

Química de Coordenação (IQG-241)

Química Inorgânica II (IQG-364)

QAT - Química - Licenciatura



Aula 7

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Departamento de Química Inorgânica



17/03/2024

Espectroscopia UV-vis de compostos de coordenação

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

Transformação dos termos espectroscópicos sujeitos à um campo octaédrico

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

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

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

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

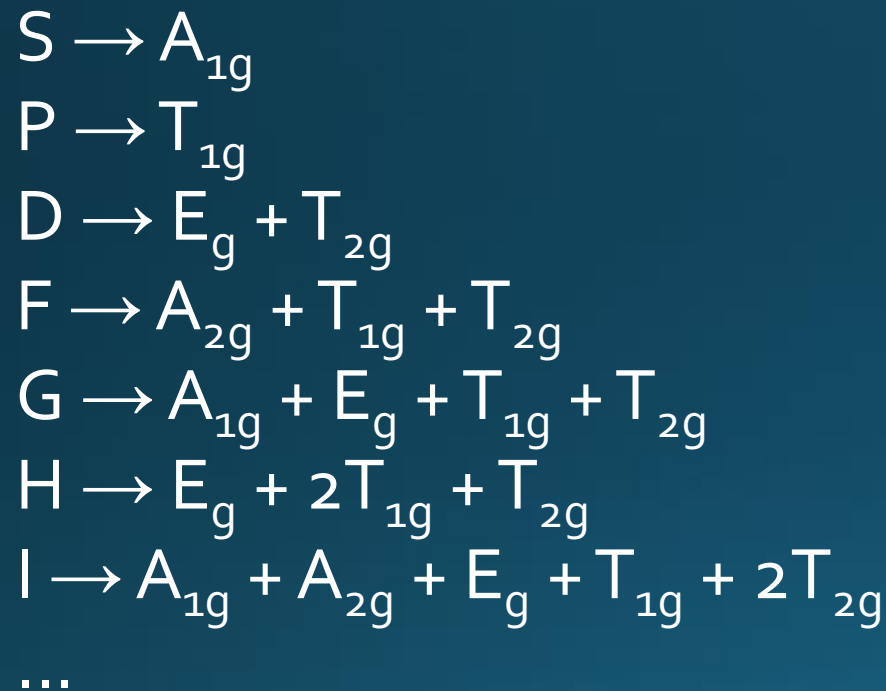
$$G \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

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

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

...

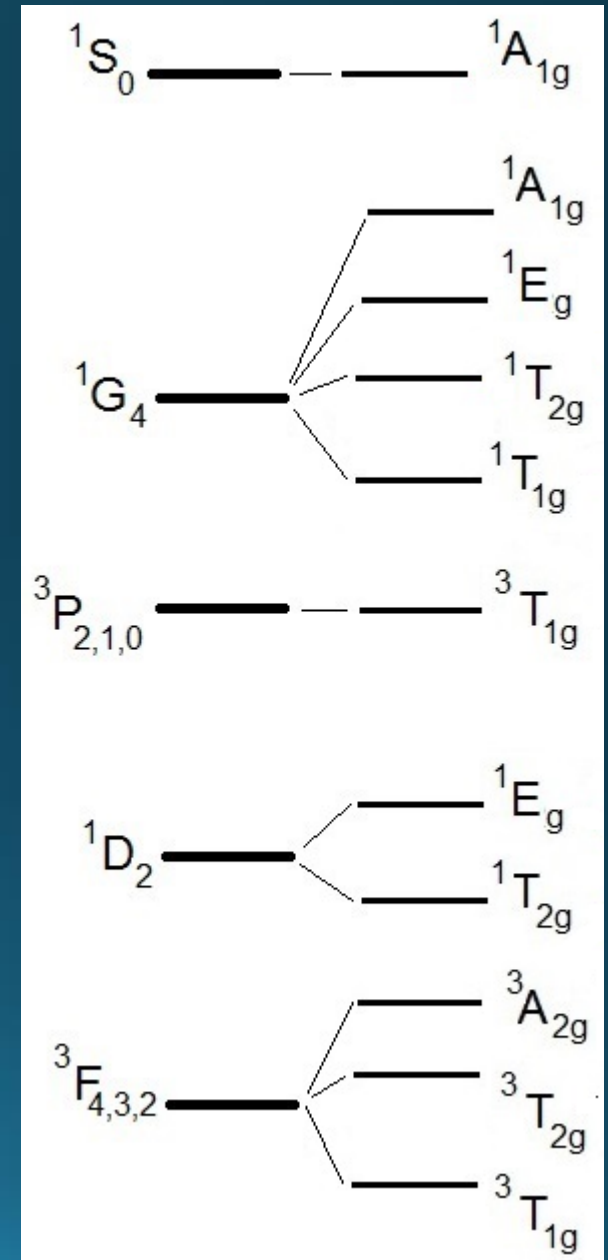
Transformação dos termos espectroscópicos sujeitos à um campo octaédrico **fraco**



caso d^2

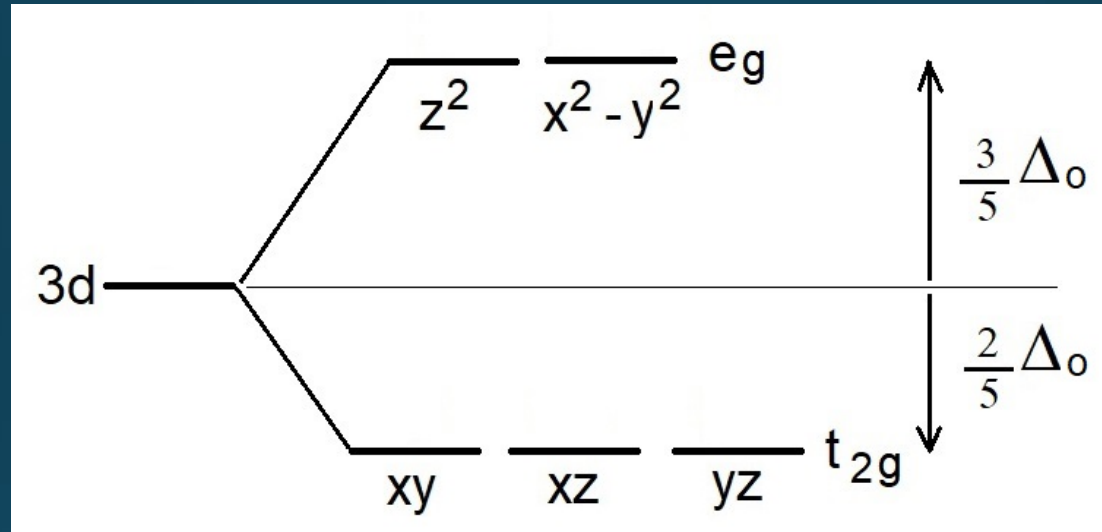
Início do desdobramento:
Ligantes distantes do metal
Condição de "campo fraco"

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	

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

$$= A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \quad 6$$

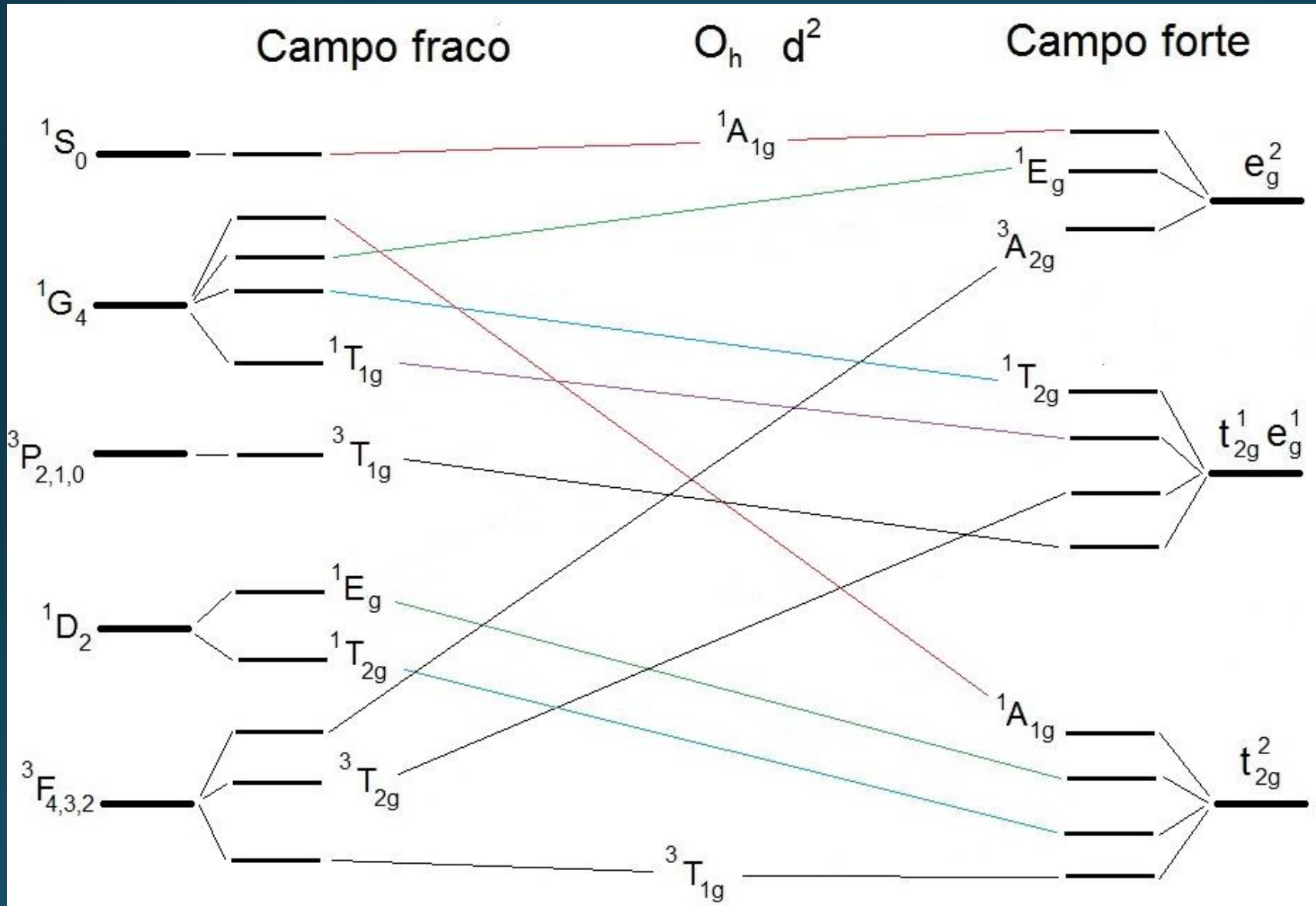
O_h	(x,y,z)										
	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	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
<hr/>										
$E_g \otimes E_g$	4	1	0	0	4	4	0	1	4	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

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:

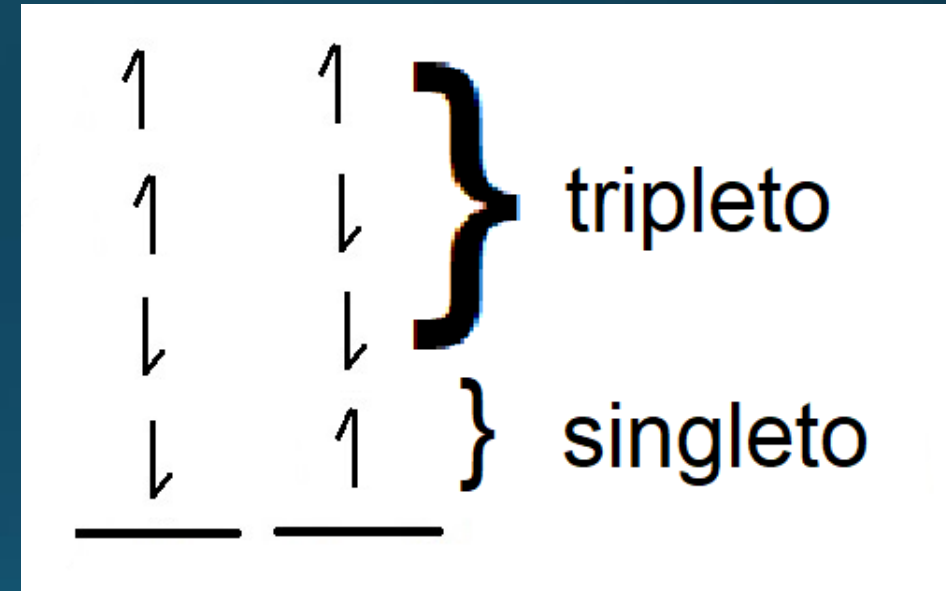
$a = 1 + 3$ (singletos e tripletos)

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

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

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

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

	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.

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

Diagrama de correlação

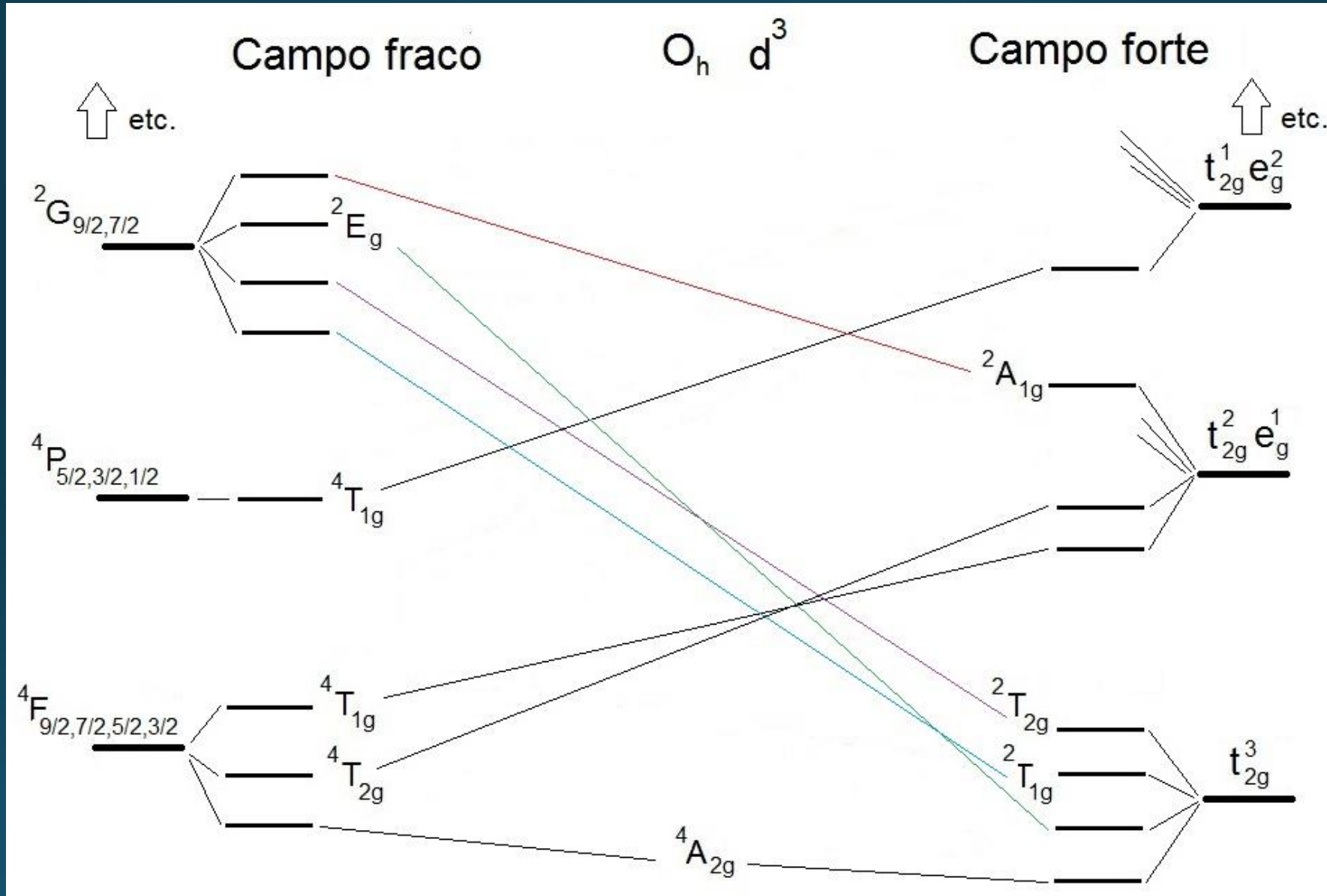


Diagrama de correlação

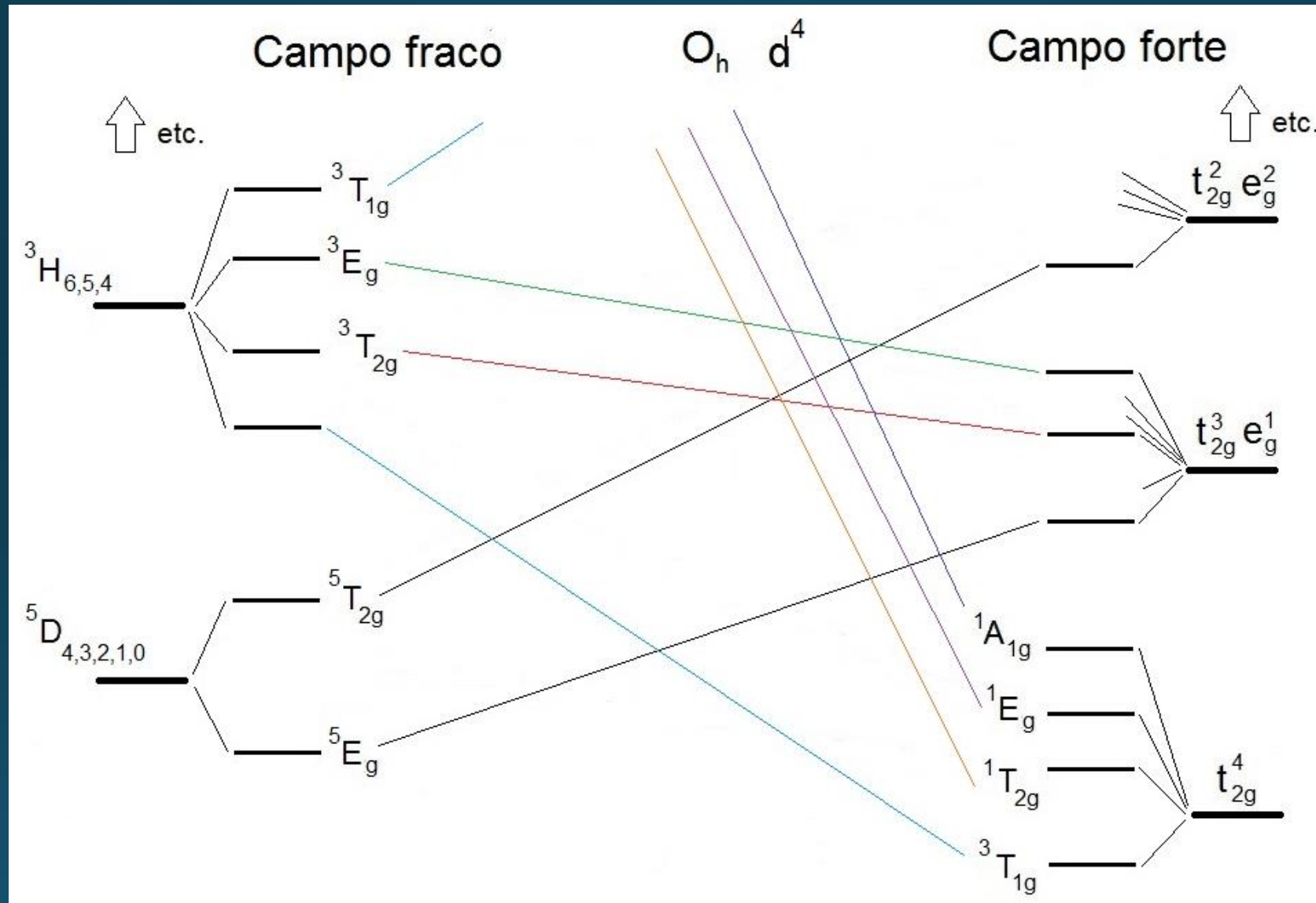


Diagrama de correlação

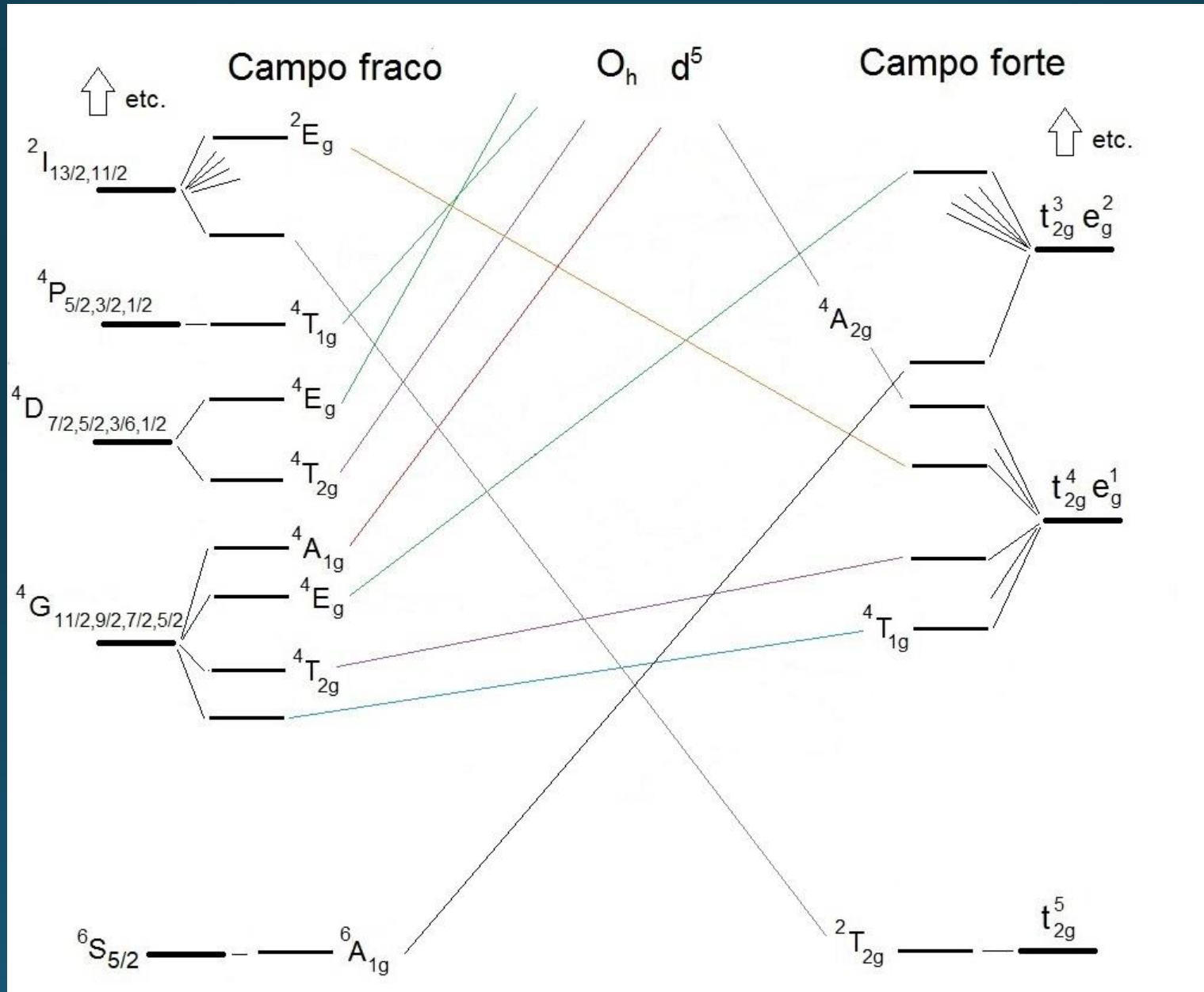


Diagrama de correlação

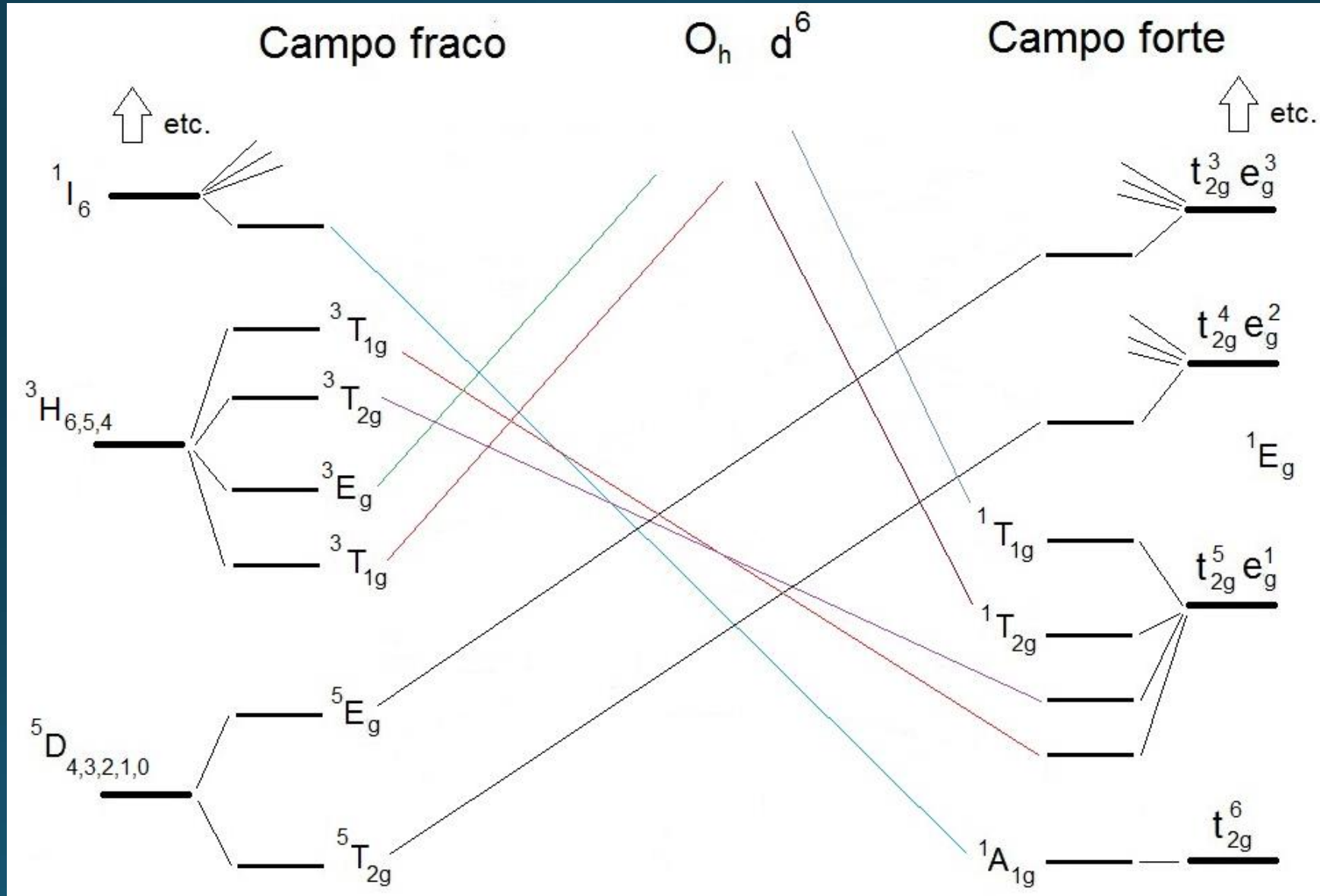


Diagrama de correlação

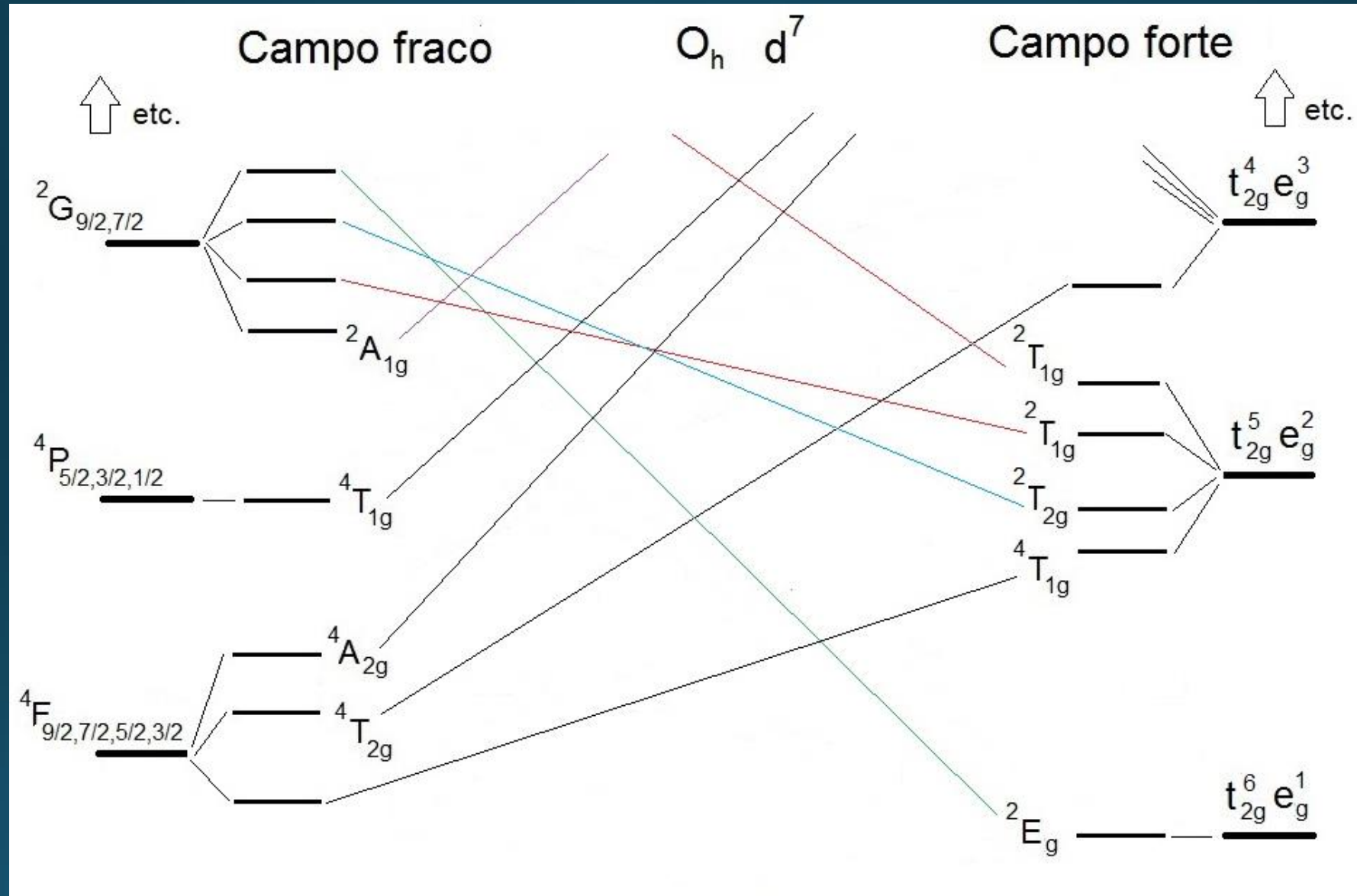
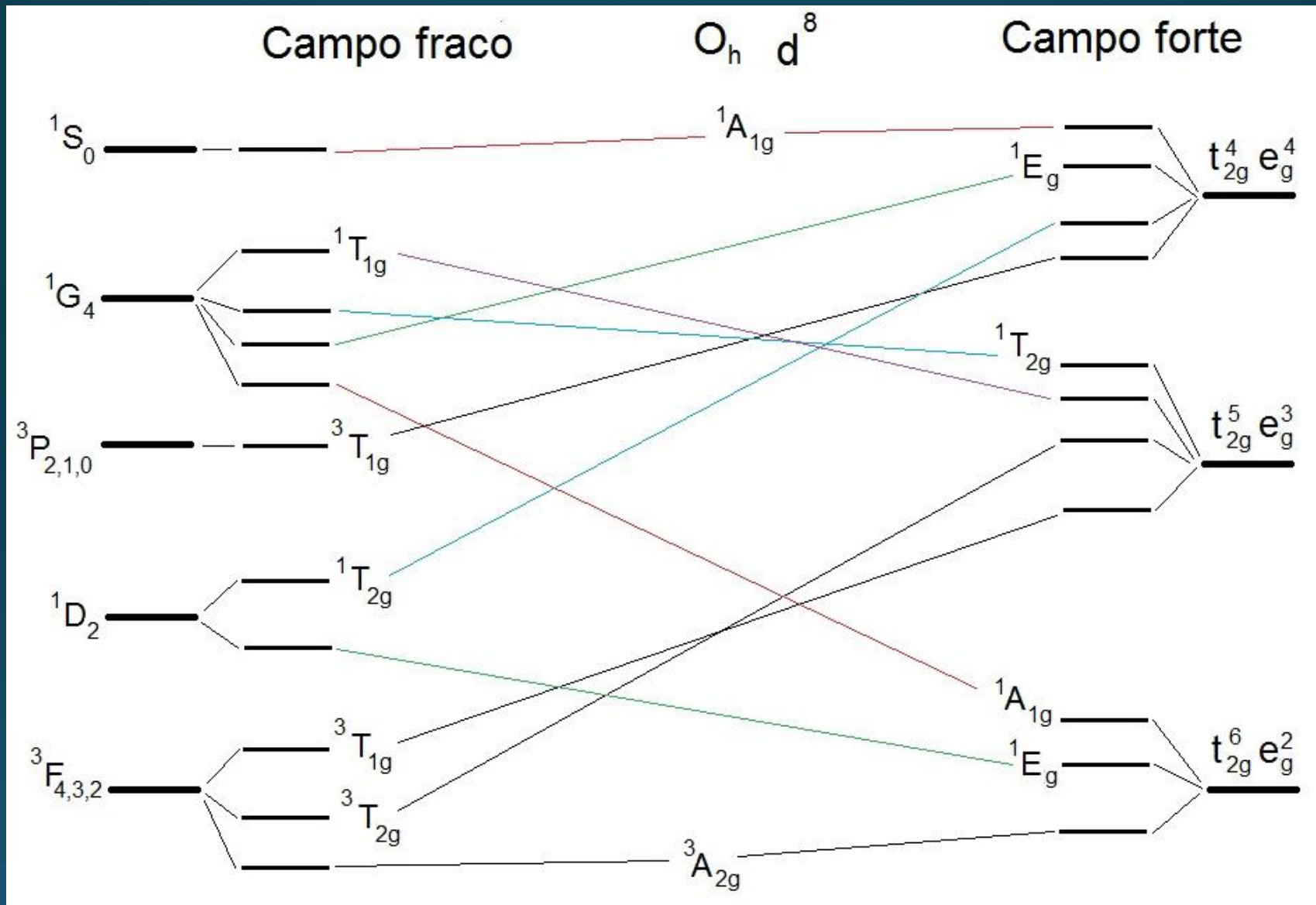
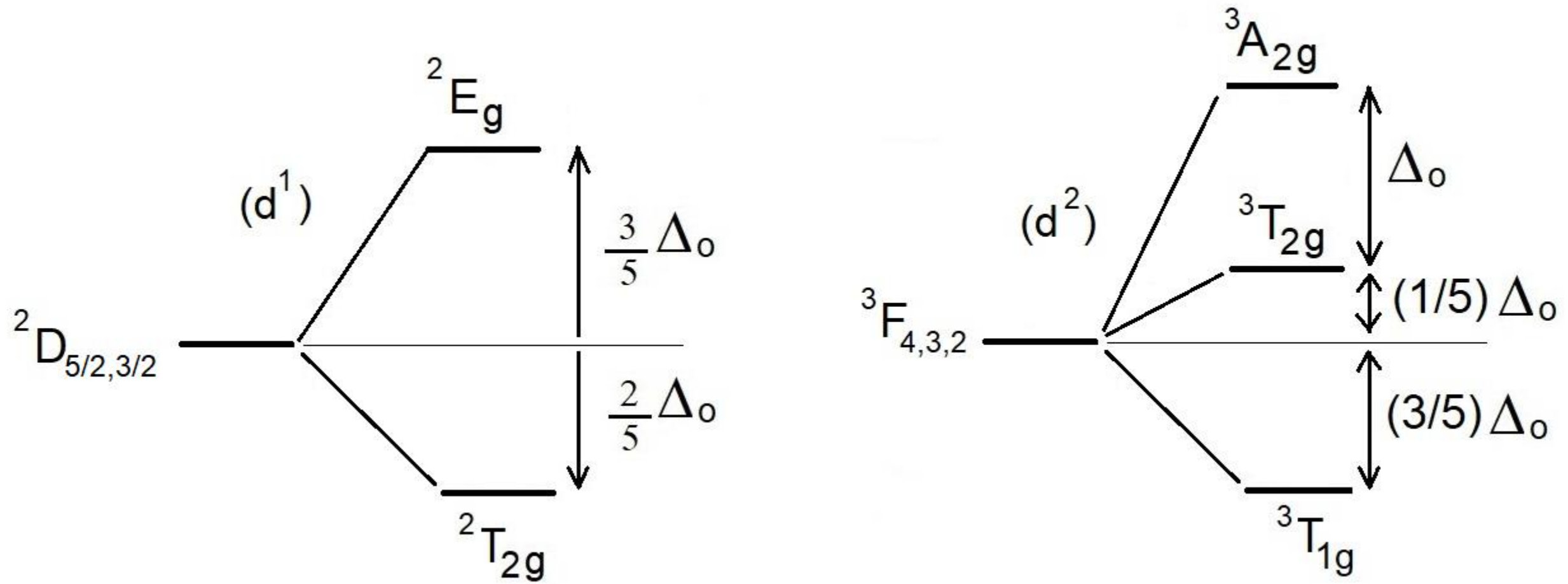


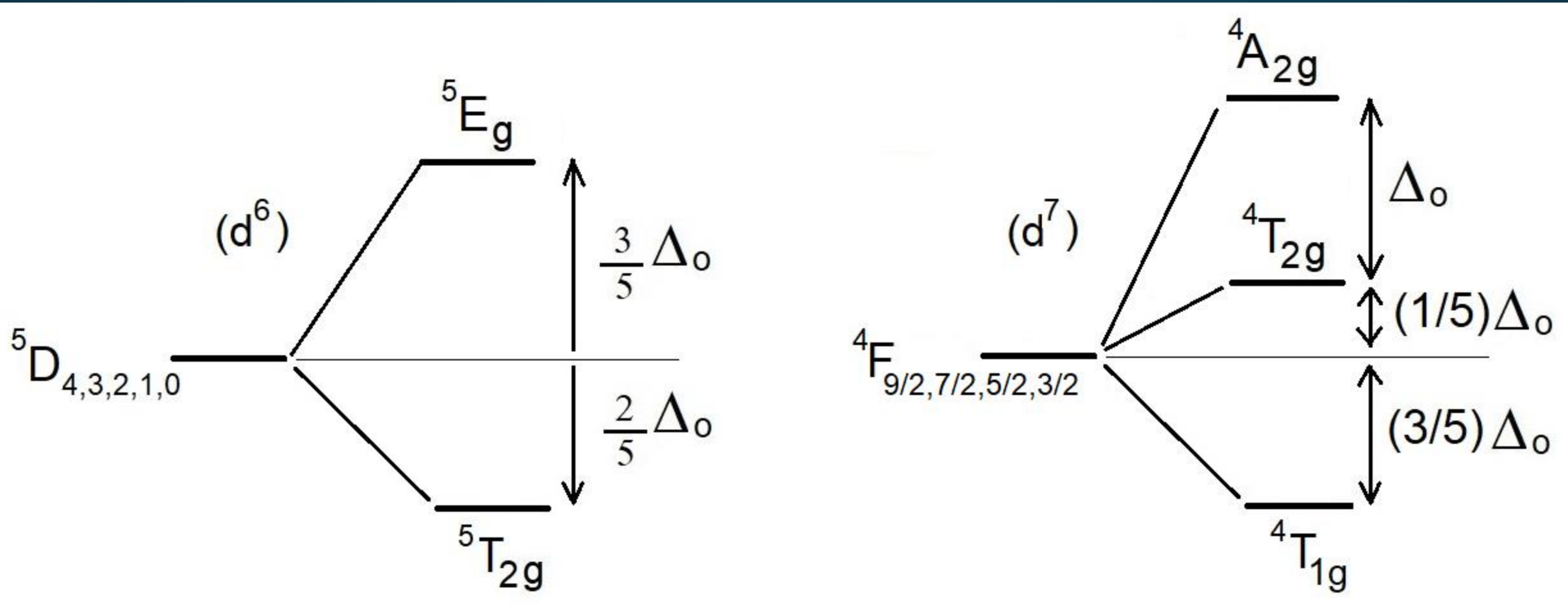
Diagrama de correlação



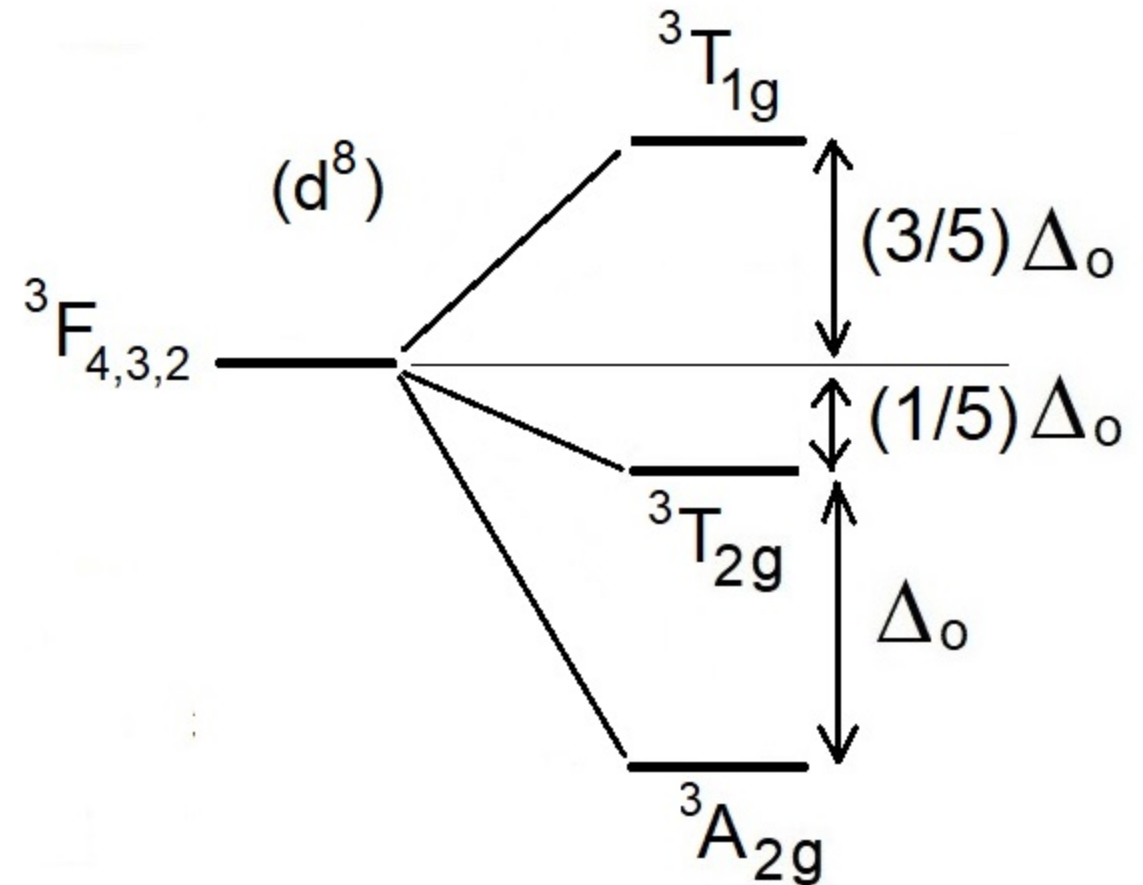
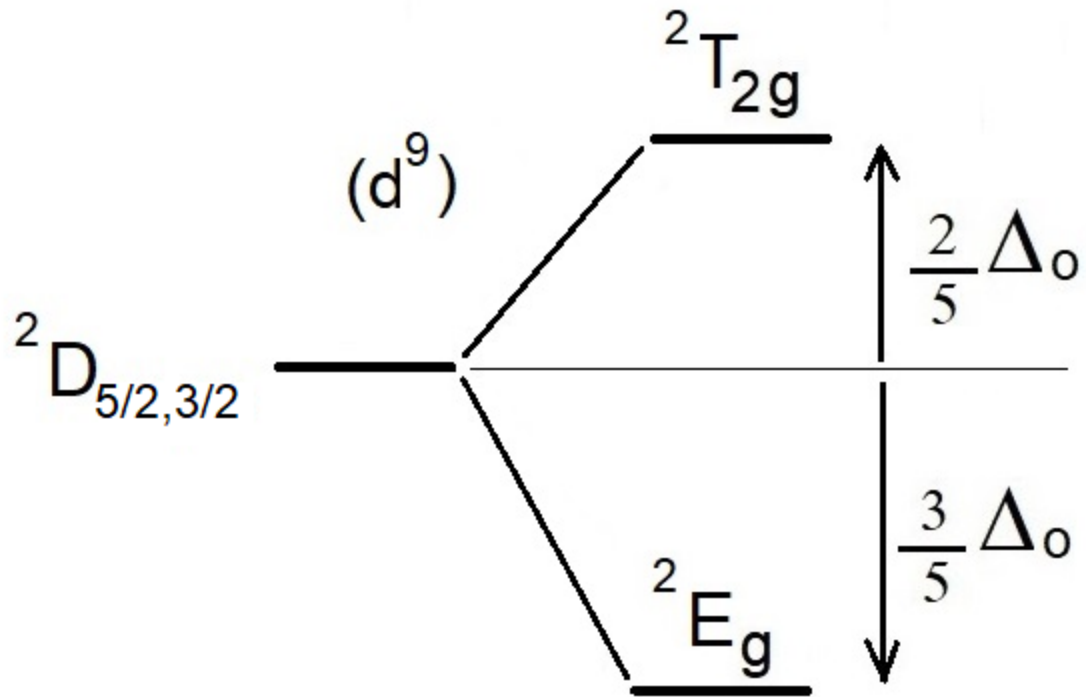
Desdobramento quantitativo dos termos espectrais



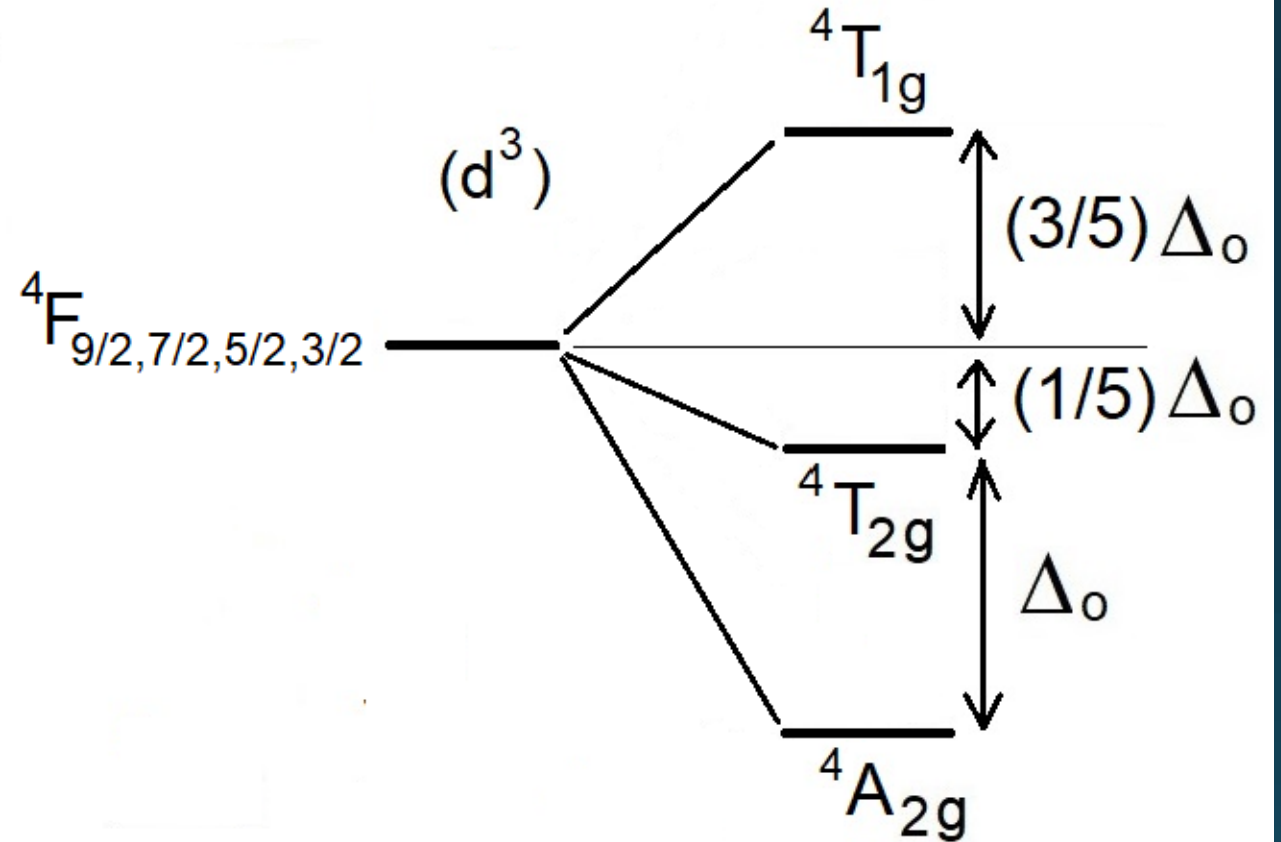
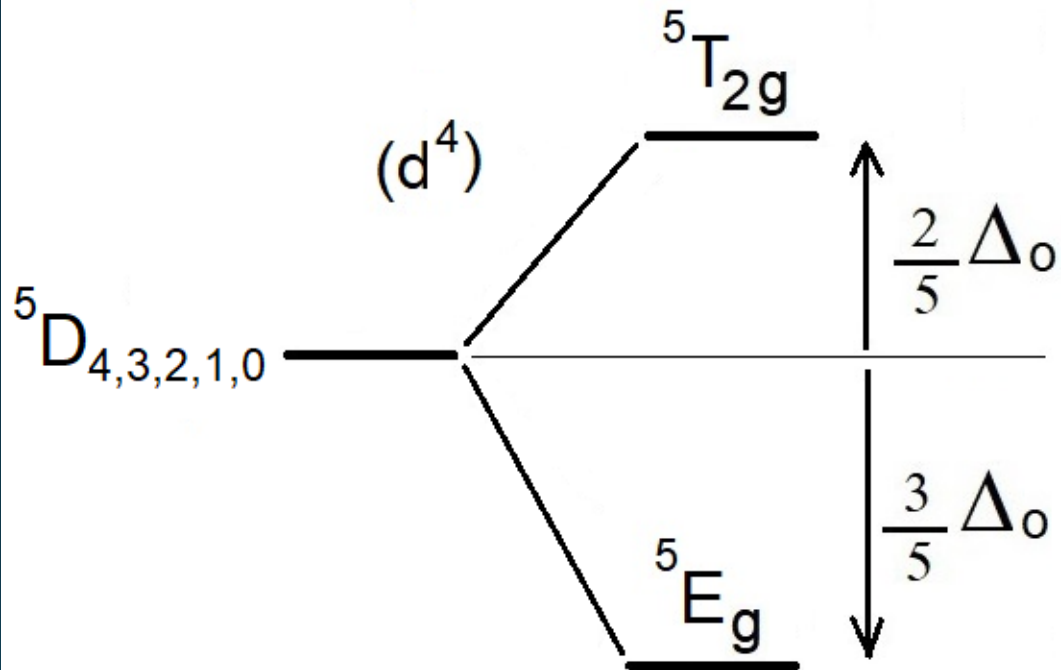
Desdobramento quantitativo dos termos espectrais



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

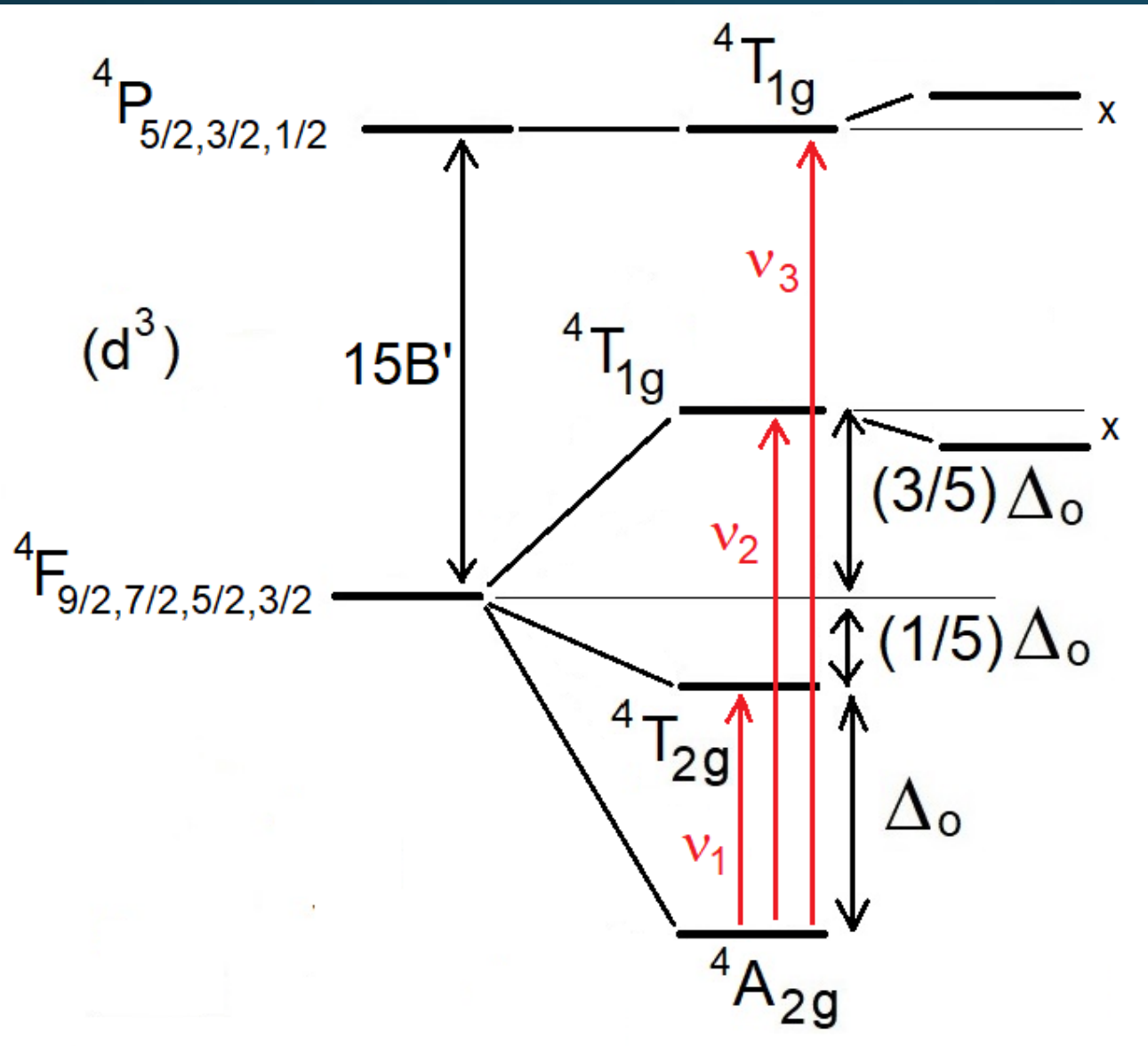
Tipo d^2 invertido

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+})



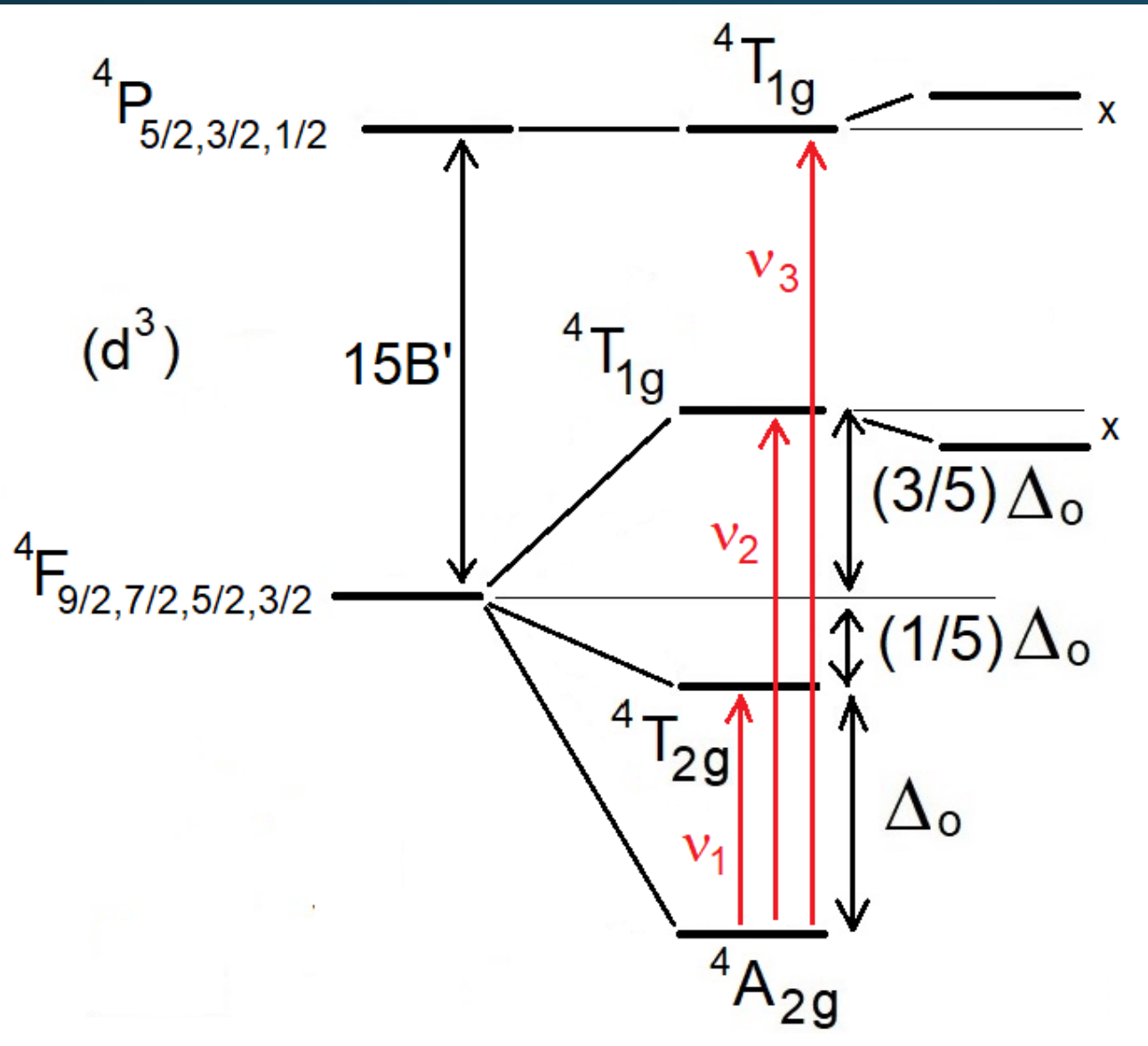
- B é um dos parâmetros de Racah, sendo função da repulsão entre os elétrons no átomo do metal.
- B' é o parâmetro B , alterado pela presença dos ligantes
- $\beta = B'/B$, $\beta < 1$, é a razão nefelauxética
- B é tabelado para cada metal
- $(1 - \beta)$ pode ser estimado por tabelas; $(1 - \beta)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

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.



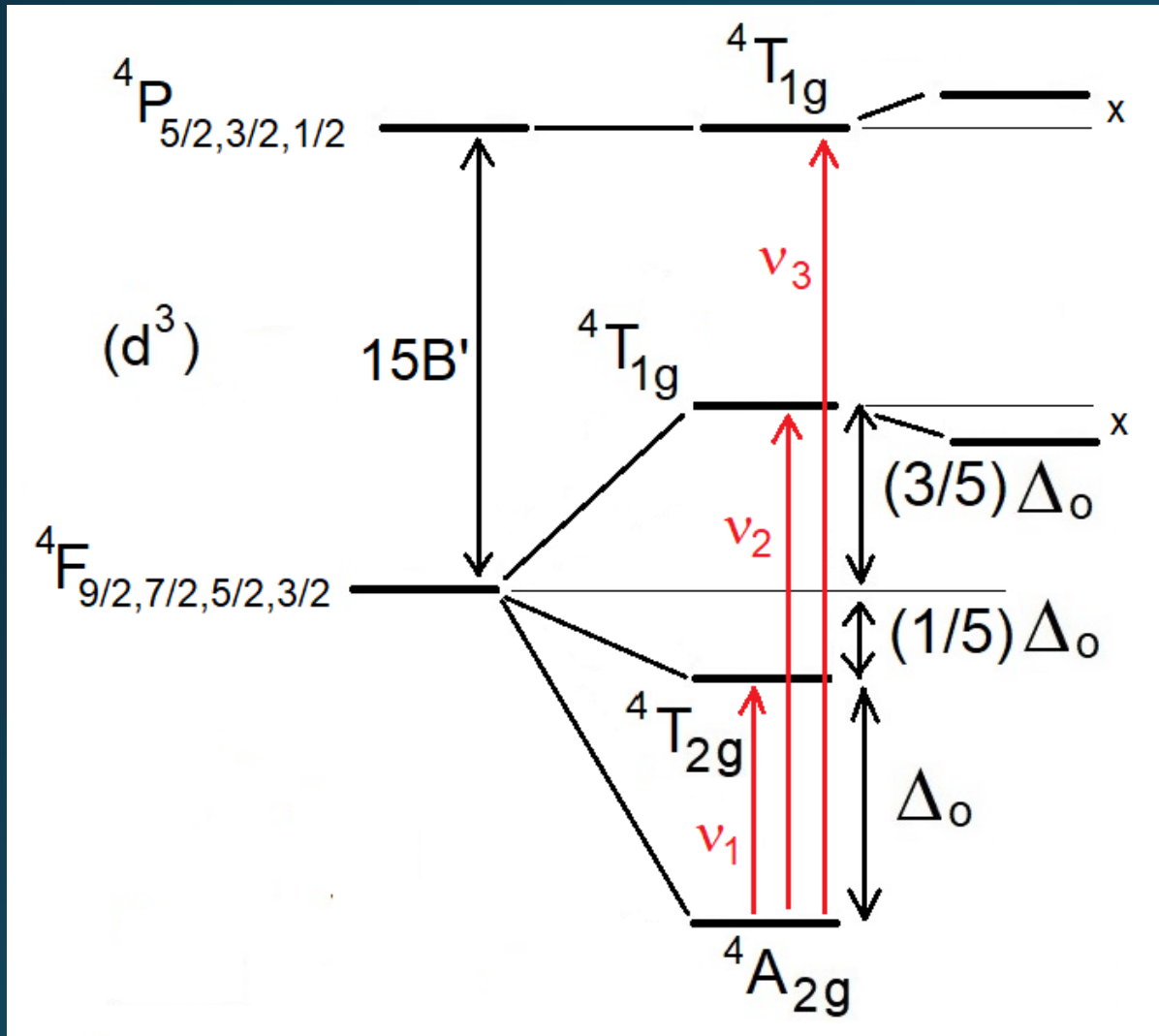
Transições eletrônicas e espectro – caso d^3 (Cr^{3+})



- 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)

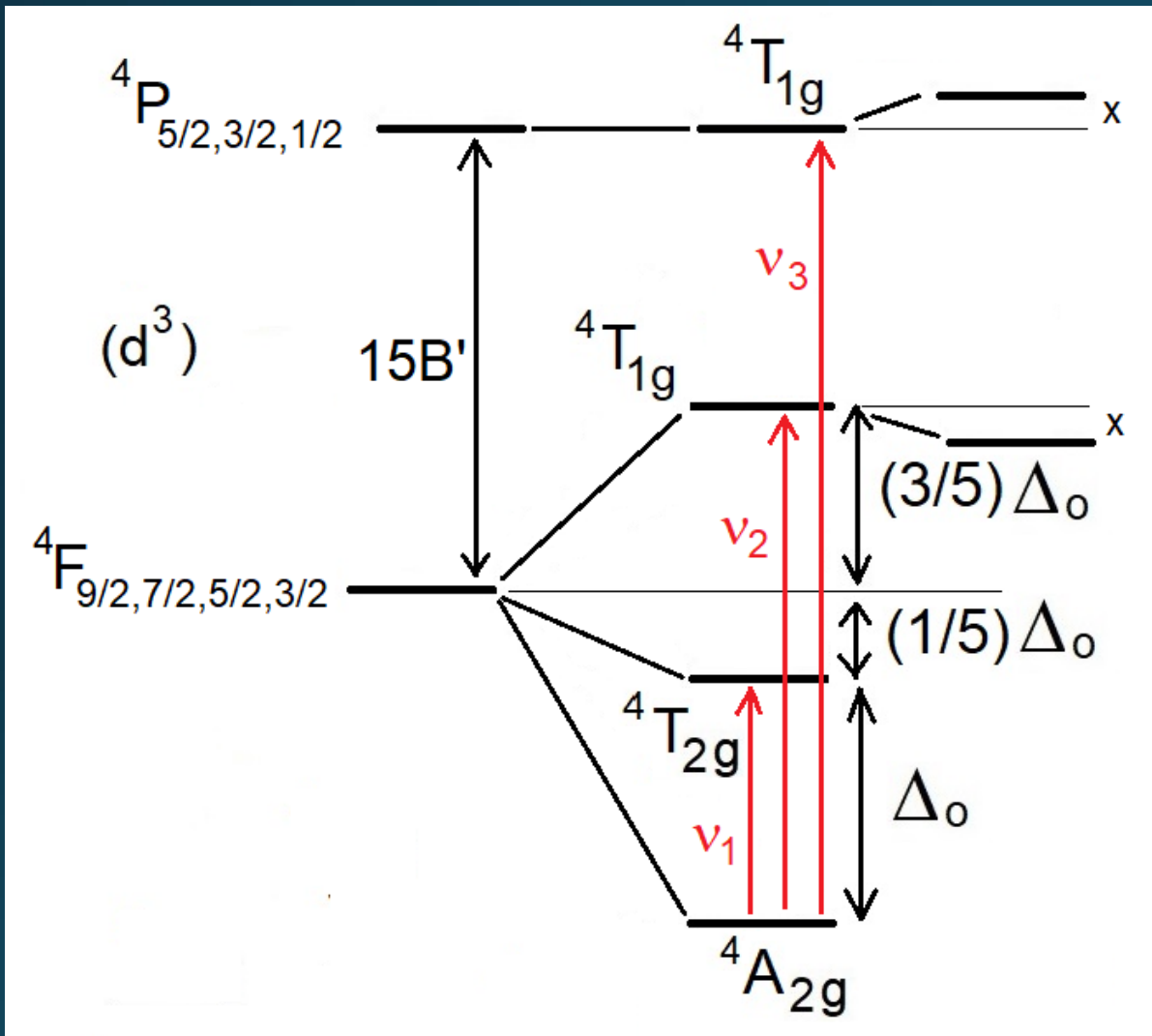
	$v_1 = \Delta_o$	v_2	v_3
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	13.180	18.700	—
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	14.900	22.700	34.400
$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$	17.500	23.900	—
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	21.800	28.500	—

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

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

- (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	18.700	—
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	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	—

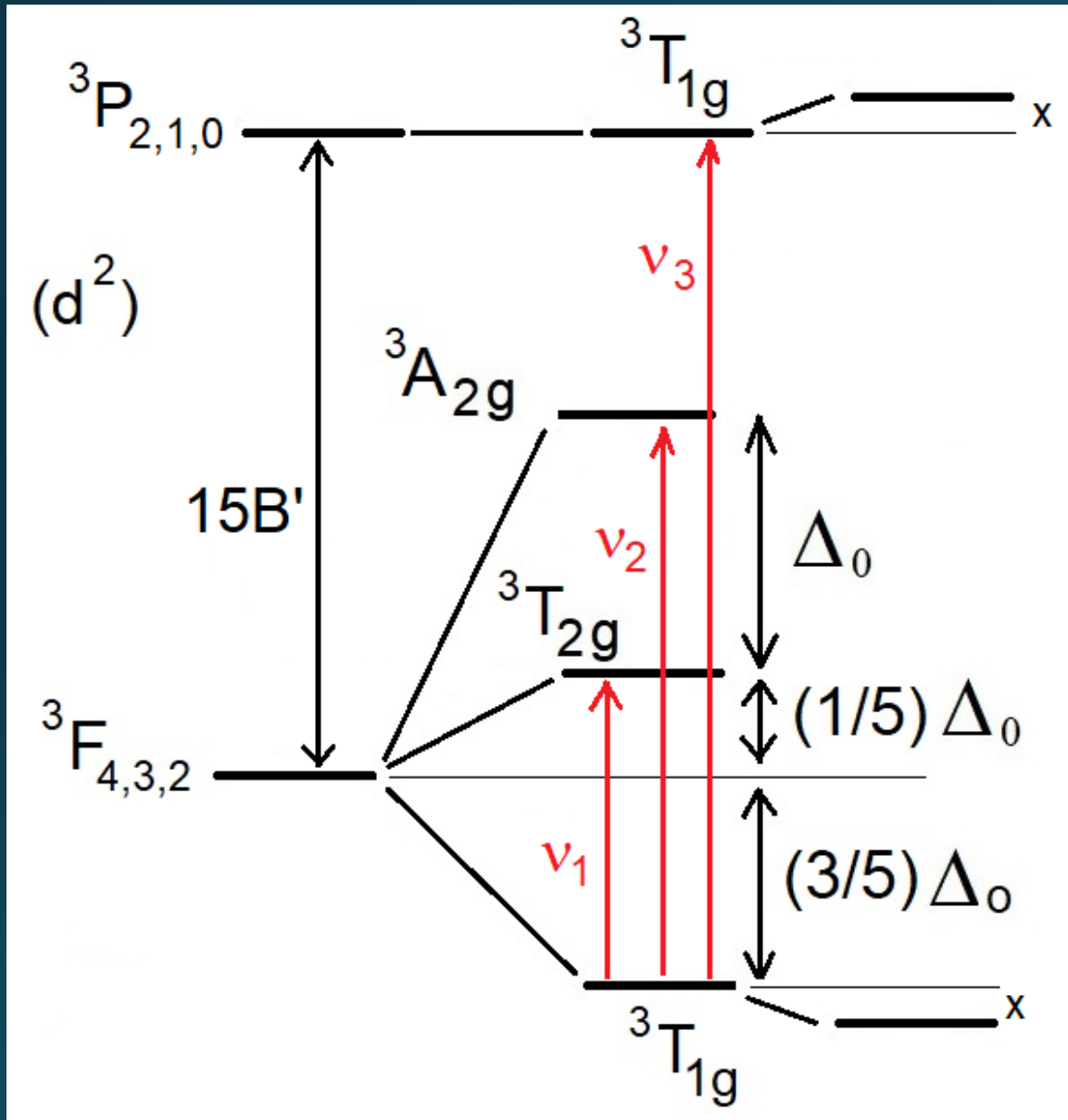
$$B' = (34.400 + 22.700 - 3 \times 14.900) / 15 = 827$$

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

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

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

Transições eletrônicas e espectro – caso d^2



- Termos de mesma simetria "se repelem"
- $v_1 = (4/5)\Delta_0 + x$
- $v_2 = (4/5)\Delta_0 + \Delta_0 + x$
- $v_3 = (3/5)\Delta_0 + 15B' + 2x$
- $15B' = v_3 + v_2 - 3v_1$
- Provando,

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

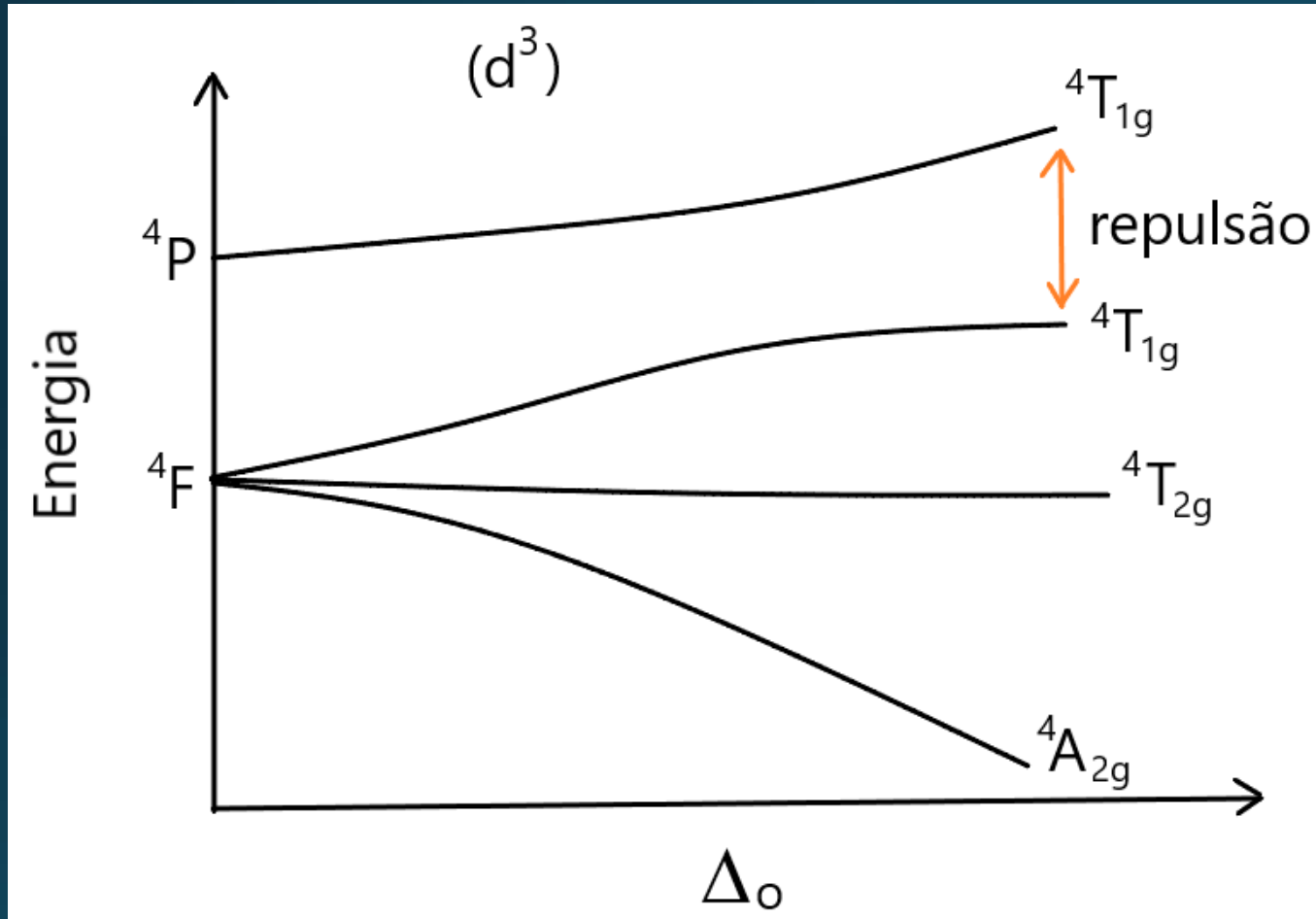
$$B' = (v_3 + v_2 - 3v_1) / 15$$

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.



Diagrama de Orgel – d^3 (campo fraco)



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

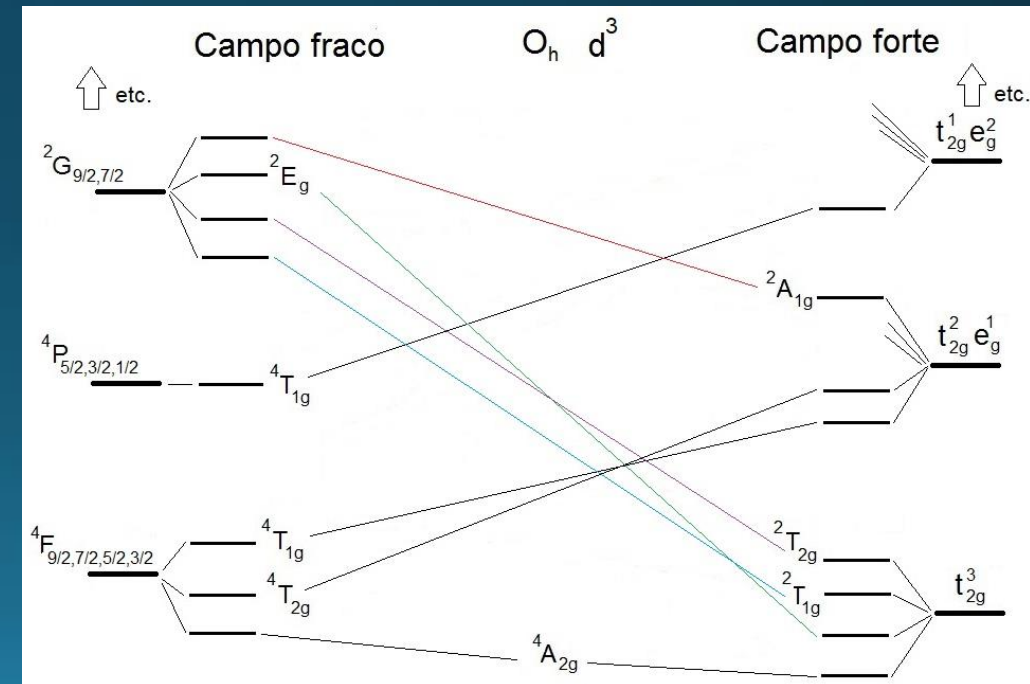
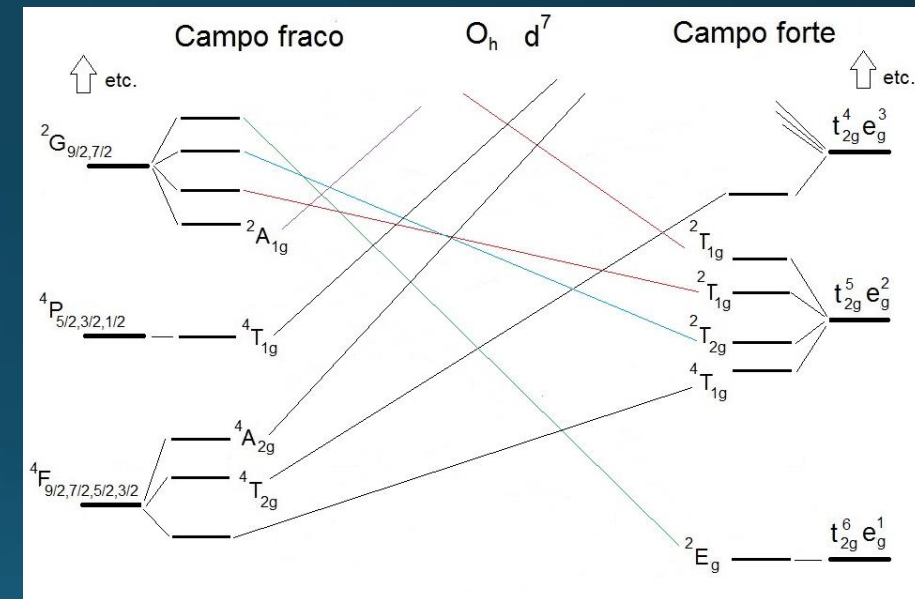
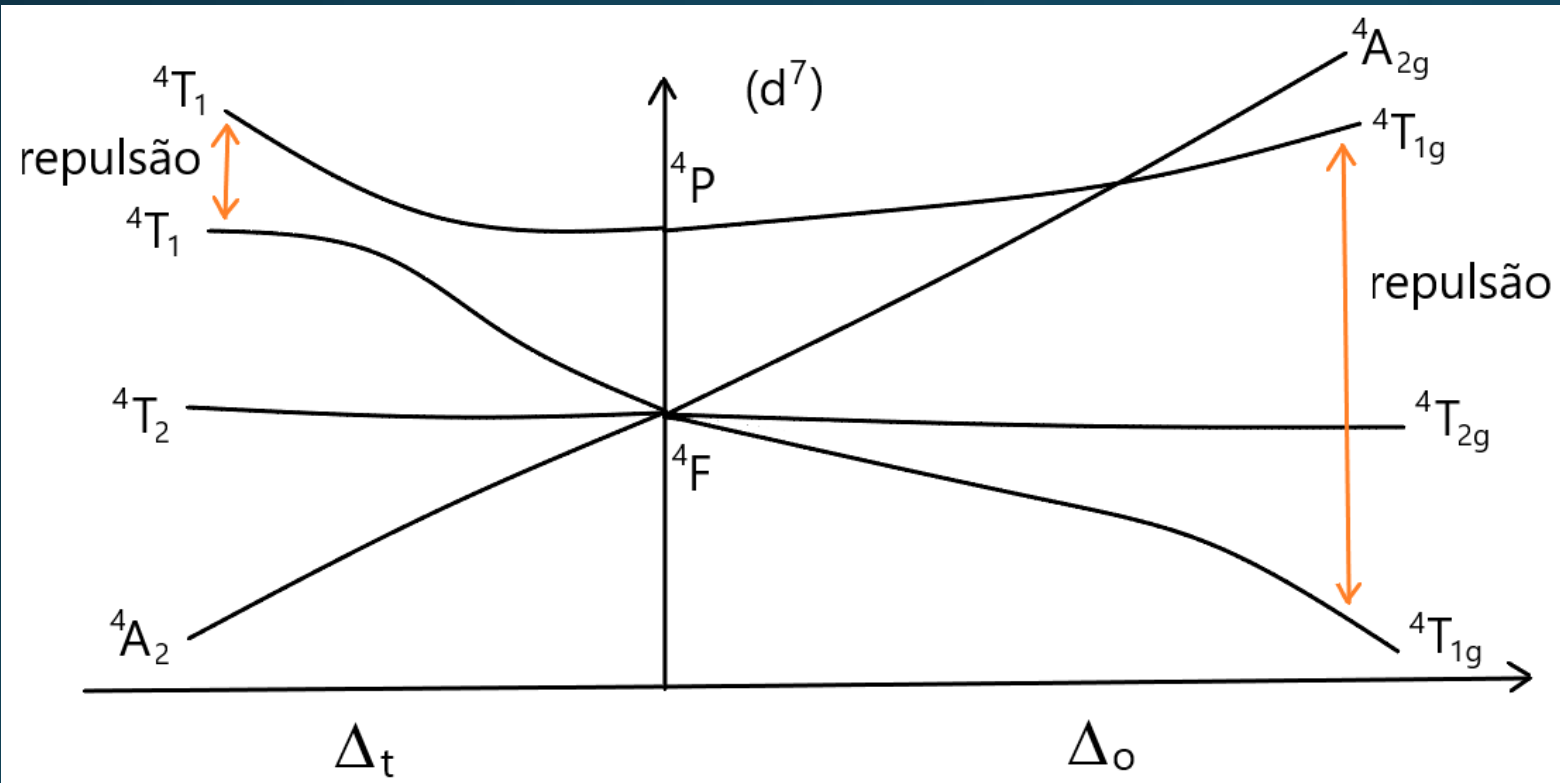


Diagrama de Orgel – d⁷ (campo fraco)



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

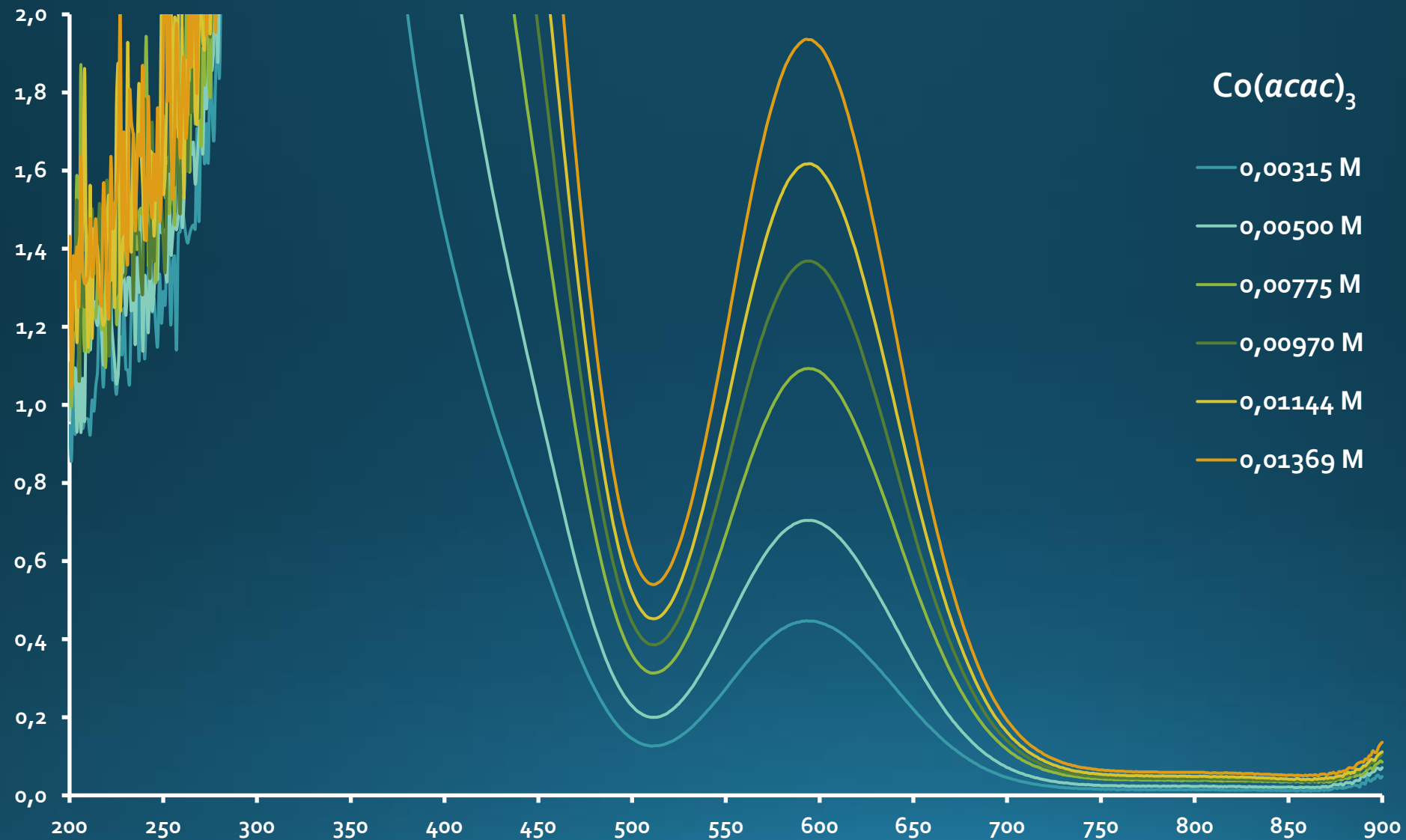
- Tanabe, Y.; Sugano, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. II, *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9(5), 766-779
- Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. Química Inorgânica, 6ª ed., Bookman: Porto Alegre, RS, 2017.
- Salles, M. R. Espectroscopia eletrônica dos compostos de coordenação, 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)

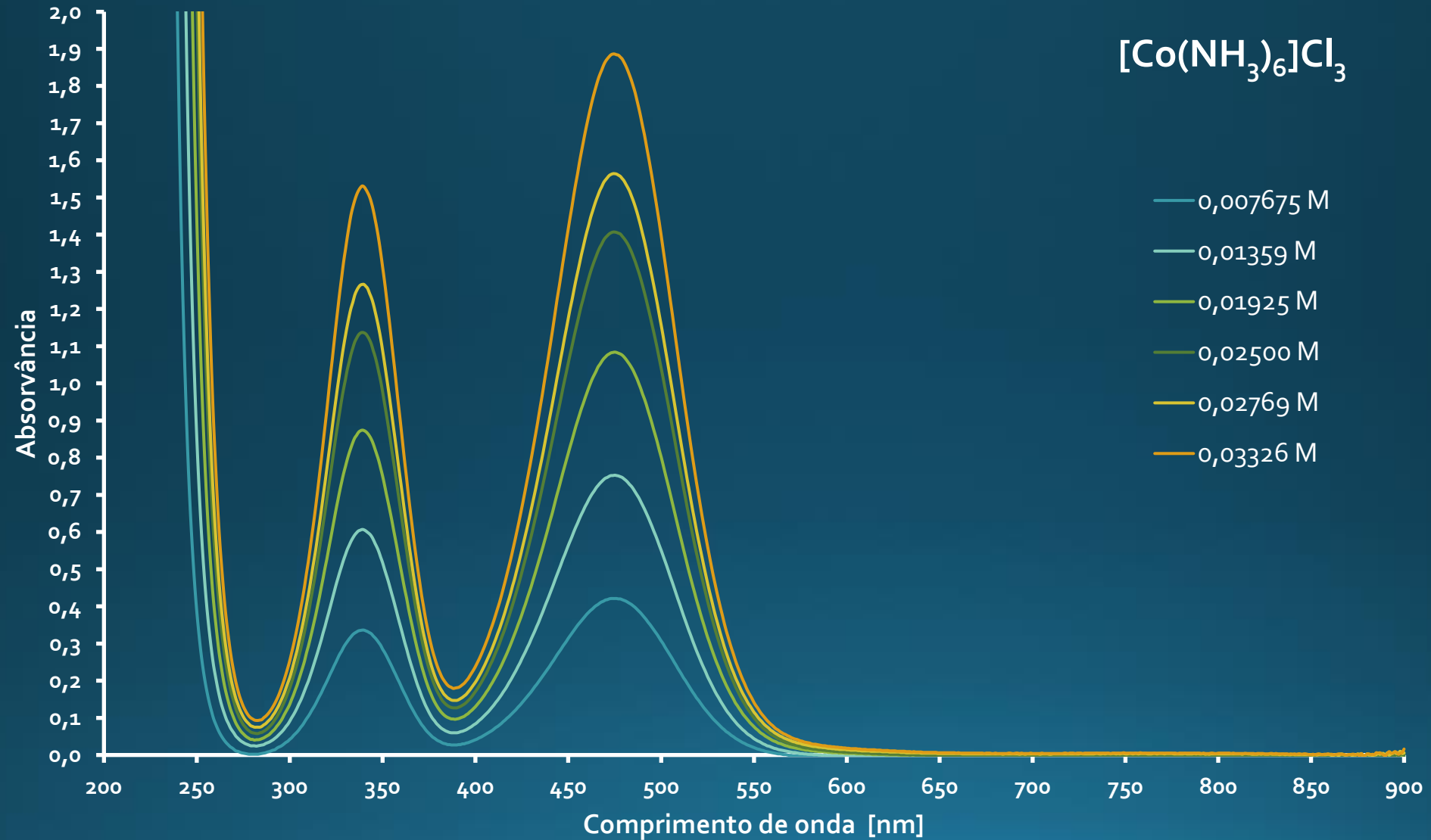
	ν_1			ν_2		
	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	nm	cm^{-1}	$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	769	13.000	—	—	—	—
$[\text{Co}(\text{acac})_3]$	594	16.835	141	—	—	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	475	21.053	56	339	29.500	46
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$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

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

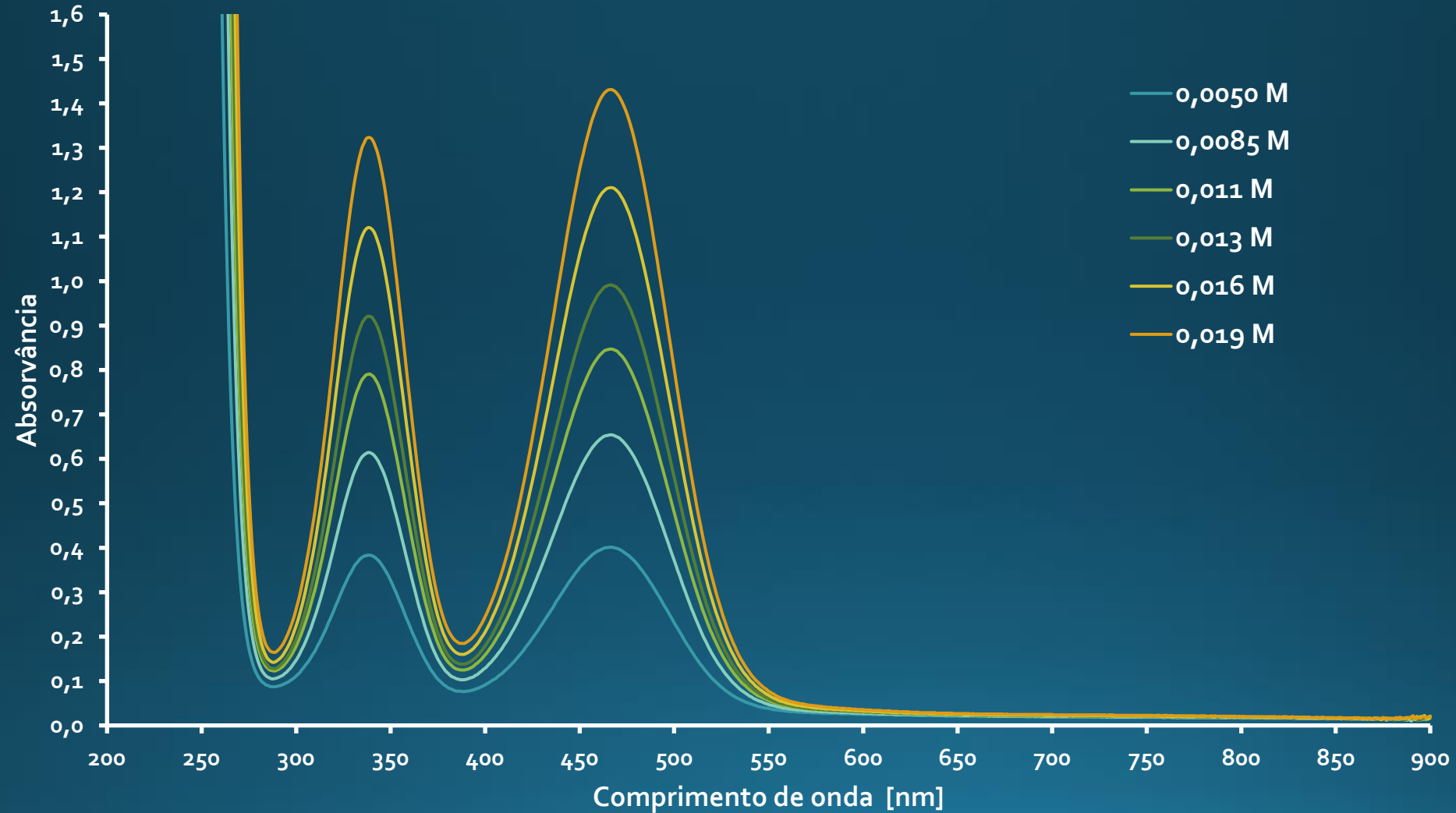
Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)



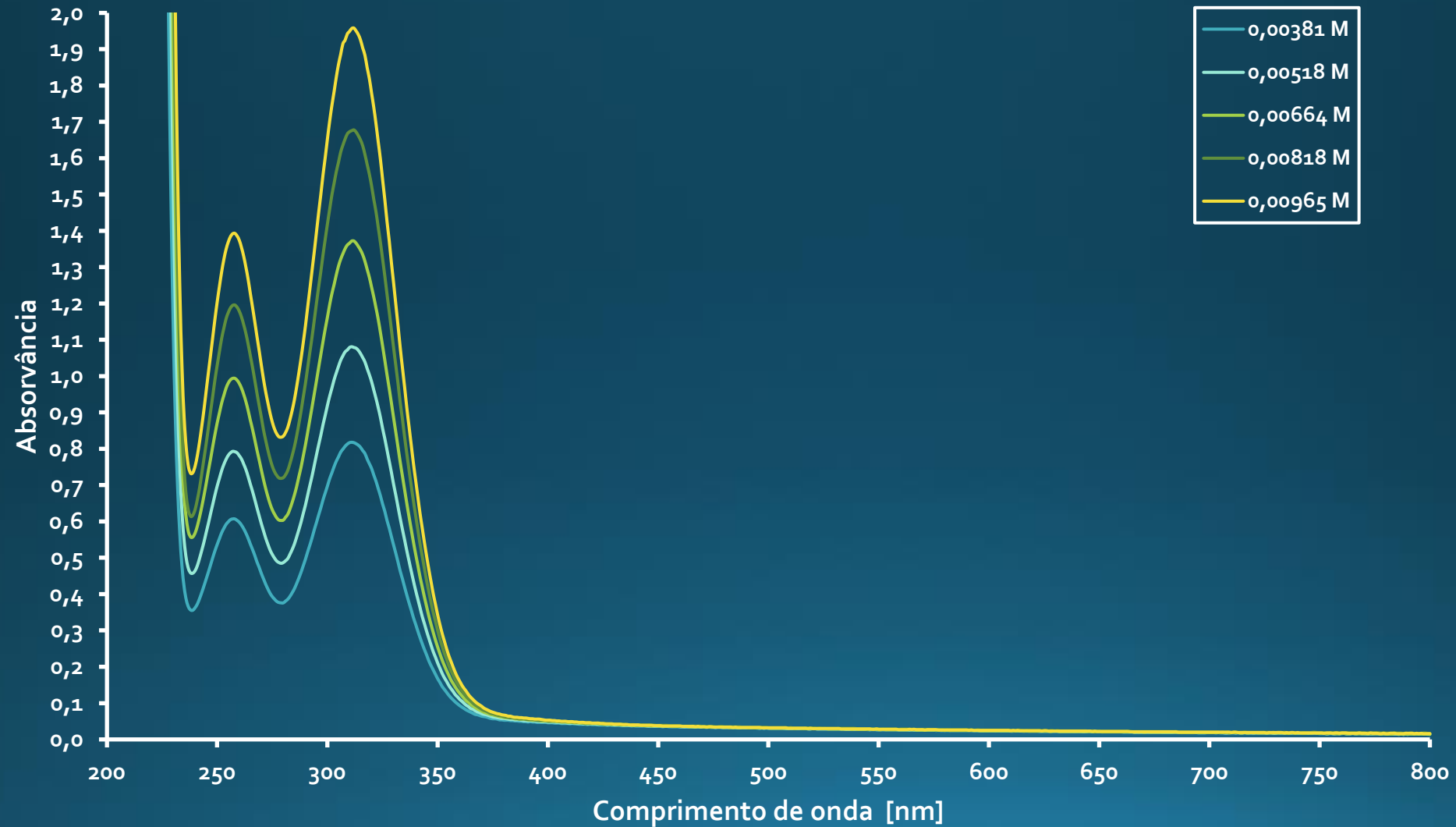
Espectros eletrônicos - Co^{3+} (d^6)



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)



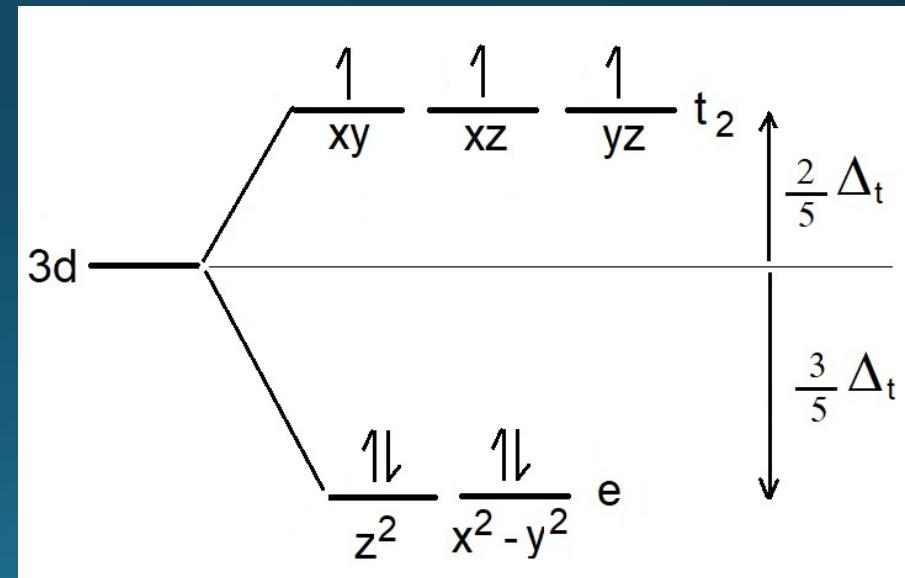
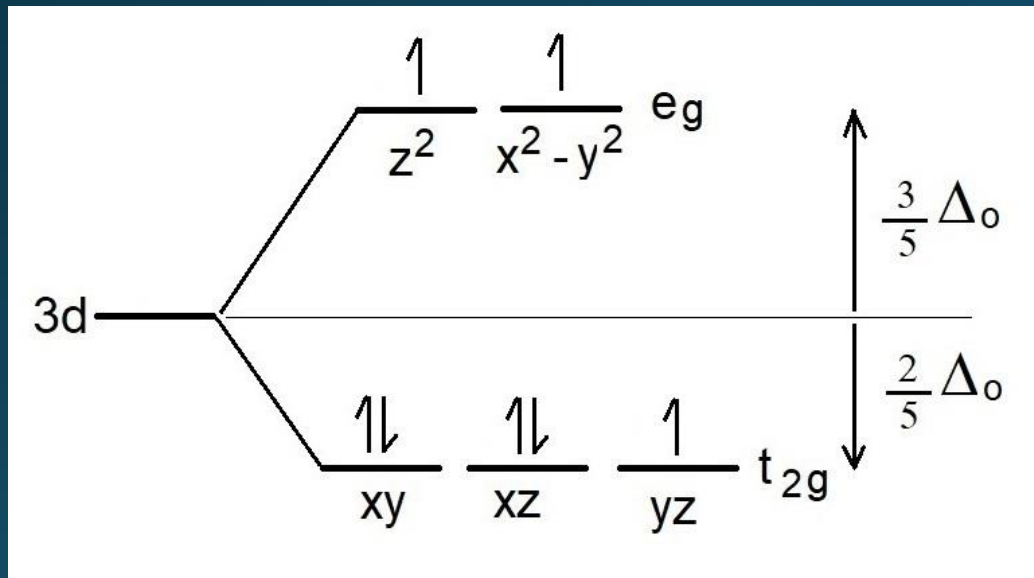
Espectros eletrônicos – Regras de seleção

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

- 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)

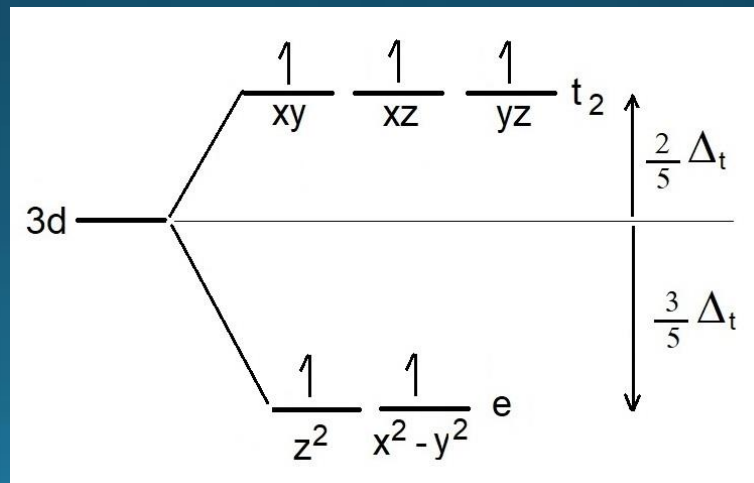
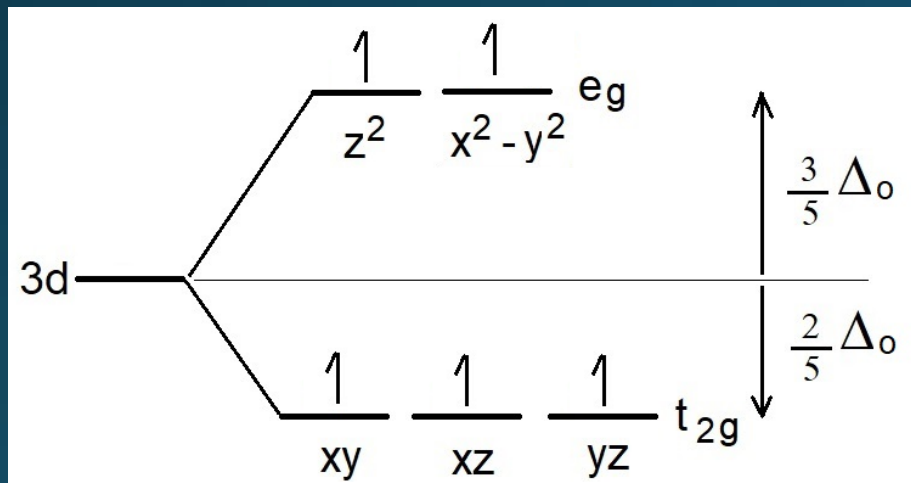
- A comparação dos espectros dos complexos $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2+}$ e $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ mostra que as bandas do complexo tetraédrico são muito mais intensas.
- Explica-se pelo fato da geometria tetraédrica não ter centro de inversão, fazendo com que as transições eletrônicas no $[\text{CoCl}_4]^{2-}$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



Ver espectros $\text{Co}(\text{II}) - d^7$ - campo fraco - spin alto

Espectros UV-vis – Mn²⁺ (d⁵)

- A comparação dos espectros dos complexos [Mn(OH₂)₆]²⁺ e [MnBr₄]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 [MnBr₄]²⁻ não possam ser proibidas pela Regra de Laporte
- Mesmo assim, as bandas do [MnBr₄]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 d⁵).



Ver espectros Mn(II) – d⁵
campo fraco – spin alto

Espectros UV-vis – Mn^{2+} (d^5)

- No caso do complexo $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 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)

FIM