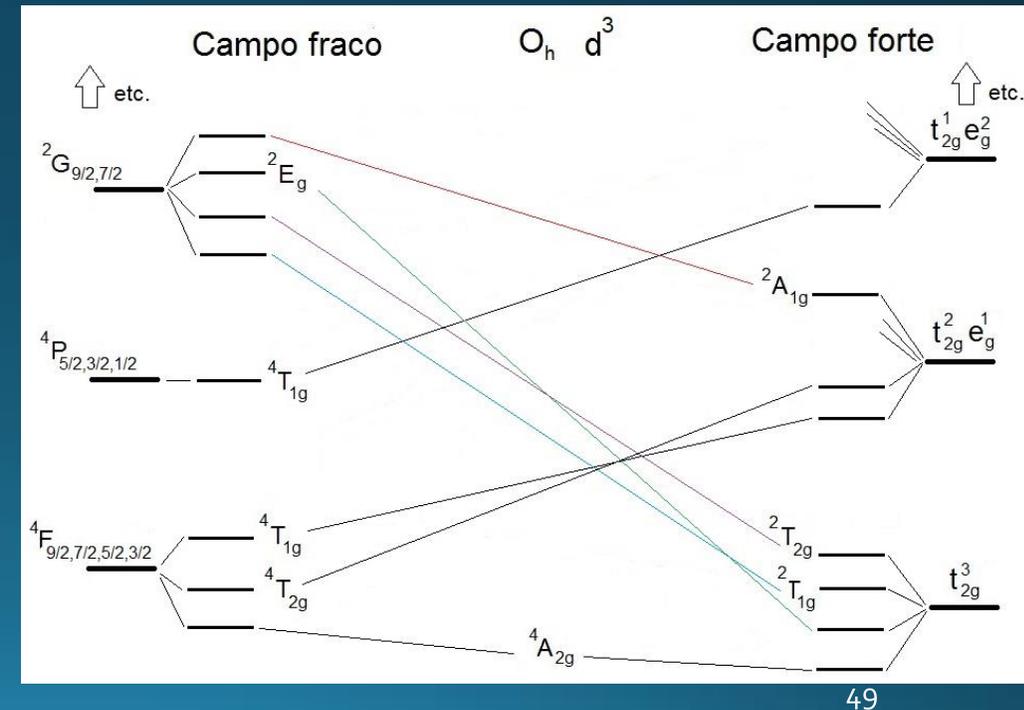
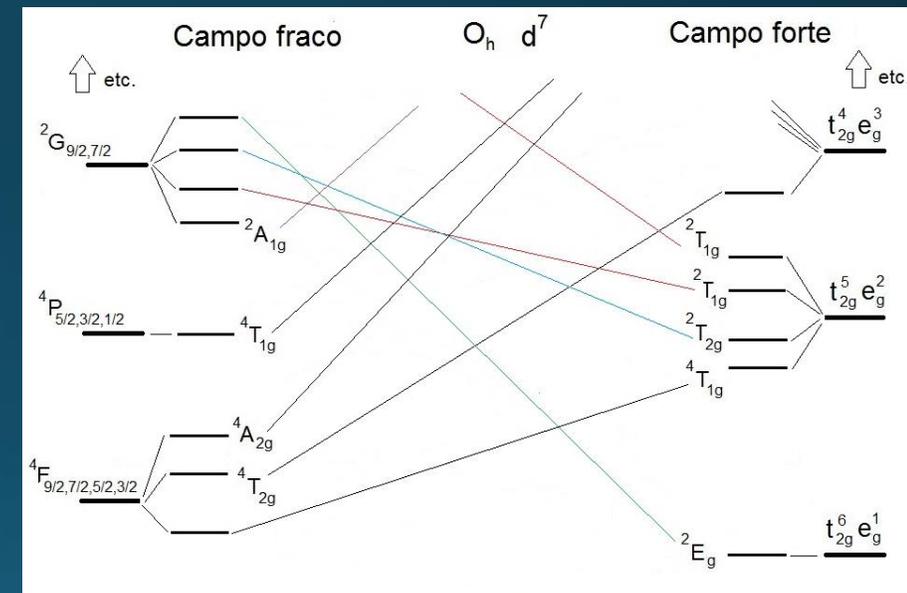
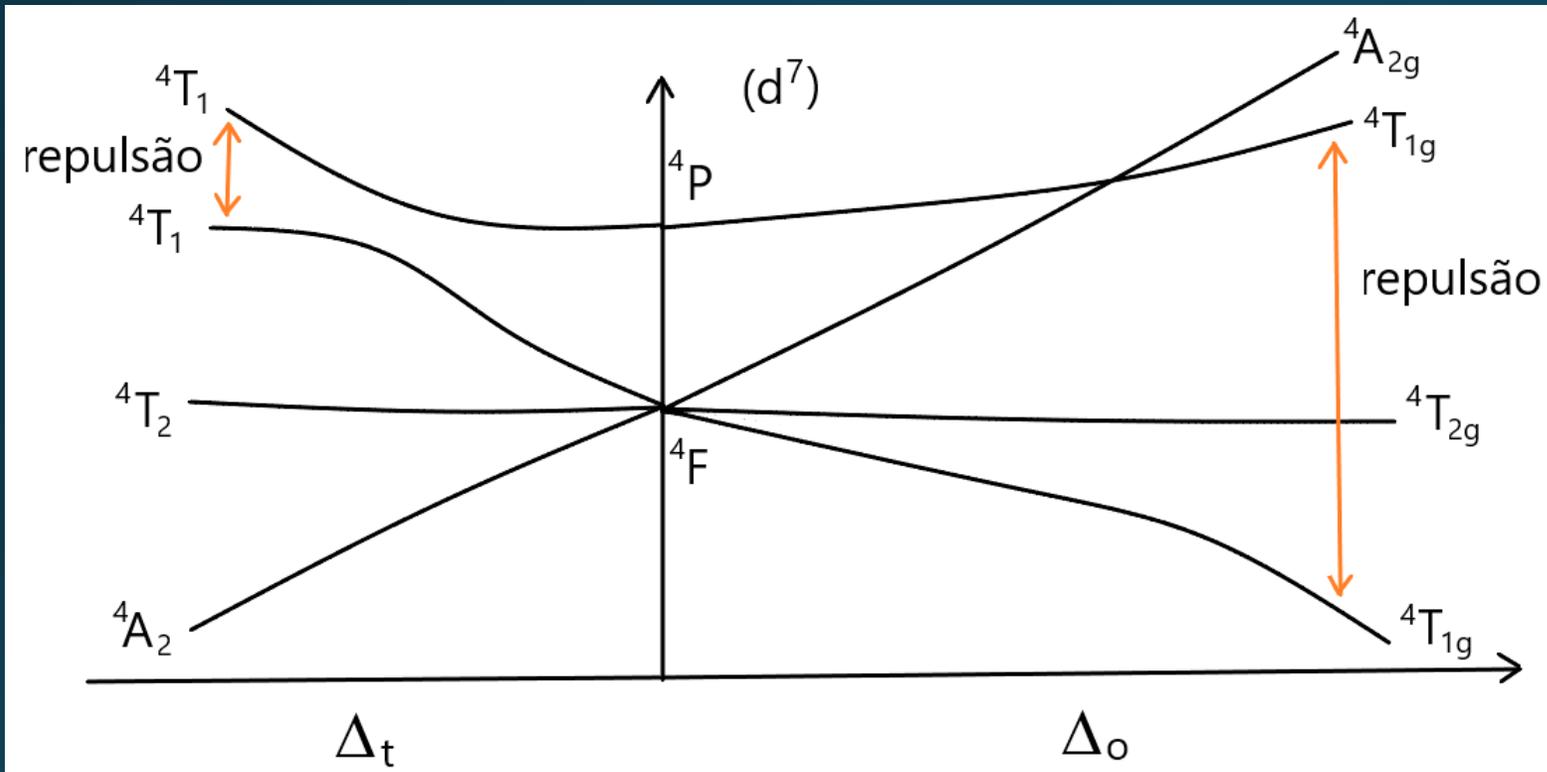


Diagrama de Orgel – d⁷ (campo fraco)



Diagramas de Tanabe-Sugano

São idênticos aos de Orgel, com as diferenças:

- São encontrados apenas para complexos octaédricos.
- Incluem informações de campo forte e campo fraco.
- Os eixos das abscissas e ordenadas são dados em Dq/B (ou Δ_o/B) e E/B , respectivamente.
- Cada diagrama é válido para uma razão C/B específica, onde B e C são parâmetros de Racah que descrevem a energia de separação entre estados de mesma multiplicidade de spin.
- Os diagramas de Tanabe-Sugano que se encontram mais facilmente, referem-se a uma razão C/B que se adequam aos elementos da primeira série de transição.
- O termo de menor energia é sempre a abscissa (eixo horizontal).
- A linha vertical que aparece em alguns diagramas, separa as regiões de spin alto e spin baixo, correspondendo ao valor de Dq/B (ou Δ_o/B) em que o termo de menor energia passa a ser outro.
- A principal utilização desses diagramas é na atribuição das bandas dos espectros eletrônicos (UV-vis) dos complexos, observando-se a regra de seleção de multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$).

Diagramas de Tanabe-Sugano

Os diagramas de Tanabe-Sugano podem ser encontrados em muitos livros de Química Inorgânica, como, por exemplo, na referência indicada abaixo.

Ver Diagramas de Tanabe-Sugano para aulas. pptx

- Tanabe, Y.; Sugano, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. II, *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9(5), 766-779
- Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. Química Inorgânica, 6ª ed., Bookman: Porto Alegre, RS, 2017.
- Salles, M. R. Espectroscopia eletrônica dos compostos de coordenação, In: de Faria, R. F (Organizador), Química de Coordenação – Fundamentos e atualidades, 2ª ed., Editora Átomo: Campinas, SP, 2009. p. 215-259

Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)

	ν_1			ν_2		
	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{K}_3[\text{CoF}_6]$	877	11.400	—	690	14.500	—
$[\text{Co}(\text{acac})_3]$	594	16.835	141	—	—	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	475	21.053	56	339	29.500	46
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	466	21.459	75	338	29.586	70
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	311	32.154	206	258	38.760	148

Sofre deformação Jahn-Teller (d^6 , campo fraco)

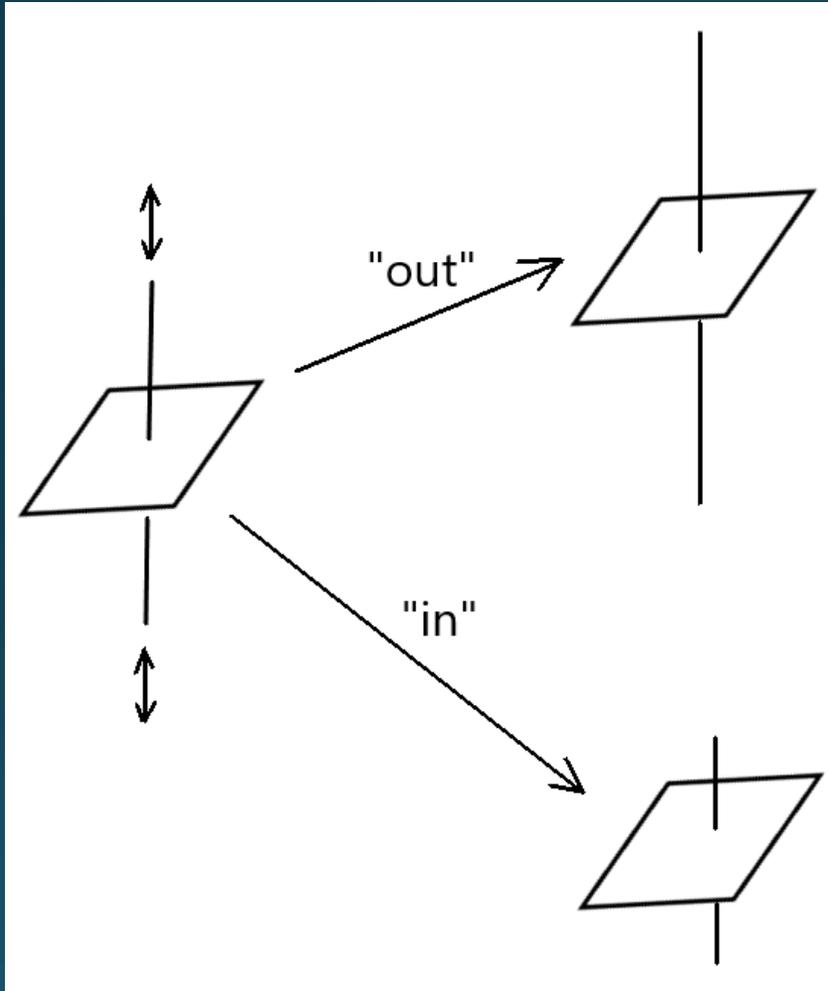
Lei de Lambert-Beer: $\text{Abs} = [\text{X}] \epsilon_x b$

Efeito Jahn-Teller

Para uma molécula não linear, em um estado eletrônico degenerado, sempre ocorrerá uma distorção da geometria molecular para uma simetria menor, removendo assim a degeneração e reduzindo a energia do sistema.

Efeito Jahn-Teller

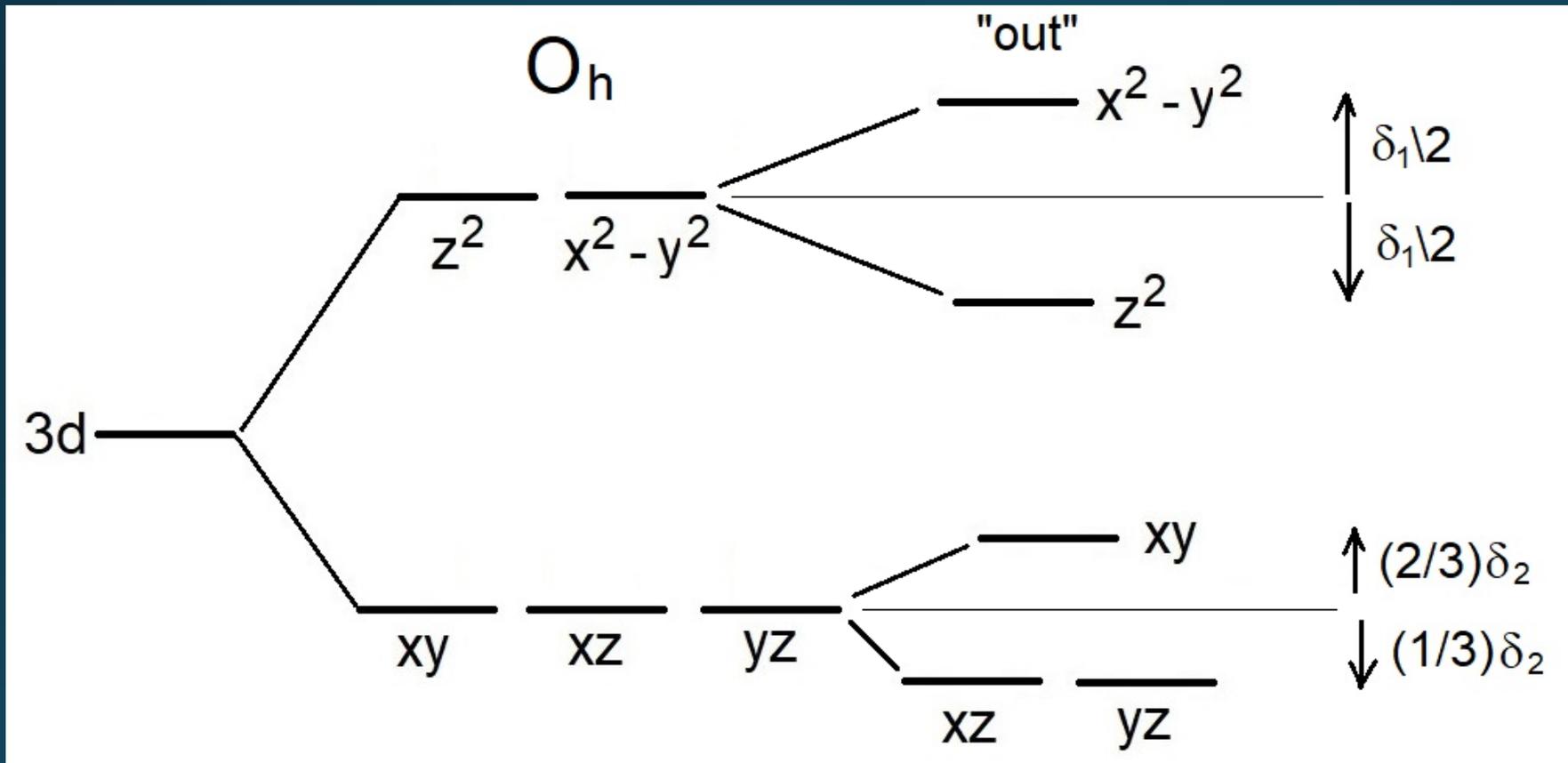
Distorções da geometria octaédrica



Deformação tetragonal

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

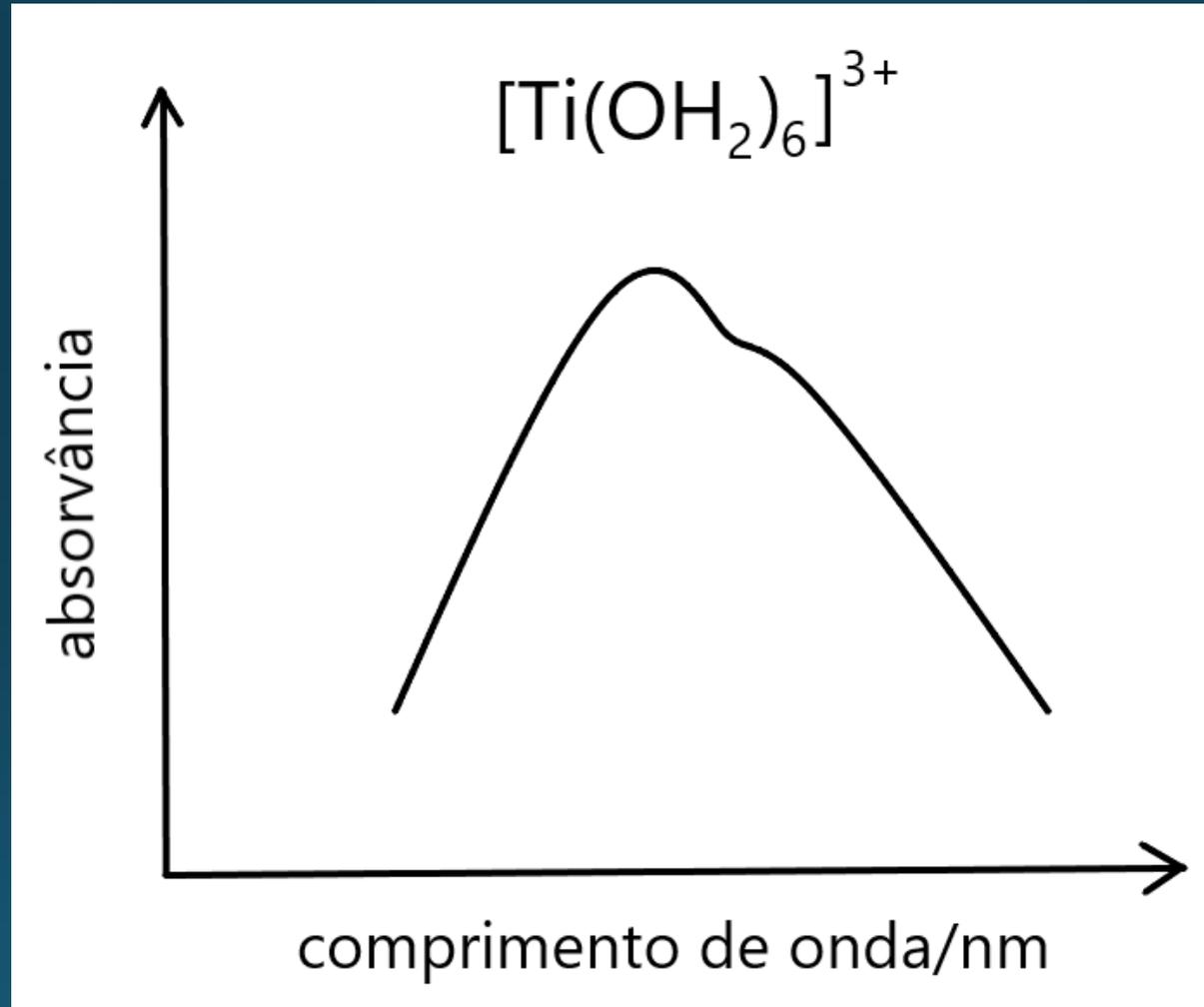


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

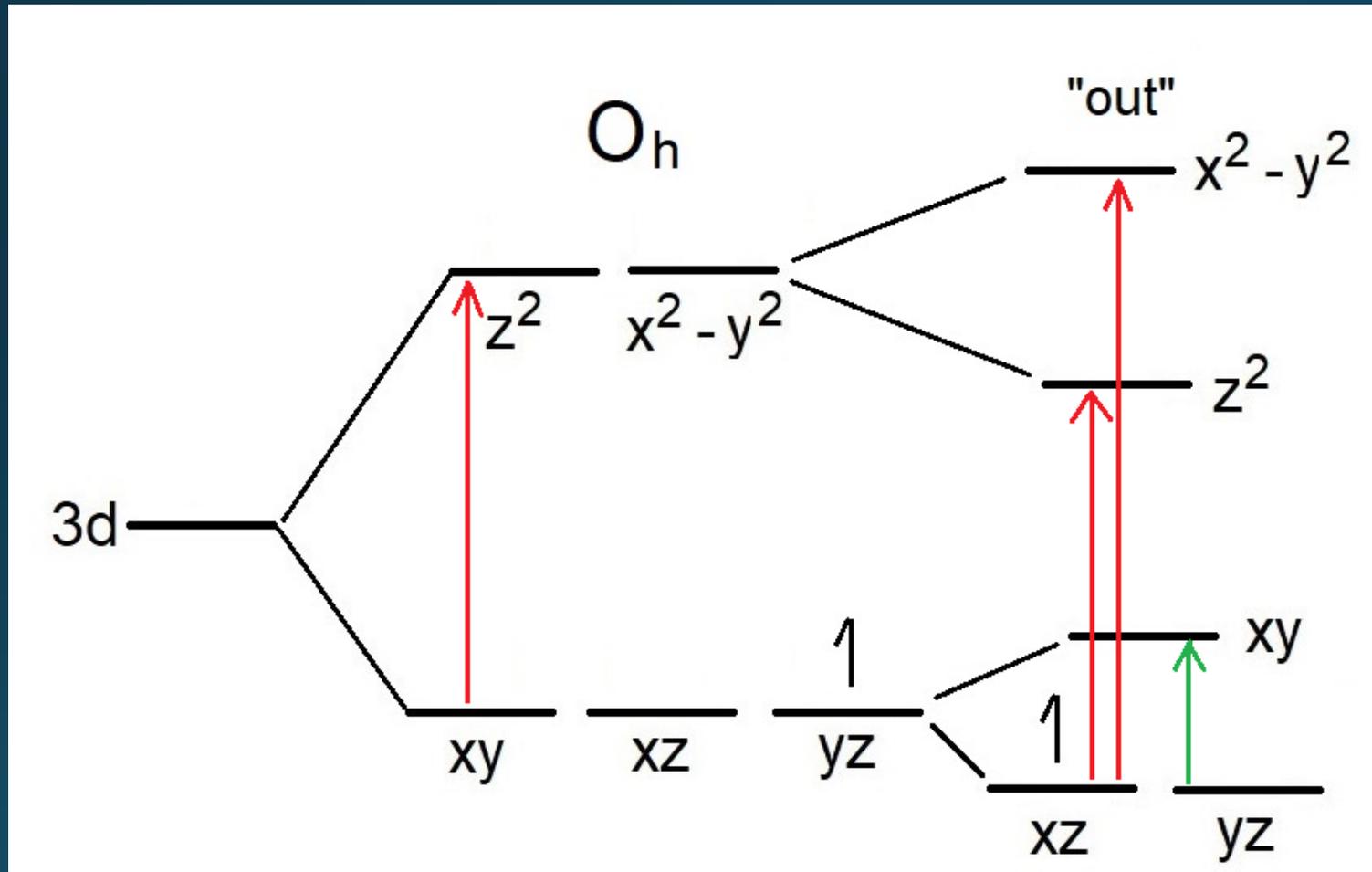
Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Ti^{3+} (d^1)



Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^1

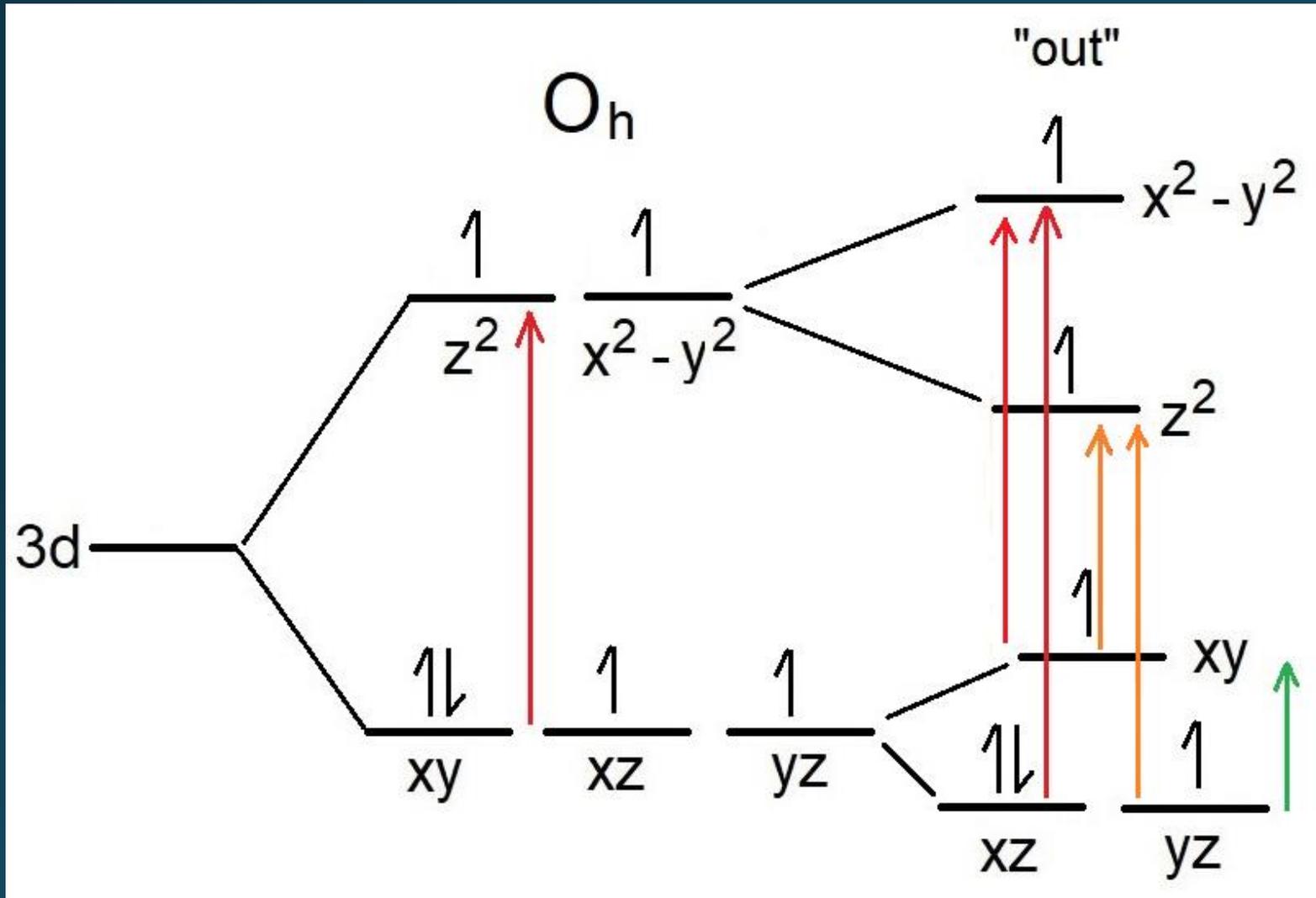


A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z , sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

A banda da transição eletrônica $(xz, yz) \rightarrow (xy)$, só seria vista no infravermelho.

Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^6 – campo fraco



As transições eletrônicas partindo dos orbitais (xz, yz) e (xy) para um mesmo orbital $d(z^2)$, são vistas como uma única banda porque δ_2 é muito pequeno.

Da mesma forma, as transições eletrônicas partindo dos orbitais (xz, yz) e (xy) para o $d(x^2 - y^2)$, são vistas como uma única banda porque δ_2 é muito pequeno.

A banda da transição eletrônica $(xz, yz) \rightarrow (xy)$, só seria vista no infravermelho.

Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)

	ν_1			ν_2		
	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{K}_3[\text{CoF}_6]$	772	12.950	—	—	—	—
$[\text{Co}(\text{acac})_3]$	594	16.835	141	—	—	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	475	21.053	56	339	29.500	46
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	466	21.459	75	338	29.586	70
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	311	32.154	206	258	38.760	148

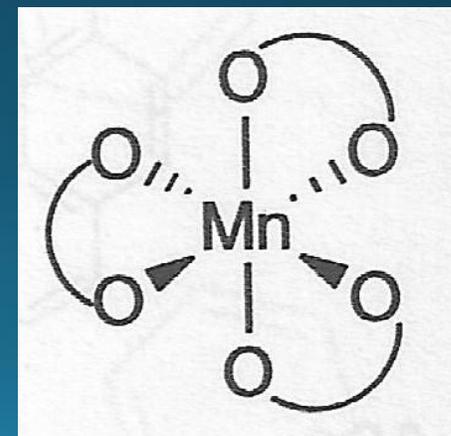
Considerando-se a média das duas transições, uma vez que não se sabe se a deformação Jahn-Teller é "in" ou "out".

Lei de Lambert-Beer: $\text{Abs} = \epsilon \cdot c \cdot b$

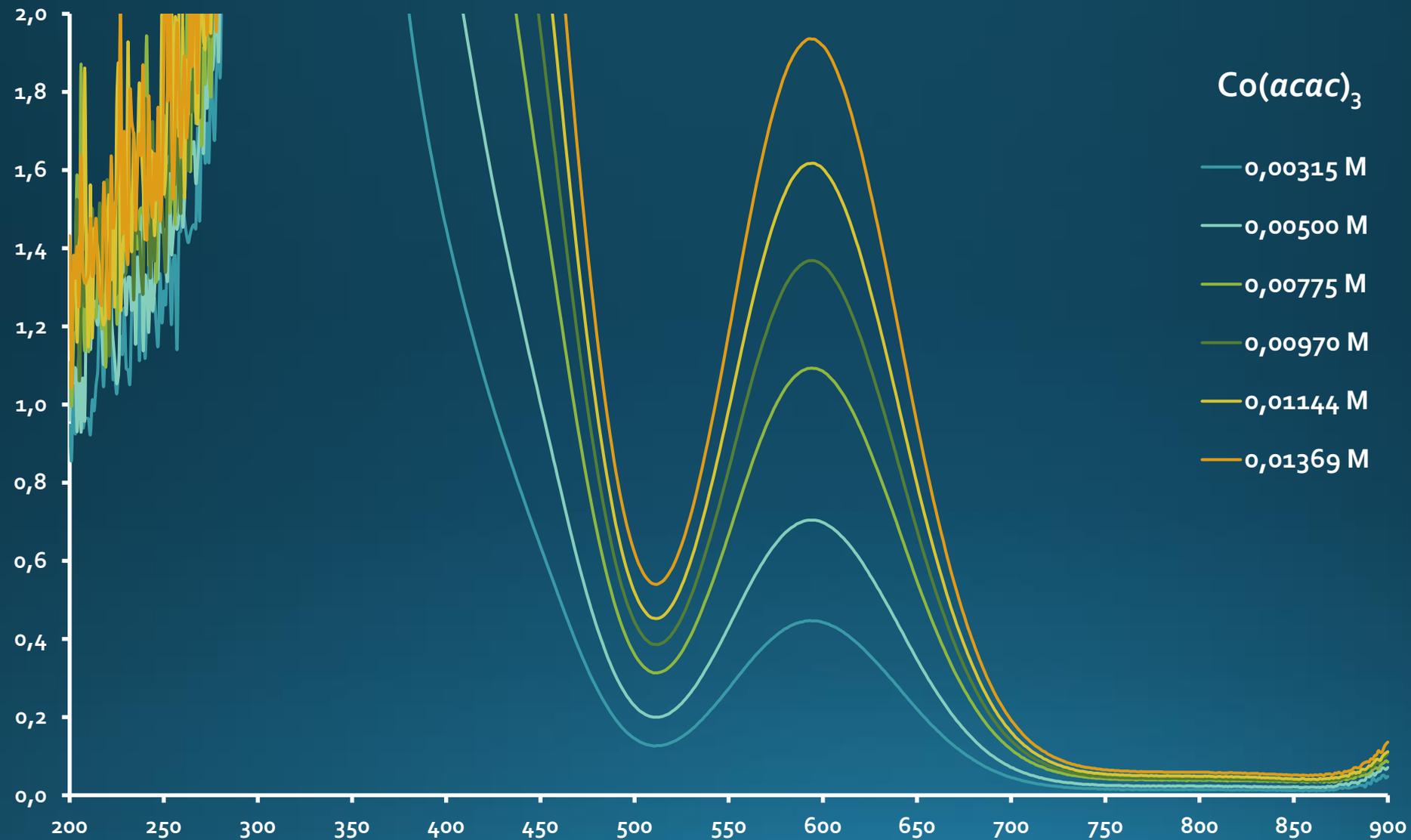
Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)

	ν_1			ν_2		
	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{K}_3[\text{CoF}_6]$	772	12.950	—	—	—	—
$[\text{Co}(\text{acac})_3]$	594	16.835	141	—	—	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	475	21.053	56	339	29.500	46
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	466	21.459	75	338	29.586	70
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	311	32.154	206	258	38.760	148

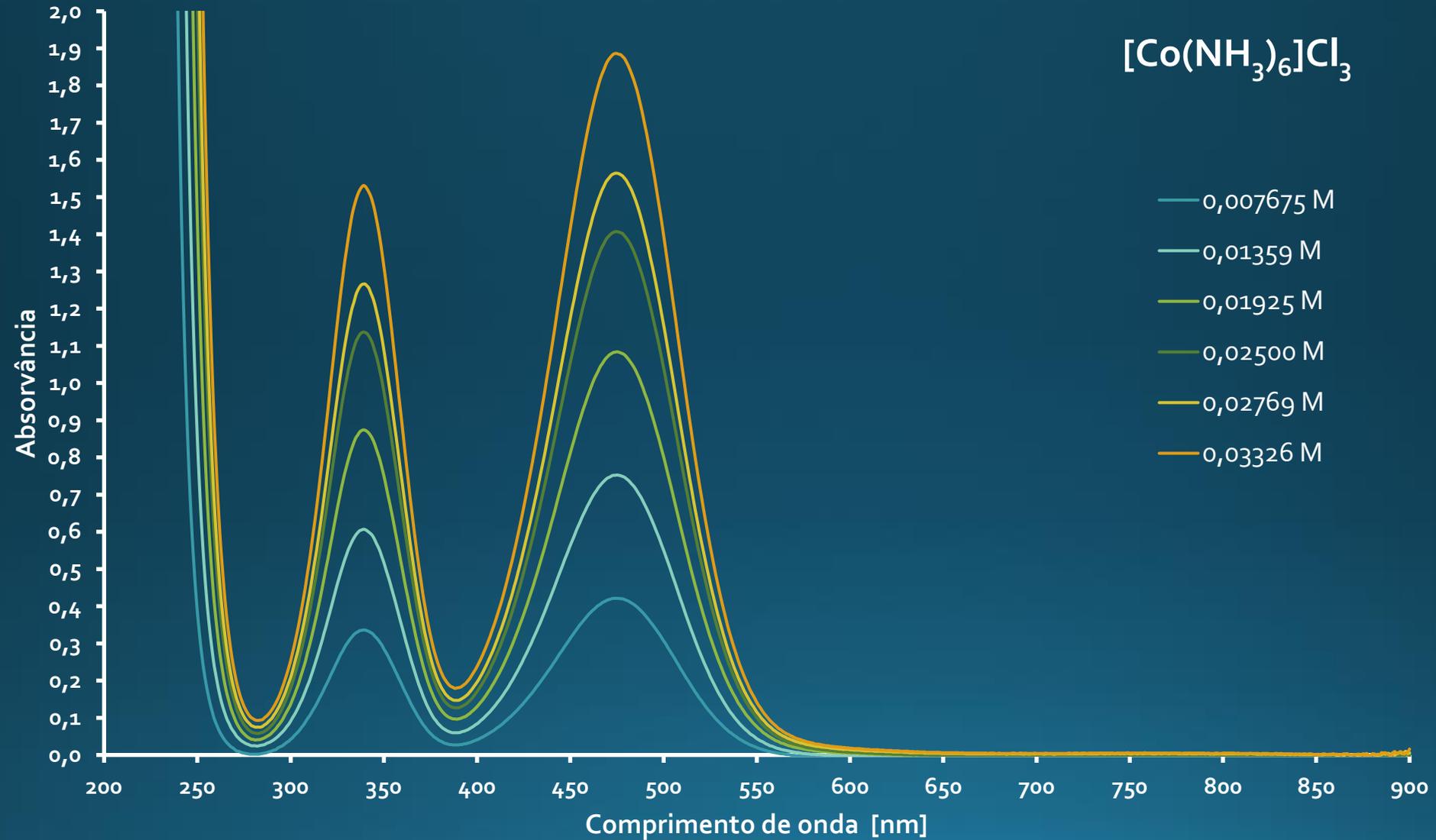
O ligante de campo fraco acac, bidentado, impede a deformação Jahn-Teller.



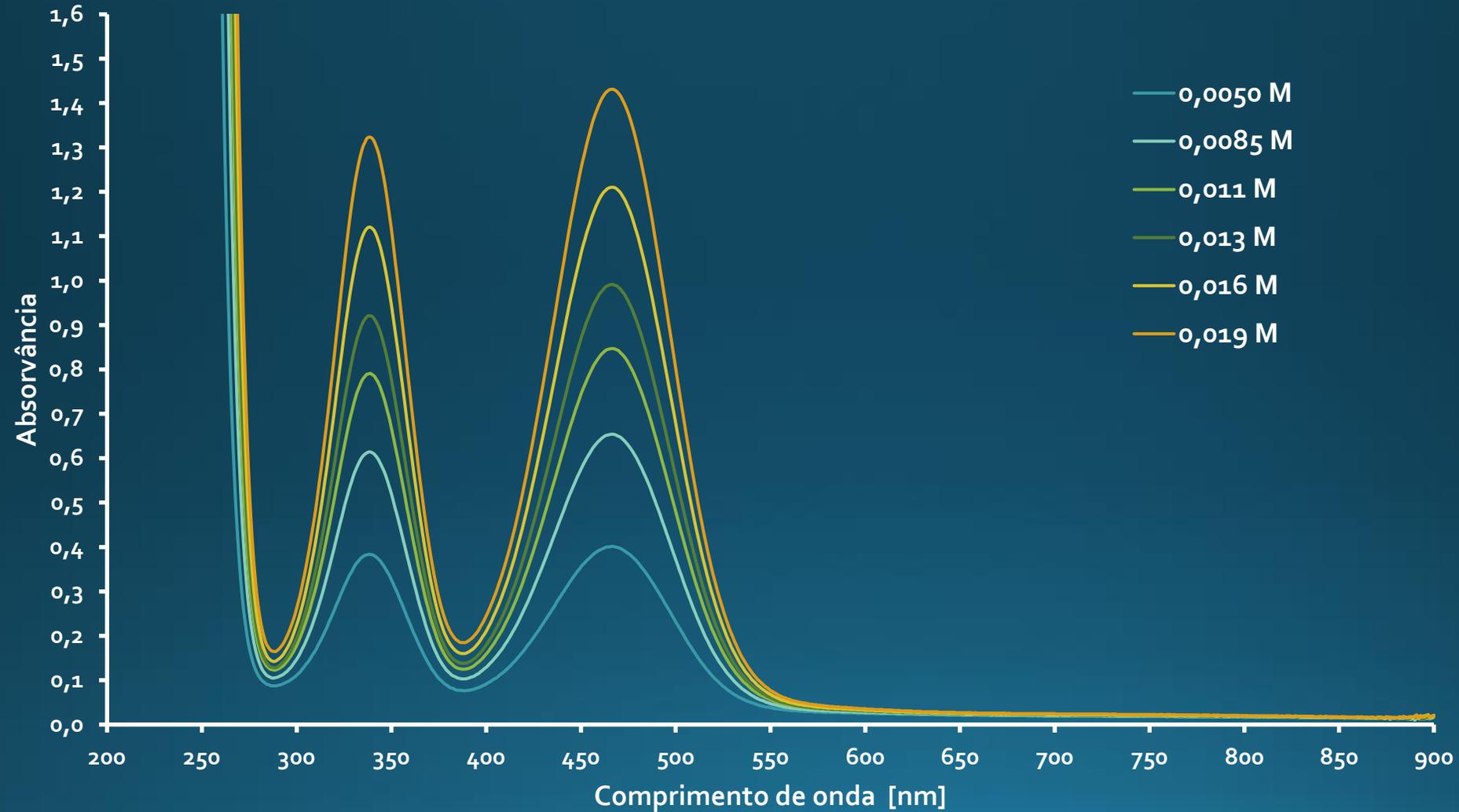
Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)



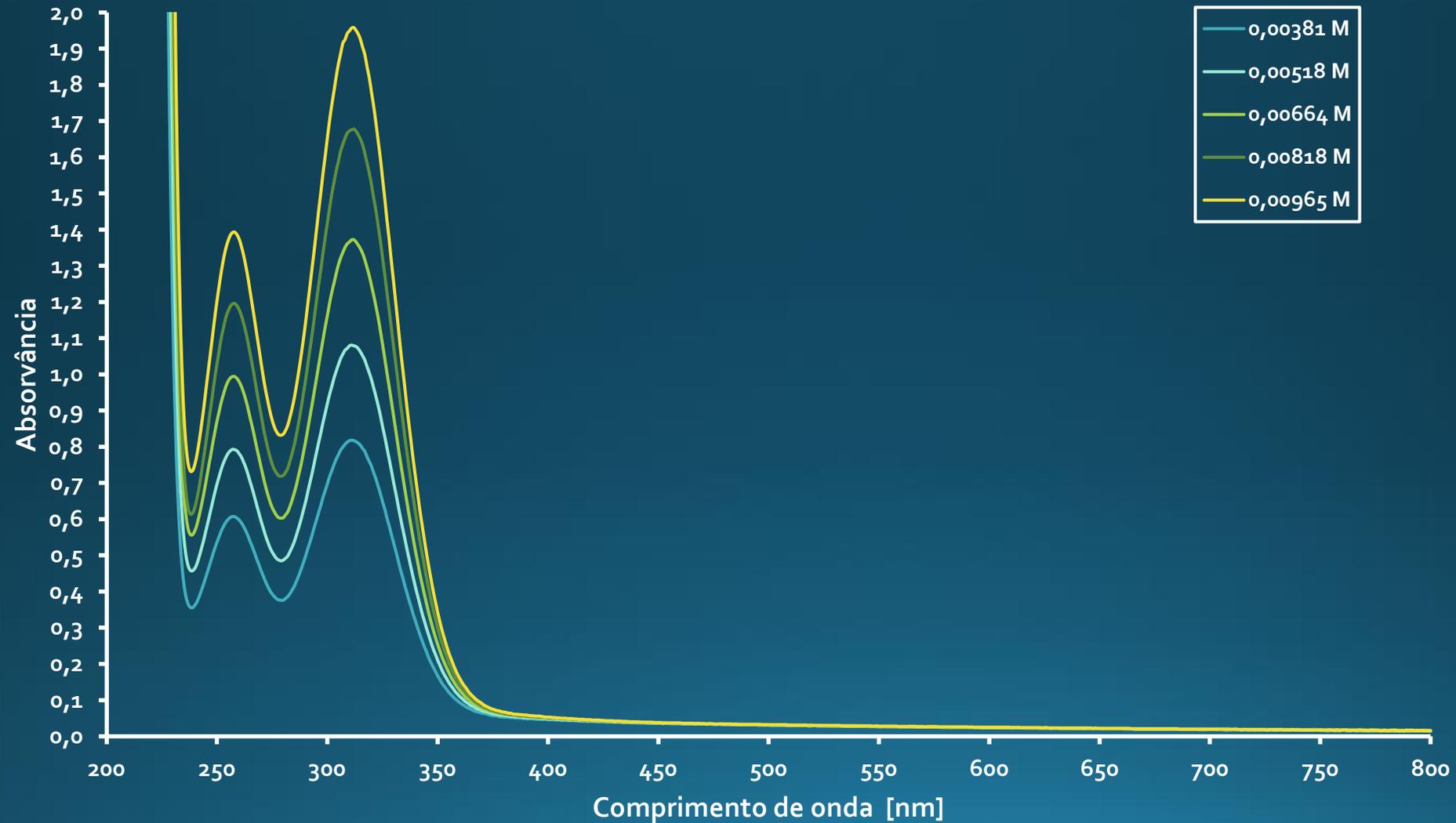
Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)



Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)



Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)



Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)

	ν_1			ν_2		
	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	769	13.000	—	—	—	—
$[\text{Co}(\text{acac})_3]$	594	16.835	141	—	—	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	475	21.053	56	339	29.500	46
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	466	21.459	75	338	29.586	70
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	311	32.154	206	258	38.760	148

Pelo diagrama de Tanabe-Sugano para d^6 as transições esperadas são:

Campo fraco (apenas uma transição permitida)



Campo forte (várias transições permitidas, mas apenas duas de baixa energia)



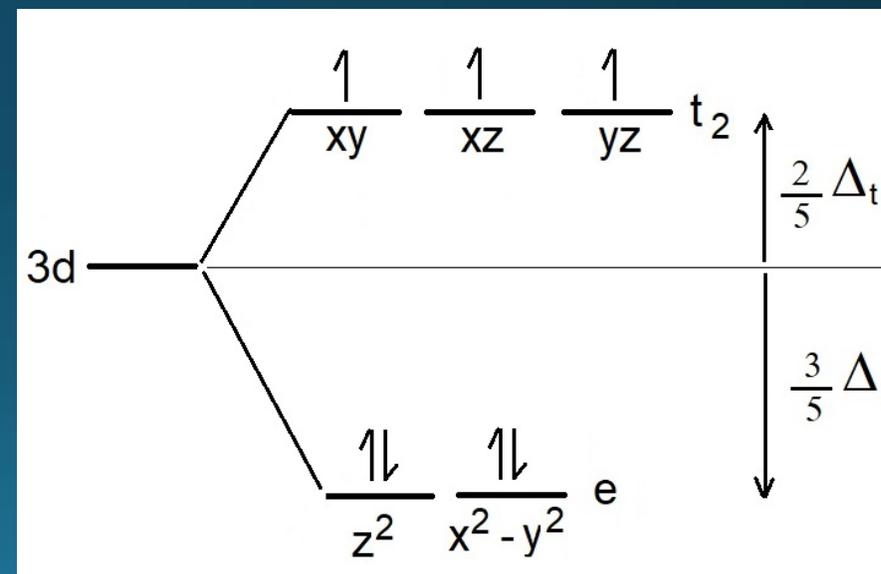
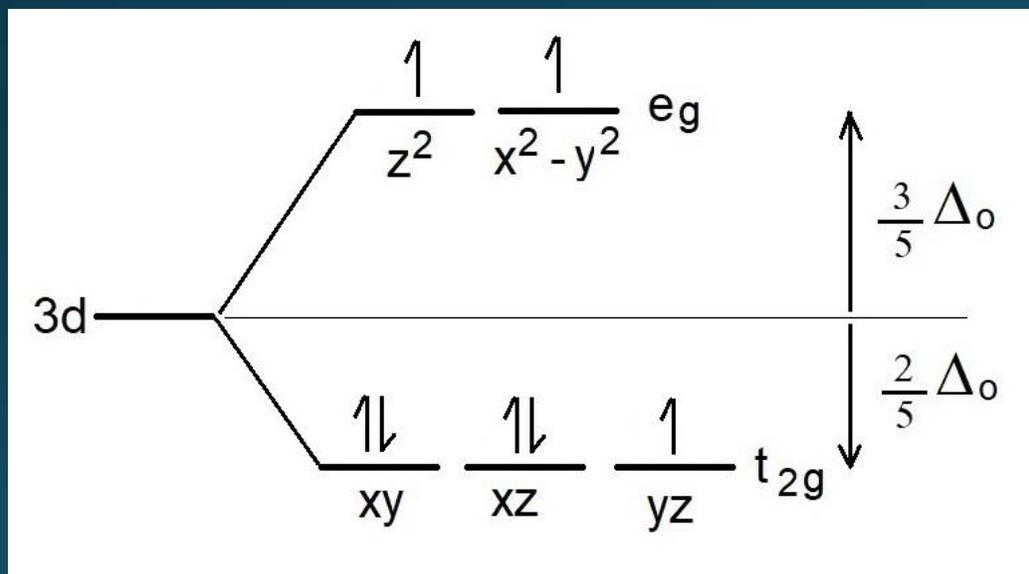
Espectros eletrônicos – Regras de seleção

$$\text{Lei de Lambert-Beer: } \text{Abs} = [\text{X}]\epsilon_{\text{x}}b$$

- Transições eletrônicas permitidas apresentam absortividade molar, ϵ , da ordem de 20.000 a 50.000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
- Todas as transições nos complexos octaédricos são proibidas pela Regra de Laporte:
São permitidas apenas as transições $u \leftrightarrow g$.
Com isso, $10 < \epsilon < 1.000$
- Para transições que também violem a regra de multiplicidade de spin, $\Delta S = 0$, temos duas proibições, fazendo com que $\epsilon < 1$

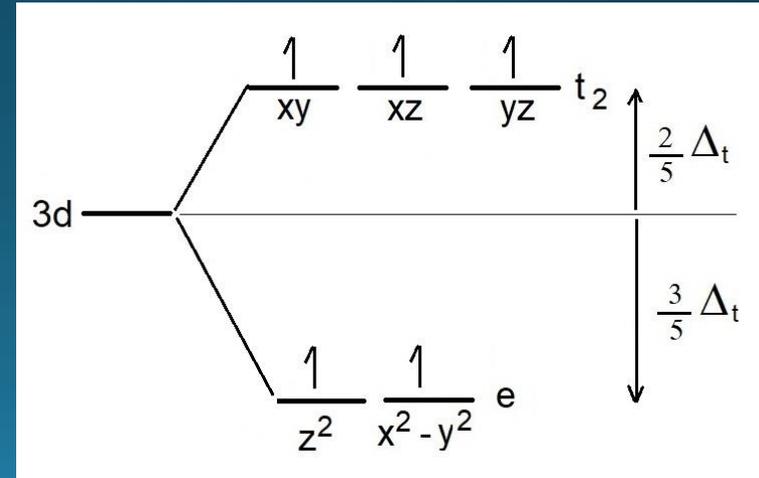
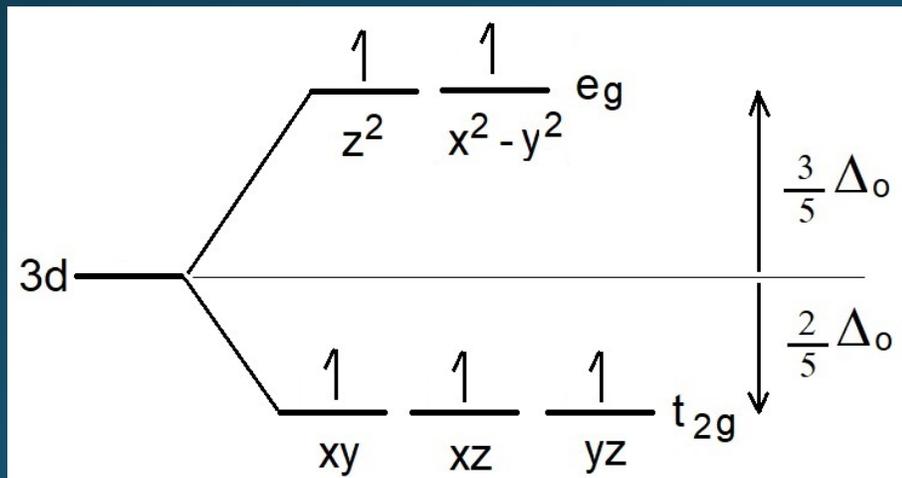
Espectros UV-vis – Co^{2+} (d^7)

- A comparação dos espectros dos complexos $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2+}$ e $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ mostra que as bandas do complexo tetraédrico são muito mais intensas.
- Explica-se pelo fato da geometria tetraédrica não ter centro de inversão, fazendo com que as transições eletrônicas no $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ não possam ser proibidas pela Regra de Laporte



Espectros UV-vis – Mn^{2+} (d^5)

- A comparação dos espectros dos complexos $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{2+}$ e $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ mostra que as bandas do complexo tetraédrico são muito mais intensas.
- Explica-se pelo fato da geometria tetraédrica não ter centro de inversão, fazendo com que as transições eletrônicas no $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ não possam ser proibidas pela Regra de Laporte
- Mesmo assim, as bandas do $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ têm $1 < \epsilon < 4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pois são proibidas pela regra de multiplicidade de spin (ver diagrama de Tanabe-Sugano d^5).



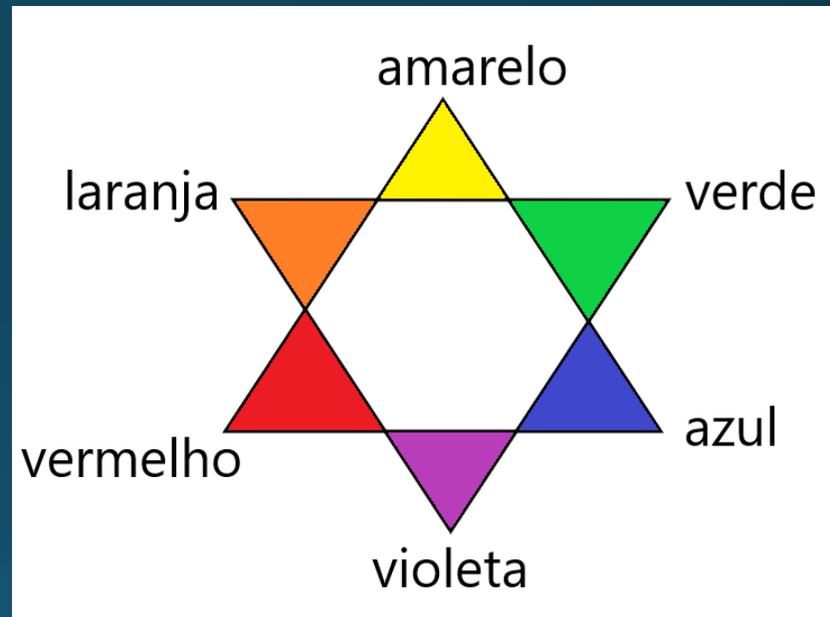
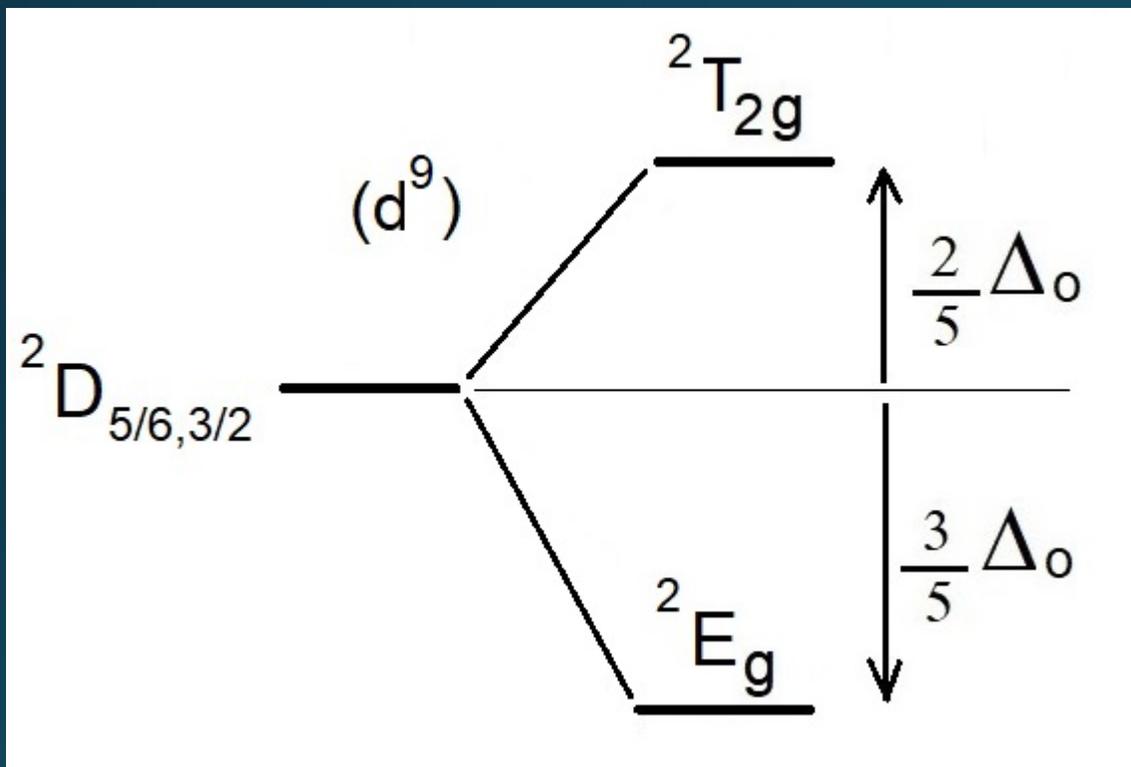
Espectros UV-vis – Mn^{2+} (d^5)

- No caso do complexo $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{2+}$ temos duas proibições, Laporte e $\Delta S = 0$, fazendo com que $0,01 < \epsilon < 0,04 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- A largura das bandas também pode ser explicada considerando-se que o íon complexo está vibrando, o que leva ao alargamento da banda.
- As bandas correspondentes às transições que vão para termos que pouco mudam de energia com o valor do campo, são mais finas:
 - ν_1 em 18.000 cm^{-1} , banda larga, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (que desce fortemente)
 - ν_2 em 23.000 cm^{-1} , banda larga, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (que desce fortemente)
 - ν_3 em 25.000 cm^{-1} , banda fina, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$ (que, praticamente, não se altera com a variação de Δ_o)
 - ν_4 em 26.000 cm^{-1} , banda fina, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$ (que, praticamente, não se altera com a variação de Δ_o)

Espectros UV-vis – Cu^{2+} (d^9)

- A adição de NH_3 à uma solução azul de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ torna a cor azul mais intensa.
- À princípio, poder-se-ia pensar que estaria se formando um complexo tetraédrico com o ligante NH_3 , que não tem a proibição de Laporte.
- Mas o que ocorre é a substituição gradual dos ligantes água pelo ligante NH_3 , formando complexos octaédricos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{OH}_2)_{6-x}]^{2+}$
- A cor azul do $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, é devido a cauda da banda com máximo no infravermelho próximo, que absorve um pouco do vermelho e do laranja, cujas cores complementares são o verde e o azul.
- Como o ligante NH_3 é de campo mais forte que a água, quanto mais ligantes NH_3 tiver o complexo, mais a banda desloca-se para o visível, aumentando a intensidade da cor.

Espectros UV-vis – Cu^{2+} (d^9)



Ver espectros – Fig. 21-H-5,
Cotton e Wilkinson (1980)