

# Espectroscopia

Aplicação

Compostos de Coordenação

- Por que os complexos são coloridos?



$\text{Fe}^{3+}$

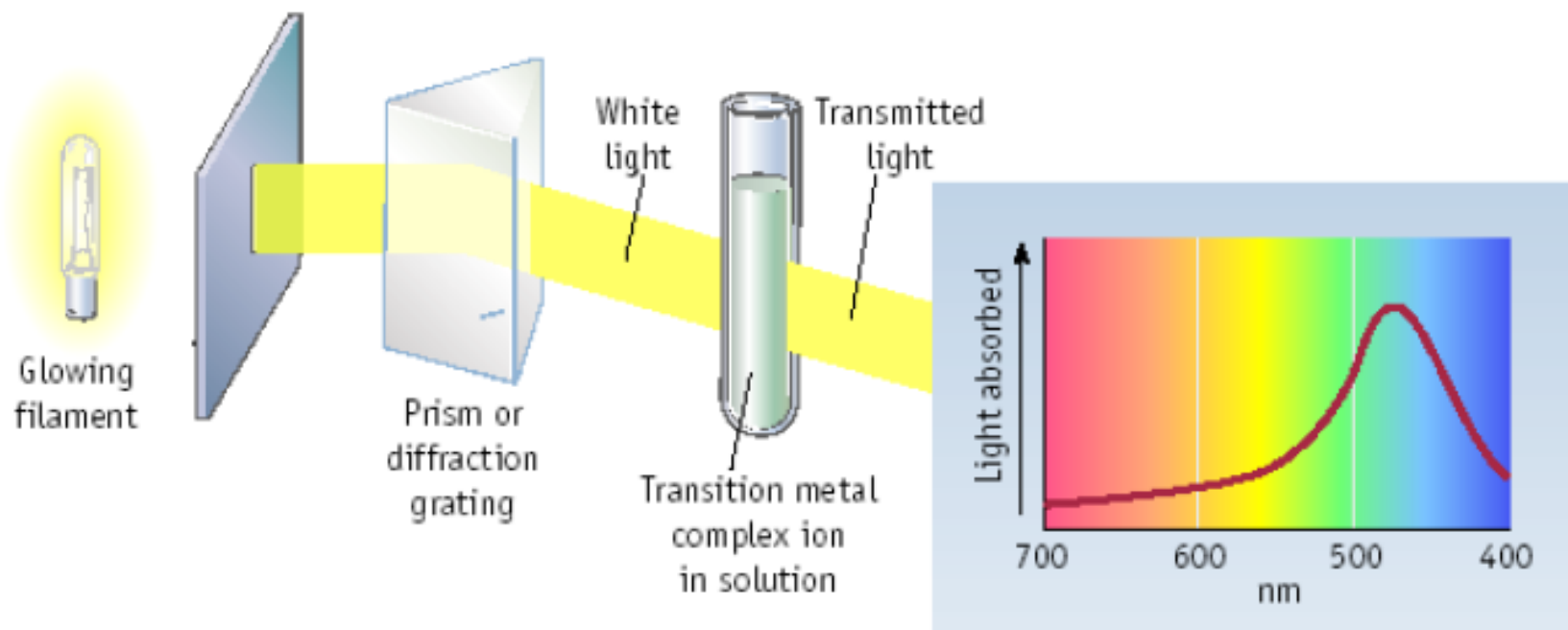
$\text{Co}^{2+}$

$\text{Ni}^{2+}$

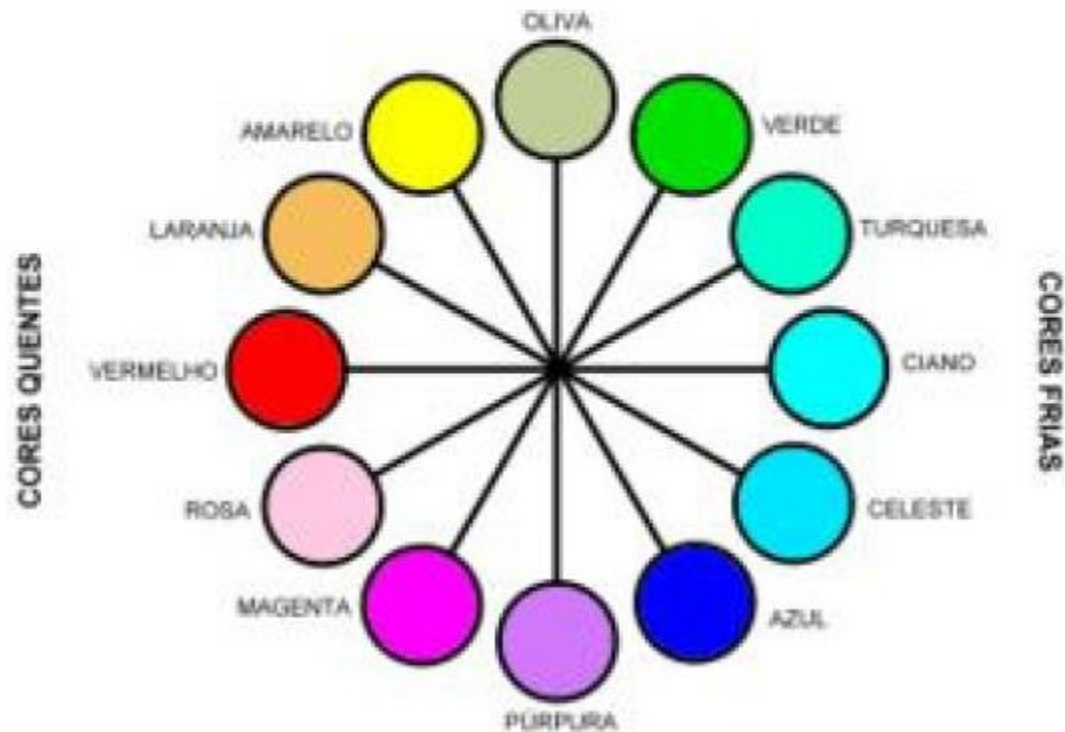
$\text{Cu}^{2+}$

$\text{Zn}^{2+}$

– Note que a cor observada é a luz transmitida



# Cores complementares

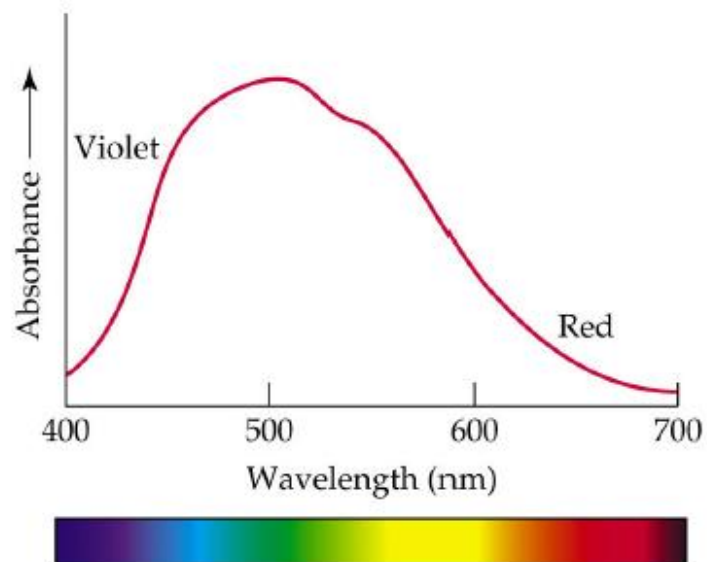


# Absorção: configuração d1

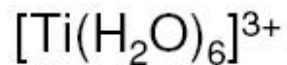
- A cor aparece devido a transições eletrônicas entre os orbitais d



(a)

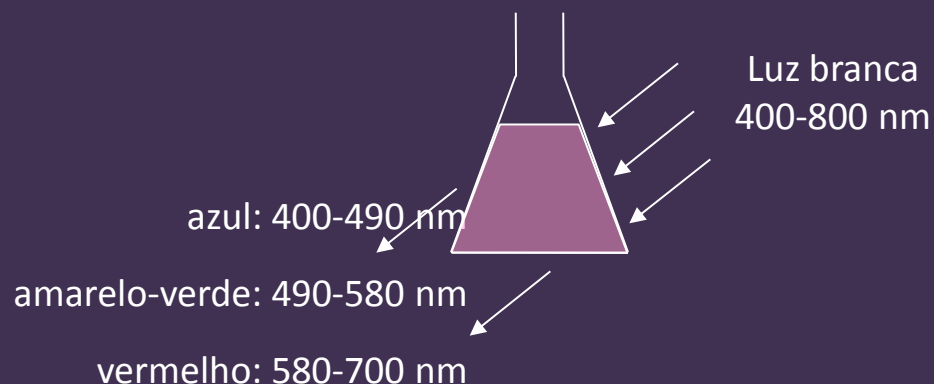
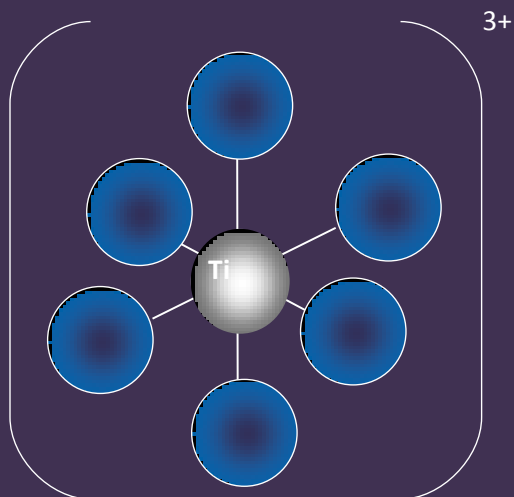


(b)

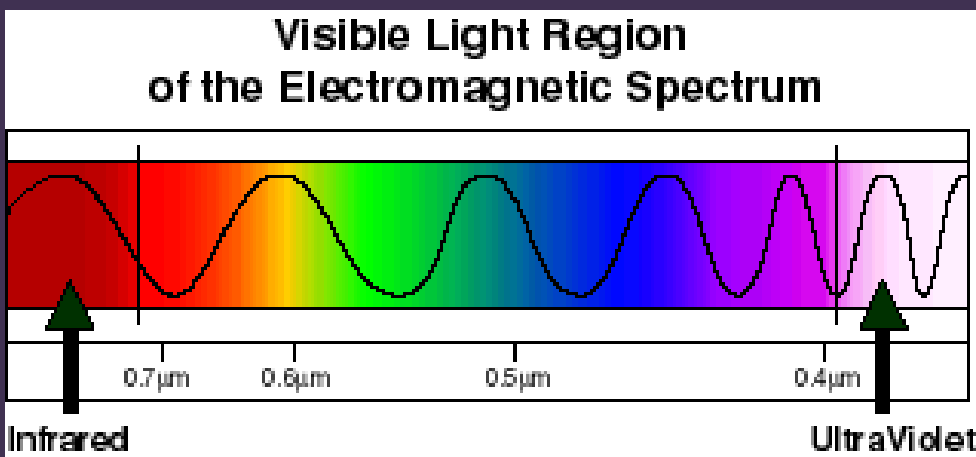
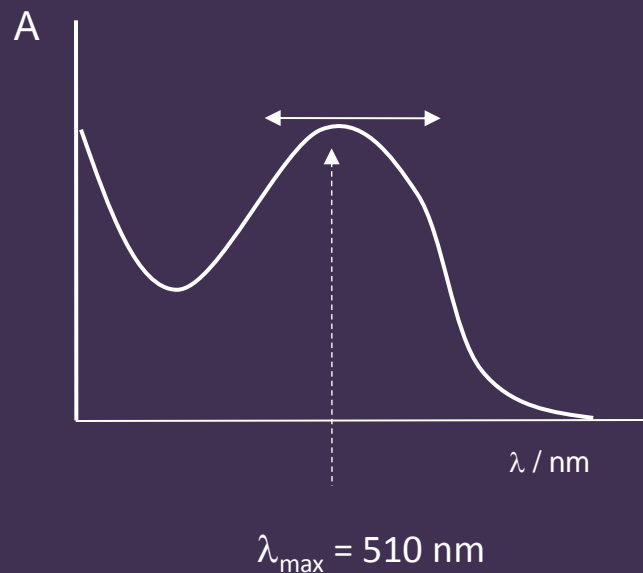


# Absorção da luz

$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  = Íon  $d^1$ , complexo octaédrico

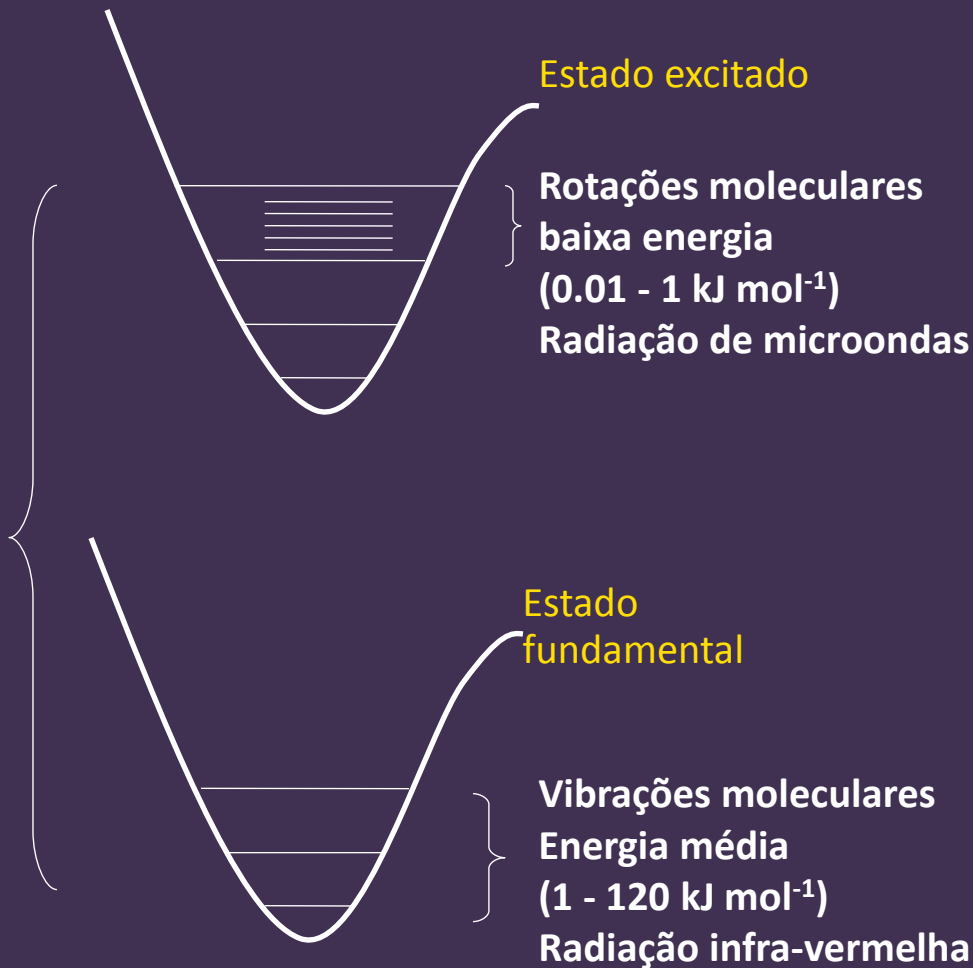


Este complexo é violeta pálido em solução pois absorve o verde



# Energia de transições

Transições eletrônicas  
alta energia  
( $100 - 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )  
Radiação visível e UV



Durante uma transição eletrônica

o complexo absorve energia

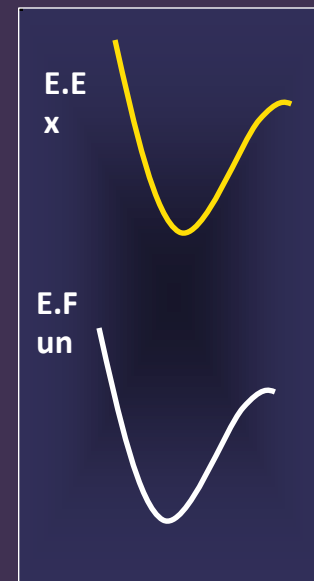
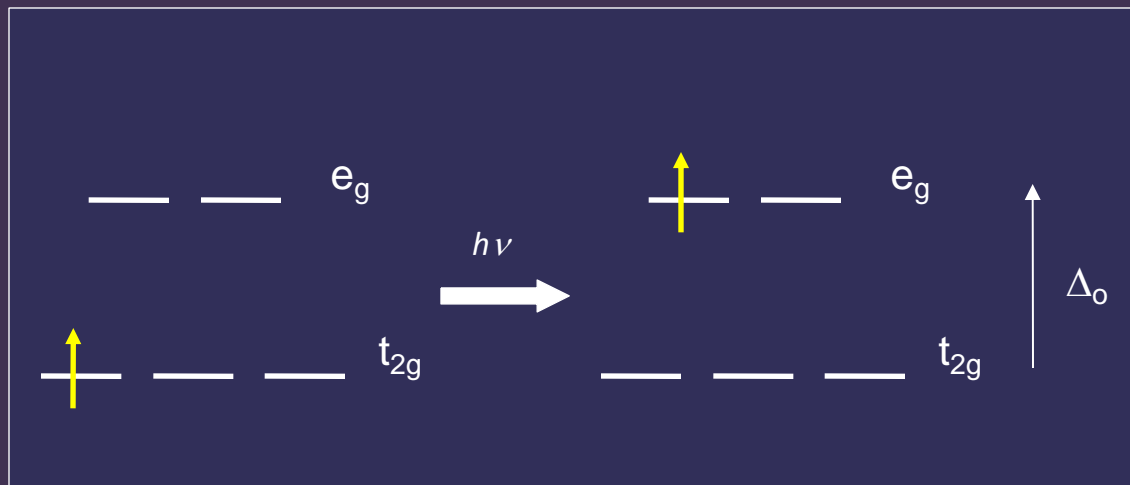
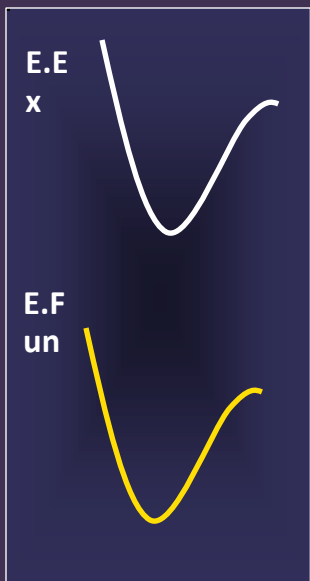
Os elétrons mudam de orbital

O complexo muda de estado de energia

Princípio de Franck-Condon:

Transições eletrônicas são muito mais rápidas que transições vibracionais

A energia absorvida pelo  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  corresponde a  $10Dq$  ou  $\Delta_o$



Complexo no estado eletrônico fundamental (E.Fun.)

Transição d-d

Complexo no estado eletrônico excitado (E.Ex.)



$\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$

$10 Dq$  ou  $\Delta_o$  é  $\therefore 243 \text{ kJ mol}^{-1}$

$20\,300 \text{ cm}^{-1}$

O elétron muda de orbital; o íon muda de estado eletrônico

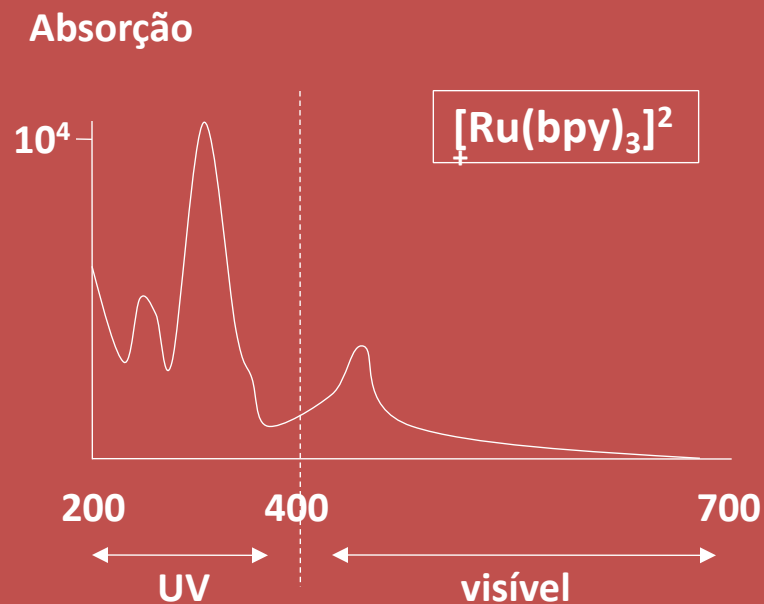


# Intensidade das bandas

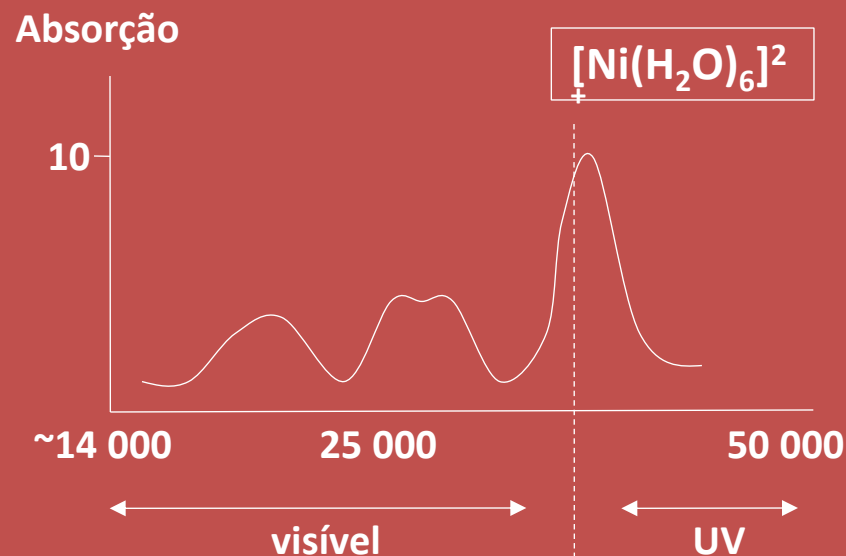
	$\epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	
Proib. Spin e Laporte	$10^{-3} - 1$	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Perm só por spin	$1 - 10$	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Perm só por spin	$10 - 10^2$	[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
Perm só por spin	$10^2 - 10^3$	Complexos hexacoordenados de baixa simetria
Totalmente permitida	$10^2 - 10^3$	Bandas MLCT
Totalmente permitida	$10^2 - 10^4$	Trans. Em complexos acêntricos
Totalmente permitida	$10^3 - 10^6$	Bandas de TC

# O que é espectroscopia eletrônica?

Absorção de radiação que leva a transições dentro da molécula ou complexo



$\lambda / \text{nm}$  (comprimento de onda)



$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$  (frequência)

- UV = Transições de maior energia - entre orbitais do ligante
- visível = Transições de menor energia - entre orbitais-d dos metais de transição  
- entre orbitais do ligante e do metal

Máximos de absorção num espectro Uv-vis têm 3 características importantes

Número (quantos são)

Este depende da configuração do metal central

Posição (em que valor de energia ocorrem)

Isto depende da amplitude do desdobramento dos orbitais d com o campo ligante,  $\Delta_{\text{oct}}$  ou  $\Delta_{\text{tet}}$  ( $10 Dq_{\text{oct}}$ ,  $10 Dq_{\text{tet}}$  e do grau de repulsão inter-eletrônica.)

Intensidade

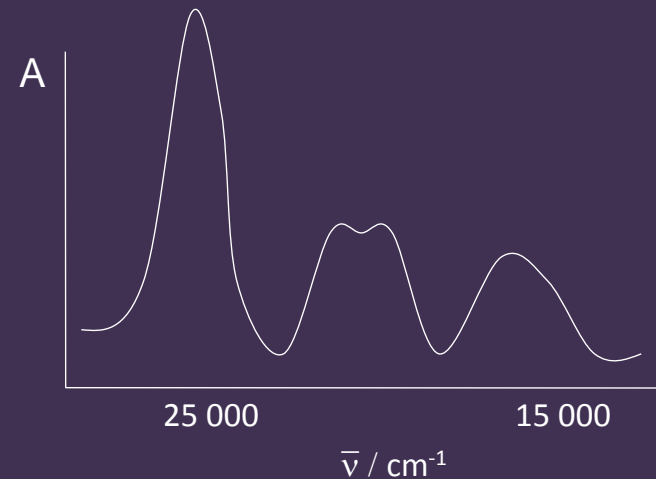
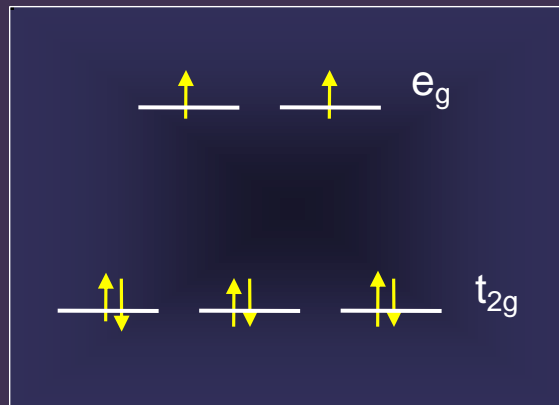
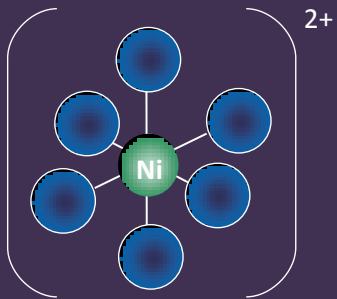
Depende da "permissividade" da transição

# Absorção: configuração d2 a d8

Temos que levar em conta as diferentes configurações de repulsão eletrônica possíveis ( $\mu$ -estados) como ponto de partida!



3 bandas de absorção!!



O parâmetro B também tem que ser levado em conta!

# Efeito do campo ligante nos termos espectroscópicos

## Íon livre

≠ Configurações eletrônicas em orbitais degenerados



repulsão intereletrônica, ≠ energias entre eles



≠ termos espectroscópicos  $^{2S+1}L$   
(acoplamento de Russel-Saunders)

## Íon complexo

Campo ligante



≠ Influência do Campo  
Quebra a degenerescência dos orbitais d

# Estados fundamentais de íons livres

$d^3$

-2	-1	0	1	2
		↑	↑	↑

$M_L = -3...3$   
 $M_S = 3/2$

$L = 3$   
 $2S+1 = 4$

termo F

}  $4F$

$d^4$

-2	-1	0	1	2
	↑	↑	↑	↑

$M_L = -2...2$   
 $M_S = 4/2$

$L = 2$   
 $2S+1 = 5$

termo D

}  $5D$

$d^5$

-2	-1	0	1	2
↑	↑	↑	↑	↑

$M_L = 0$   
 $M_S = 5/2$

$L = 0$   
 $2S+1 = 6$

termo S

}  $6S$

$d^6$

-2	-1	0	1	2
↑	↑	↑	↑	↑↓

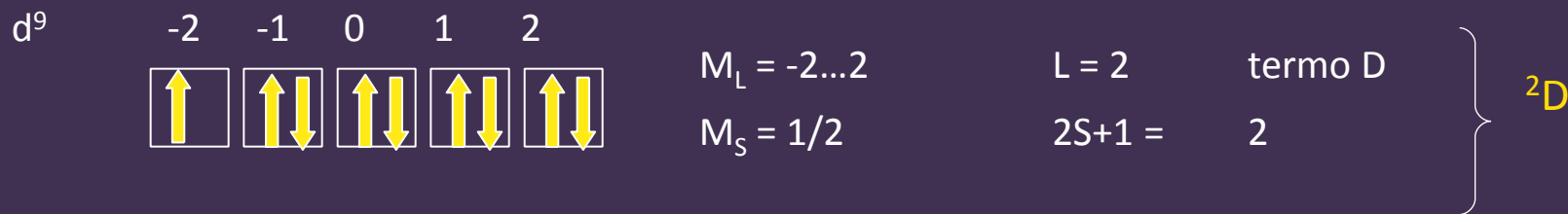
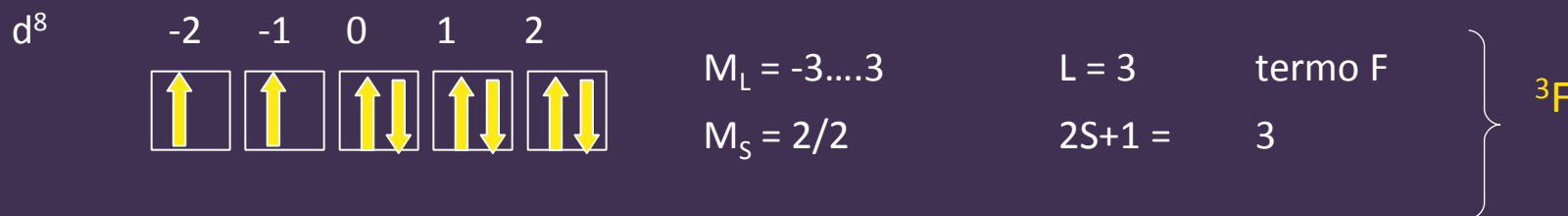
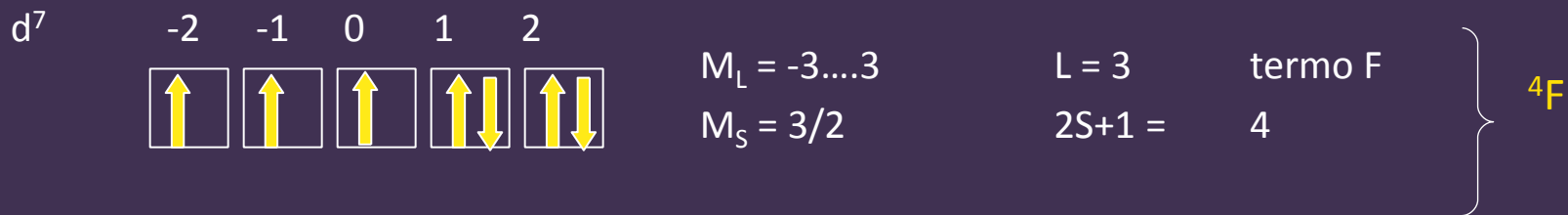
$M_L = -2...2$   
 $M_S = 2$

$L = 2$   
 $2S+1 = 5$

termo D

}  $5D$

# Termos de Estados fundamentais



# Termos do estado fundamental para qualquer configuração d

## Termos do Estado Fundamental

configuração	exemplo	$m_l$					$M_L$	S	Termo Fund.
		2	1	0	-1	-2			
$d^1$	Ti(III)	↑					2	1/2	$^2D$
$d^2$	V(III)	↑	↑				3	1	$^3F$
$d^3$	Cr(III)	↑	↑	↑			3	3/2	$^4F$
$d^4$	Cr(II)	↑	↑	↑	↑		2	2	$^5D$
$d^5$	Mn(II)	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	$^6S$
$d^6$	Fe(II)	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	$^5D$
$d^7$	Co(II)	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	$^4F$
$d^8$	Ni(II)	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	$^3F$
$d^9$	Cu(II)	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	$^2D$

$$d^n = d^{10-n}$$

Estado fundamental		
$d^1$	$d^9$	$^2D$
$d^2$	$d^8$	$^3F$
$d^3$	$d^7$	$^4F$
$d^4$	$d^6$	$^5D$
$d^5$		$^6S$

transições d-d em complexos de spin alto



# Termos de Russel-Saunders

Configuração	Termos
$d^1, d^9$	$2D$
$d^2, d^8$	$3F, 3P, 1G, 1D, 1S$
$d^3, d^7$	$4F, 4P, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P$
$d^4, d^6$	$5D, 3H, 3G, 3F, 3D, 3P, 1I, 1G, 1F, 1D, 1S$
$d^5$	$6S, 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P, 2S$

# Tabelas de correlação

Símbolos maiúsculos ≠ simetrias (minúsculas)

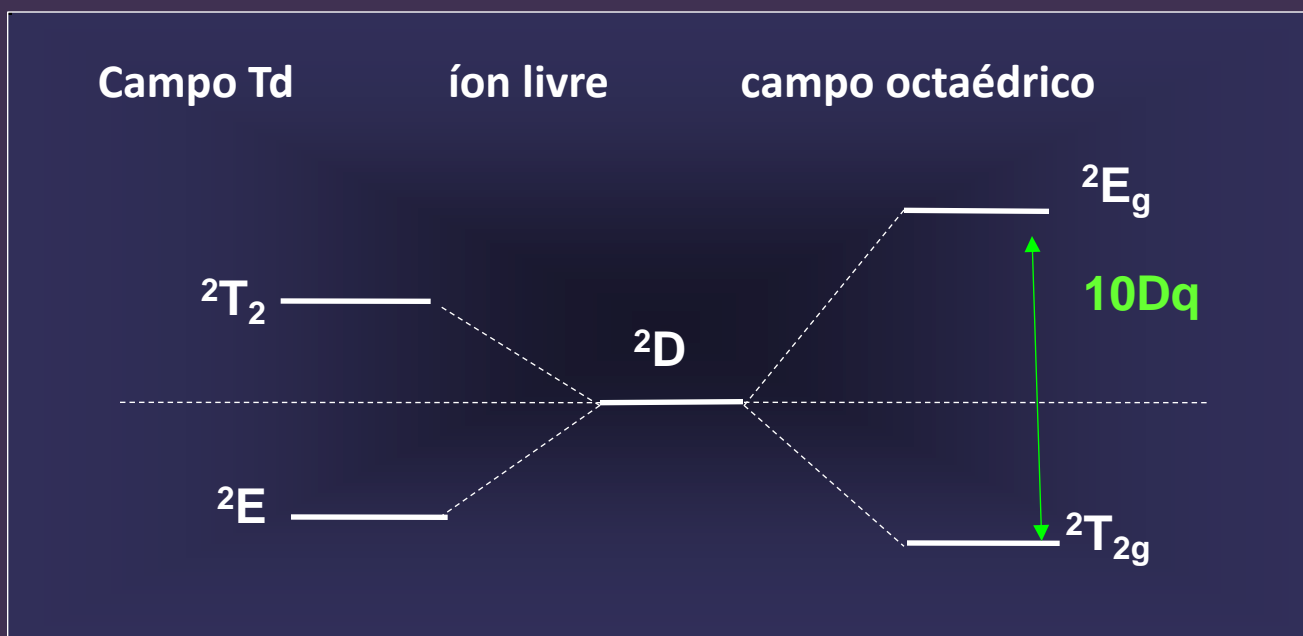
Termo atômico	Número de estados	Termos espec. moleculares em sim. Oh
S	1	$A_{1g}$
P	3	$T_{1g}$
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

# Exemplos

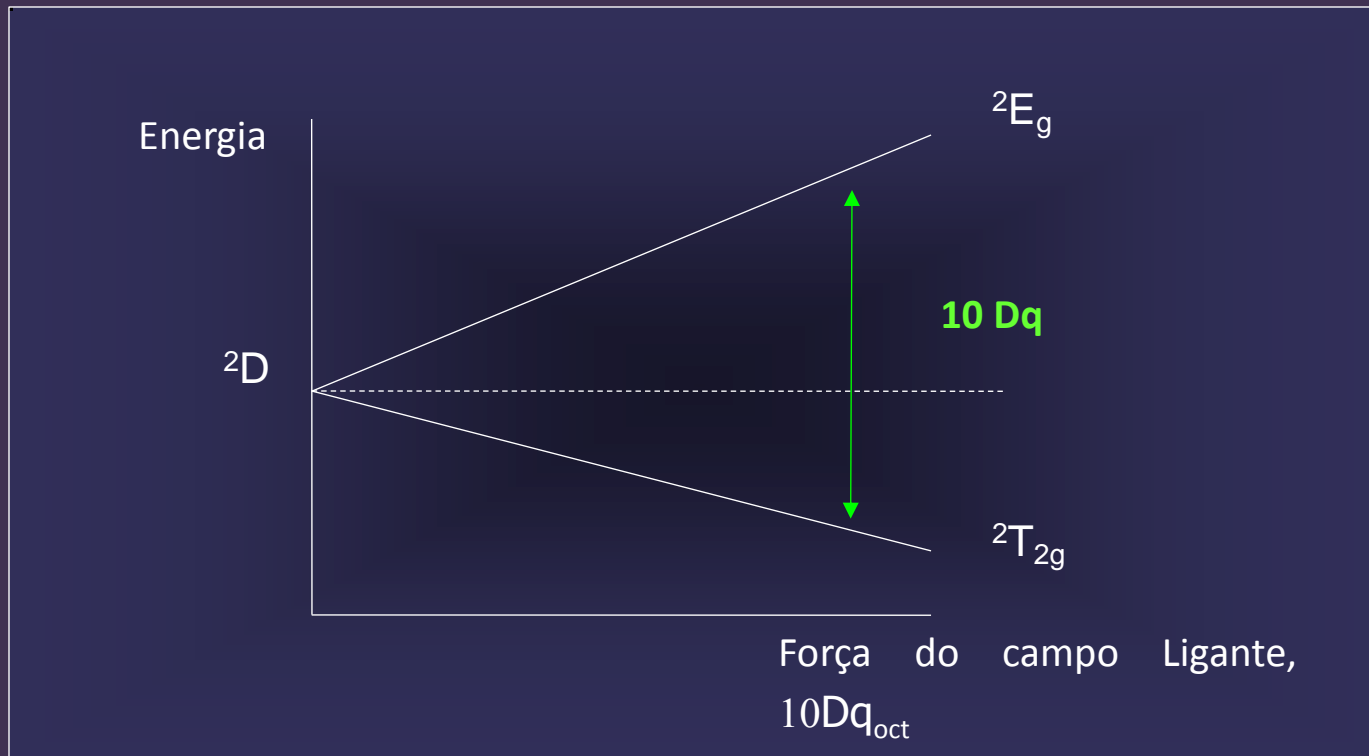
Ex: um elétron  $d^1$  corresponde a um termo fundamental  $^2D$  em um íon livre. Num campo octaédrico ele poderia corresponder a uma das duas possibilidades;



# Efeito do campo ligante no termo espectroscópico do íon livre em um complexo $d^1$

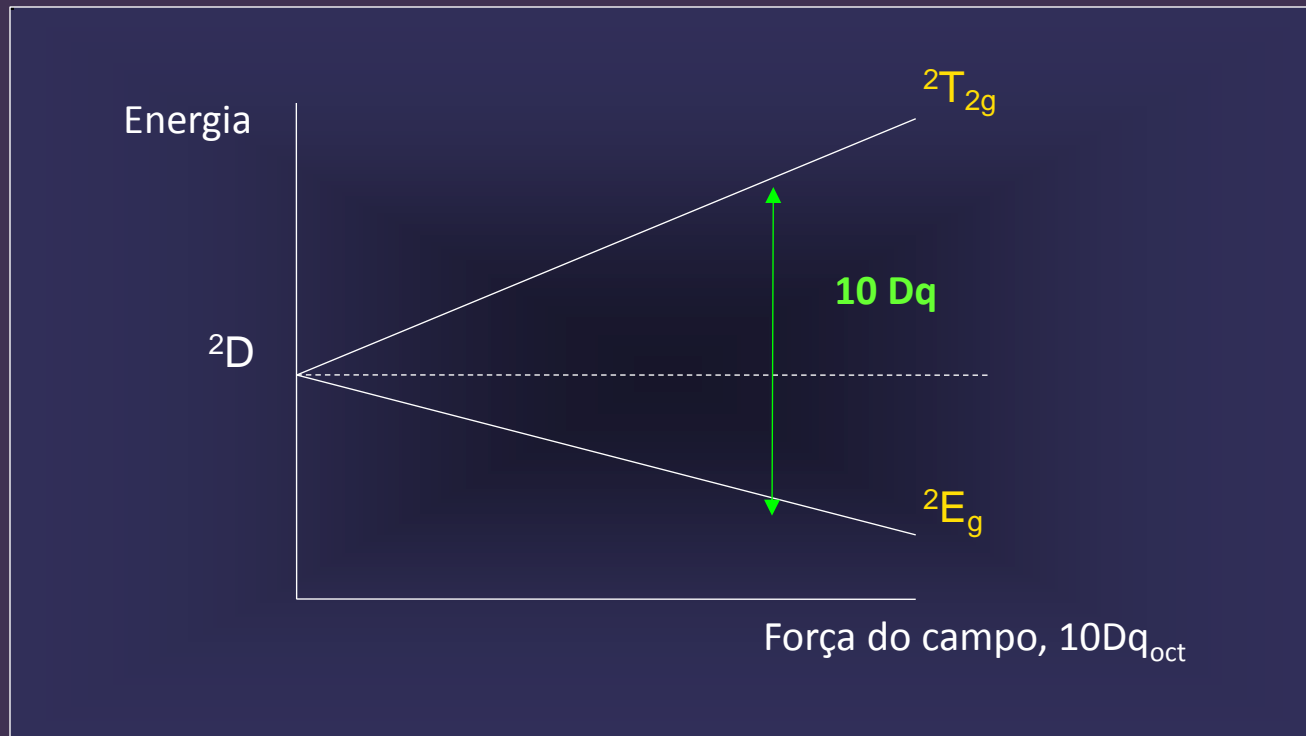


# Diagrama de níveis de energia para íons $d^1$ em um campo $O_h$



Para íons  $d^6$  em campo  $O_h$ , o desdobramento é o mesmo, mas a multiplicidade de estados é 5, :  ${}^5E_g$  e  ${}^5T_{2g}$

## Complexo $d^9$ Oh

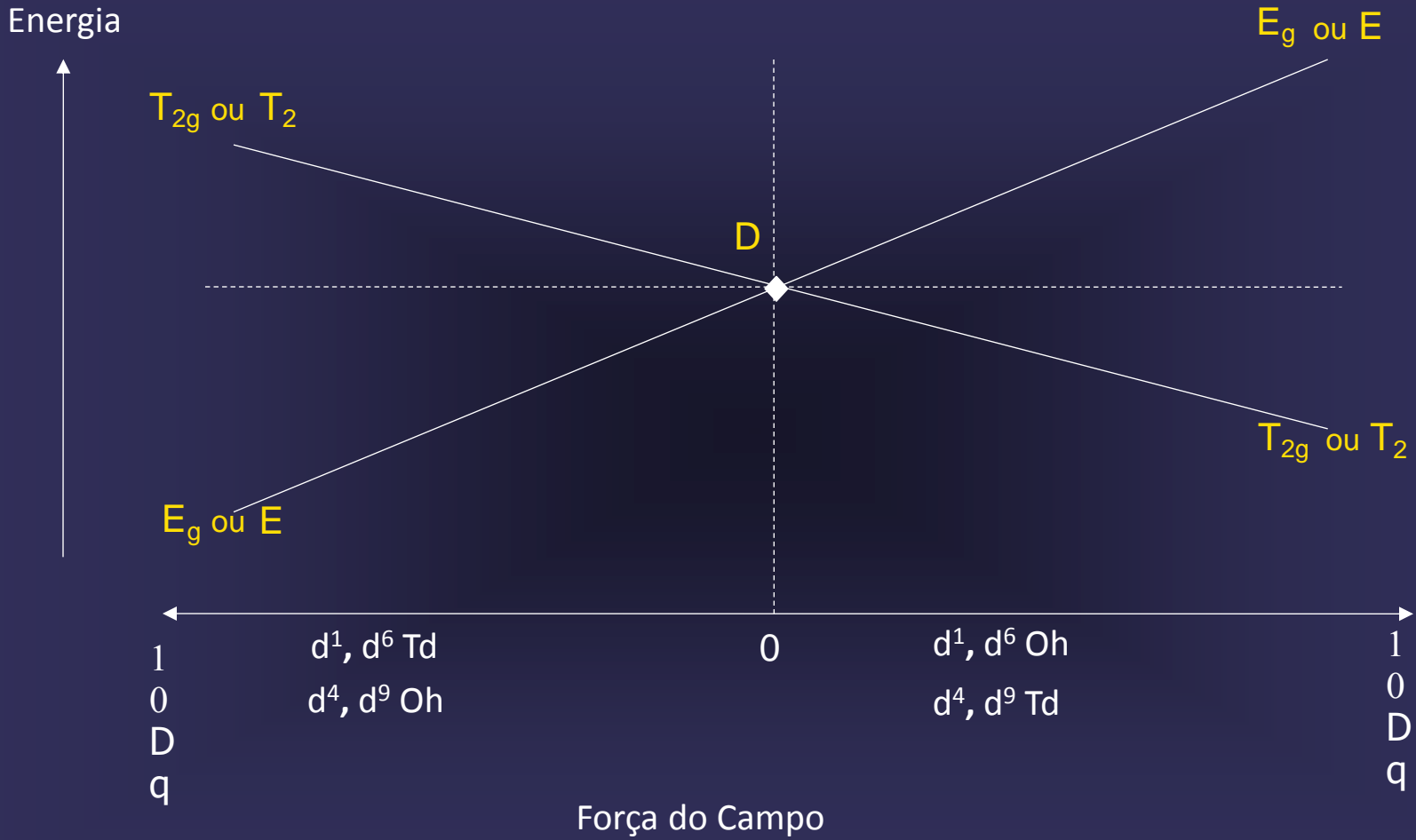


Para um complexo  $d^9$ , os mesmos níveis estão presentes que num complexos  $d^1$  mas na ordem inversa.

$$d^4 \cong d^9$$

$$d^1 \equiv d^6 \qquad d^4 \equiv d^9$$

Diagrama de Orgel para  $d^1, d^4, d^6, d^9$

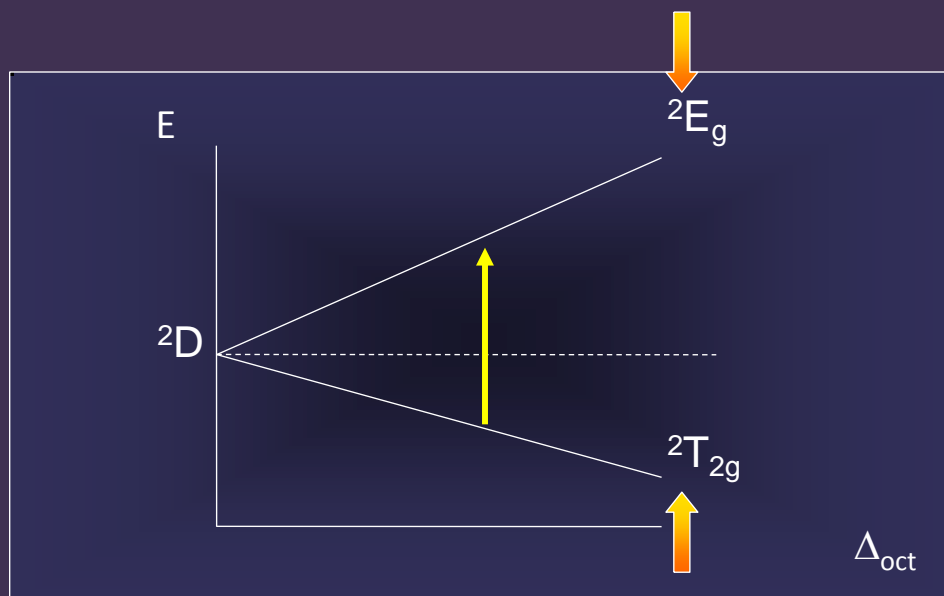
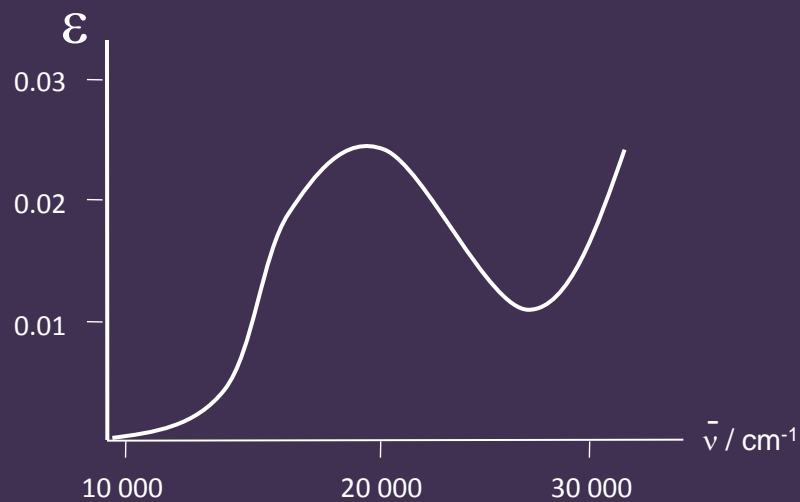


$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,  $d^1$ , campo  $O_h$

Permitida por spin

Proibida por Laporte

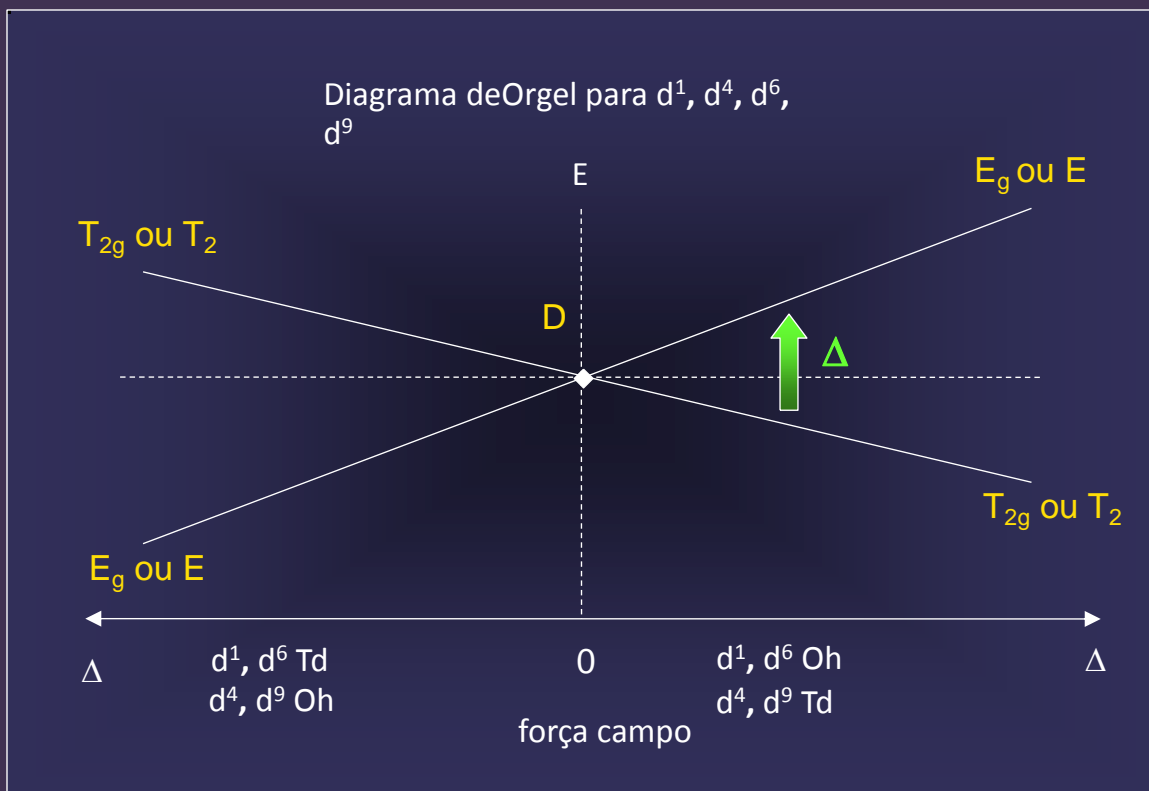
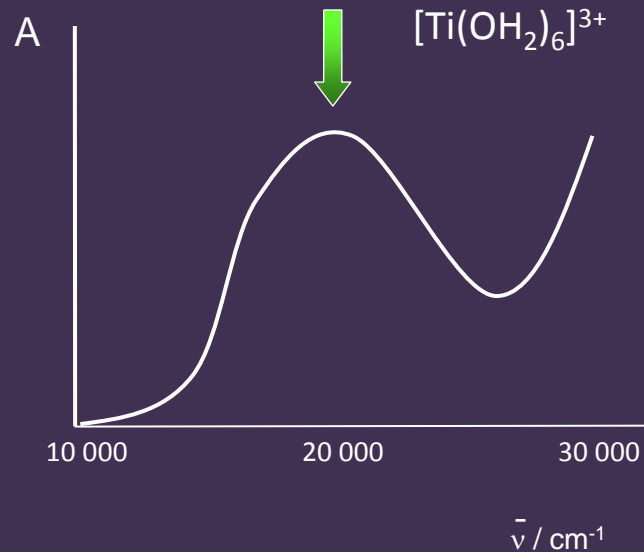
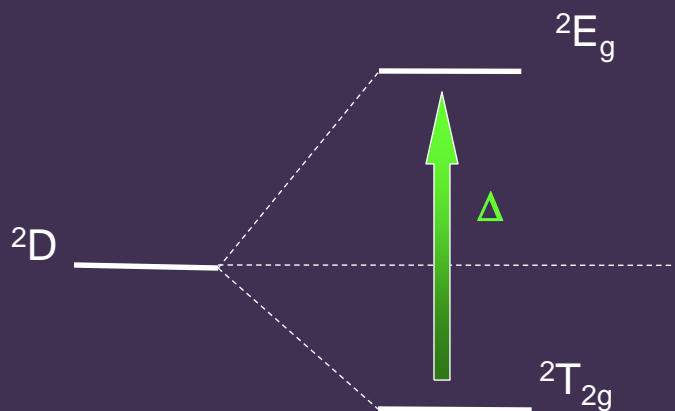
Tranção entre orbitais d





$d^1 \text{ oct}$

${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

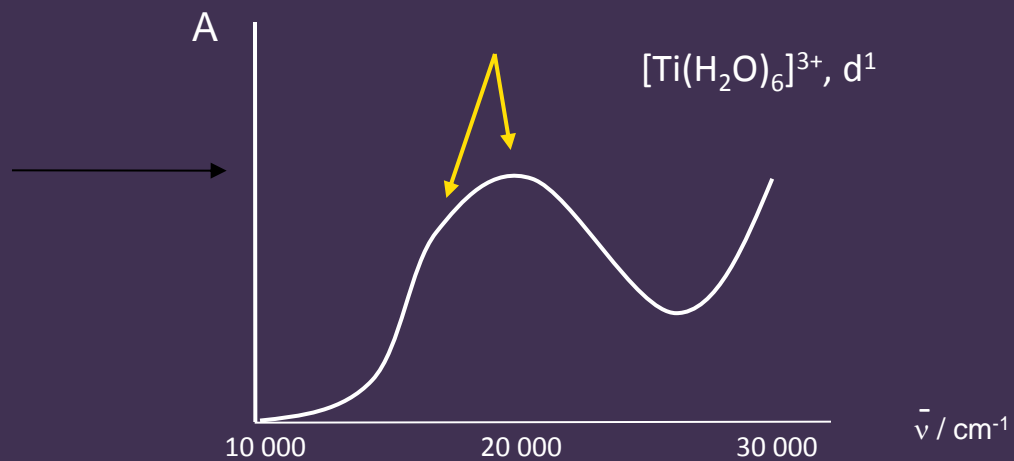
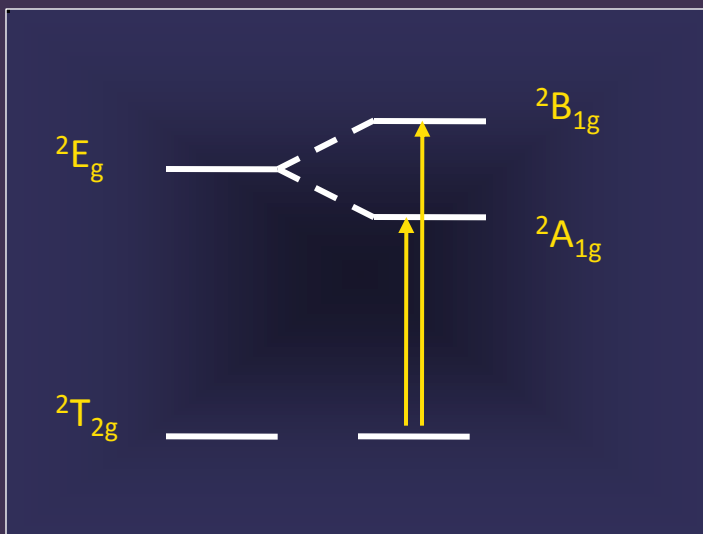


# Efeito Jahn-Teller nos espectros

Estado fundamental degenerado: **T** ou **E**

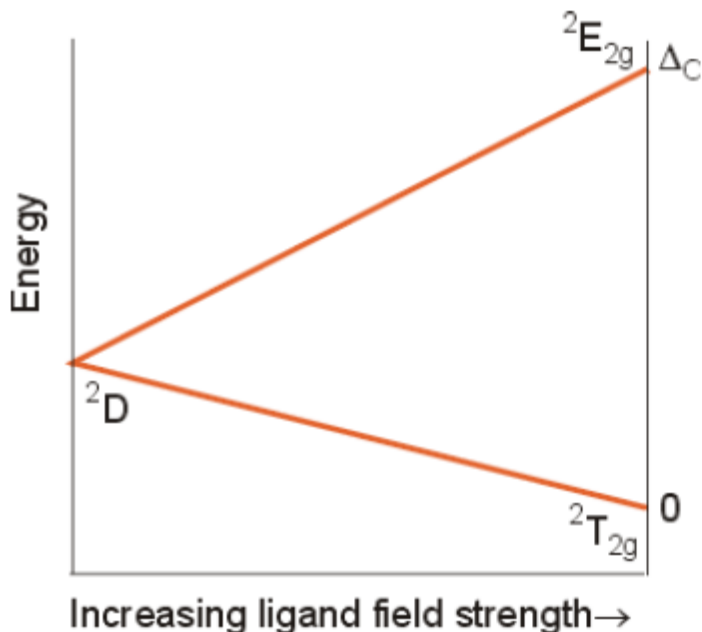
Estados fundamentais não degenerados: **A**

$d^3$	$4A_{2g}$
$d^5$ (Spin Alto)	$6A_{1g}$
$d^6$ (Spin Baixo)	$1A_{1g}$
$d^8$	$3A_{2g}$

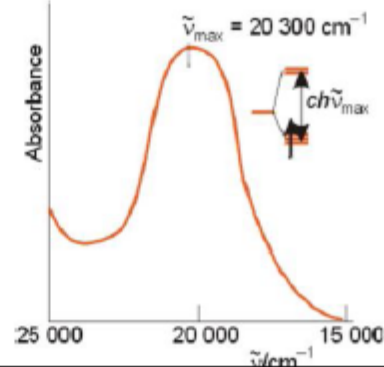


## Espectros Eletrônicos dos complexos $d^1$ e $d^9$

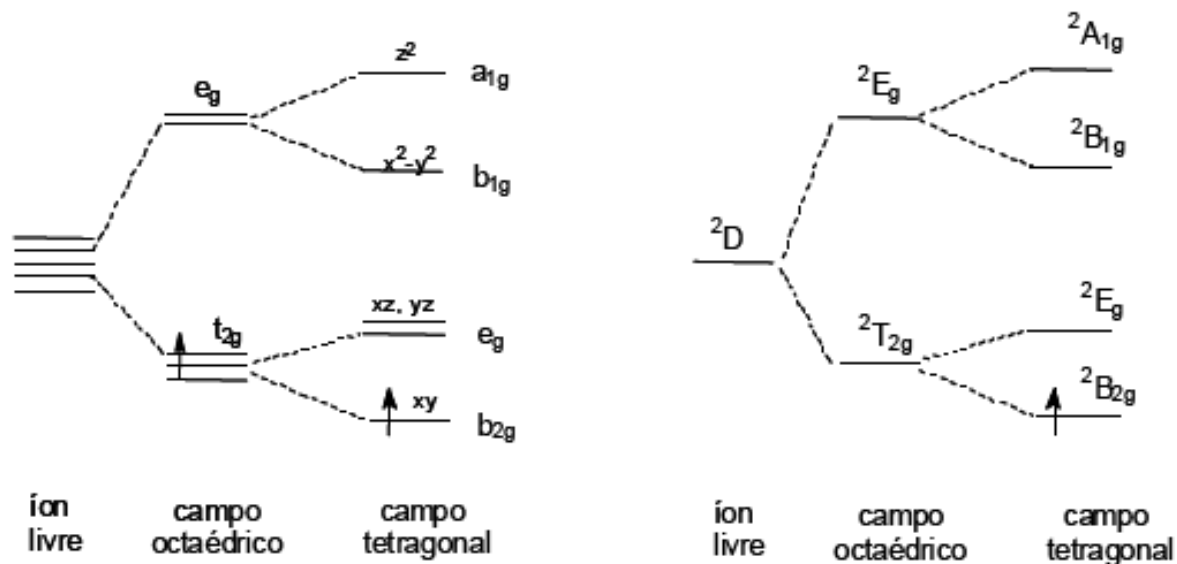
- O termo do estado fundamental para  $d^1$  é  ${}^2D$ .  
No campo Oh, esse termo se desdobra em  $E_{2g}$  e  $T_{2g}$ .  
A separação depende da força do campo ligante:



- Quantas bandas são esperadas para um complexo  $d^1$  como o  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ?



# Efeito Jahn-Teller

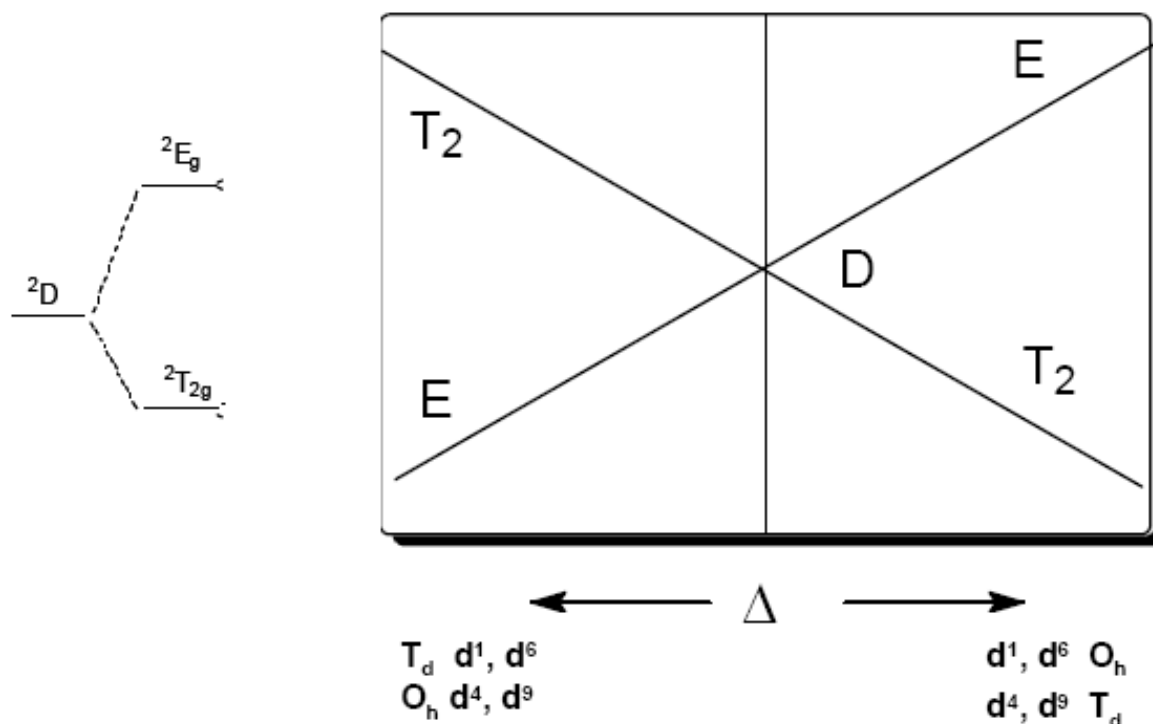


complexo	$^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g}$	$^2B_{2g} \rightarrow ^2A_{1g}$
[TiCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]	13 500	14 700
[TiCl <sub>3</sub> (bipy) <sub>3</sub> ]	13 500	15 750
[TiCl <sub>3</sub> (MeCN) <sub>3</sub> ]	14 700	17 100
[VCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> ]	13 600	18 100
[VCl <sub>4</sub> (benzofenona) <sub>2</sub> ]	14 300	20 400
[VCl <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ]	17 400	21 300

## Formalismo do Buraco

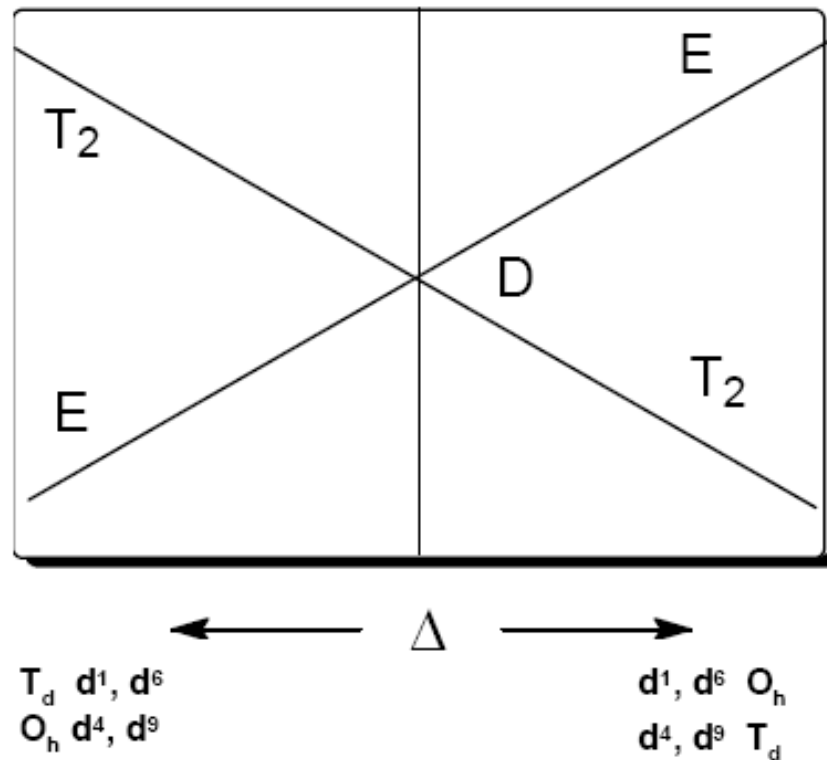
- O termo do estado fundamental para  $d^9$  também é  ${}^2D$ . Como o elétron desemparelhado está em um orbital  $e_g$  no caso  $O_h$ , o termo fundamental é  ${}^2E_g$ .

Transições:  ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$



## Diagrama de Correlação

- Para o campo tetraédrico, o desdobramento é invertido e a transição tem menor energia:



1) desdobramento O<sub>h</sub> d<sup>n</sup> é igual a desdobramento T<sub>d</sub> d<sup>10-n</sup>

2) desdobramento O<sub>h</sub> d<sup>n</sup> é inverso ao O<sub>h</sub> d<sup>10-n</sup>

# Exemplos

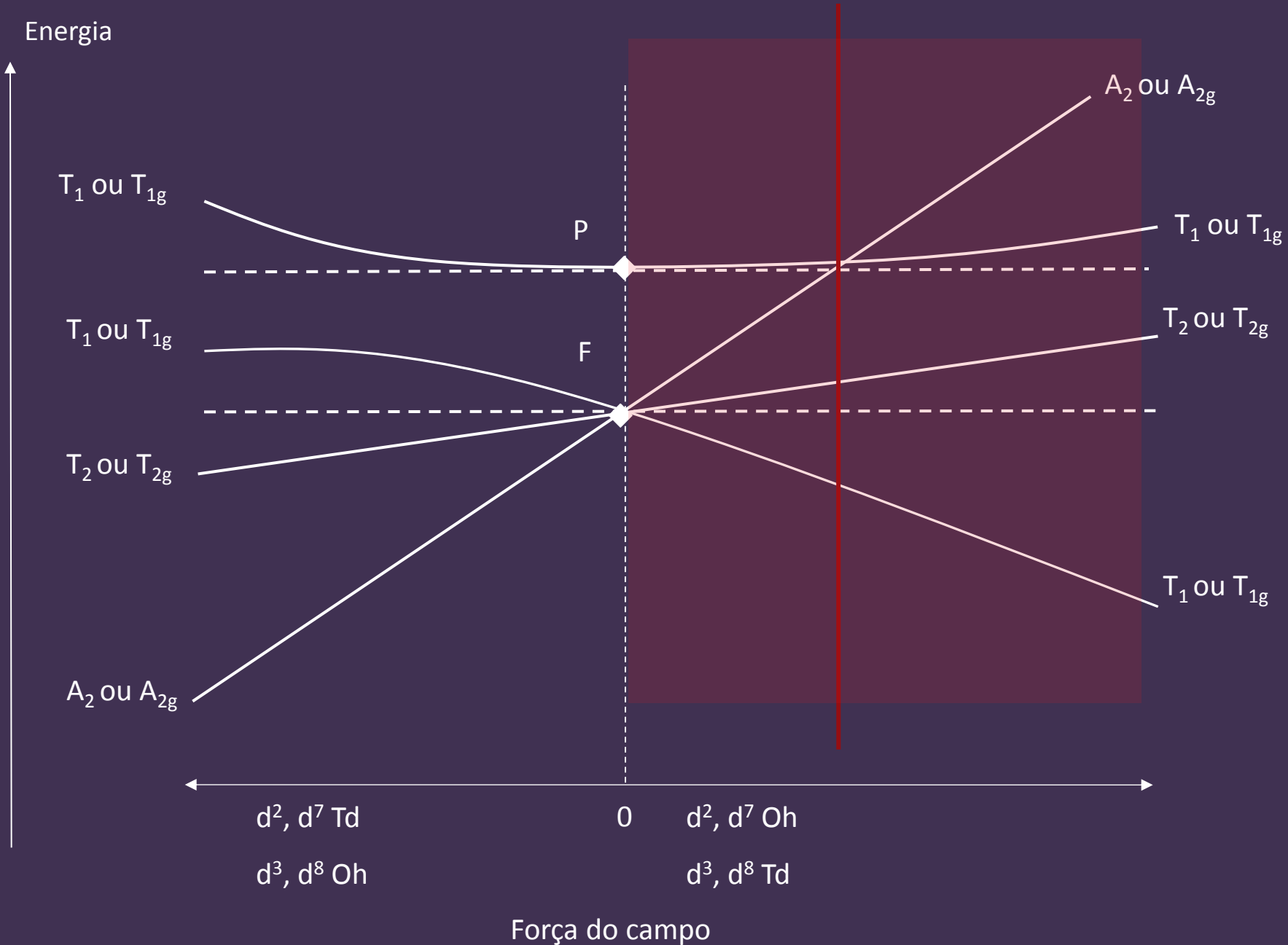
Ex:  $d^2$

2 termos  ${}^3P$  e  ${}^3F$

Fundamental é  ${}^3F$

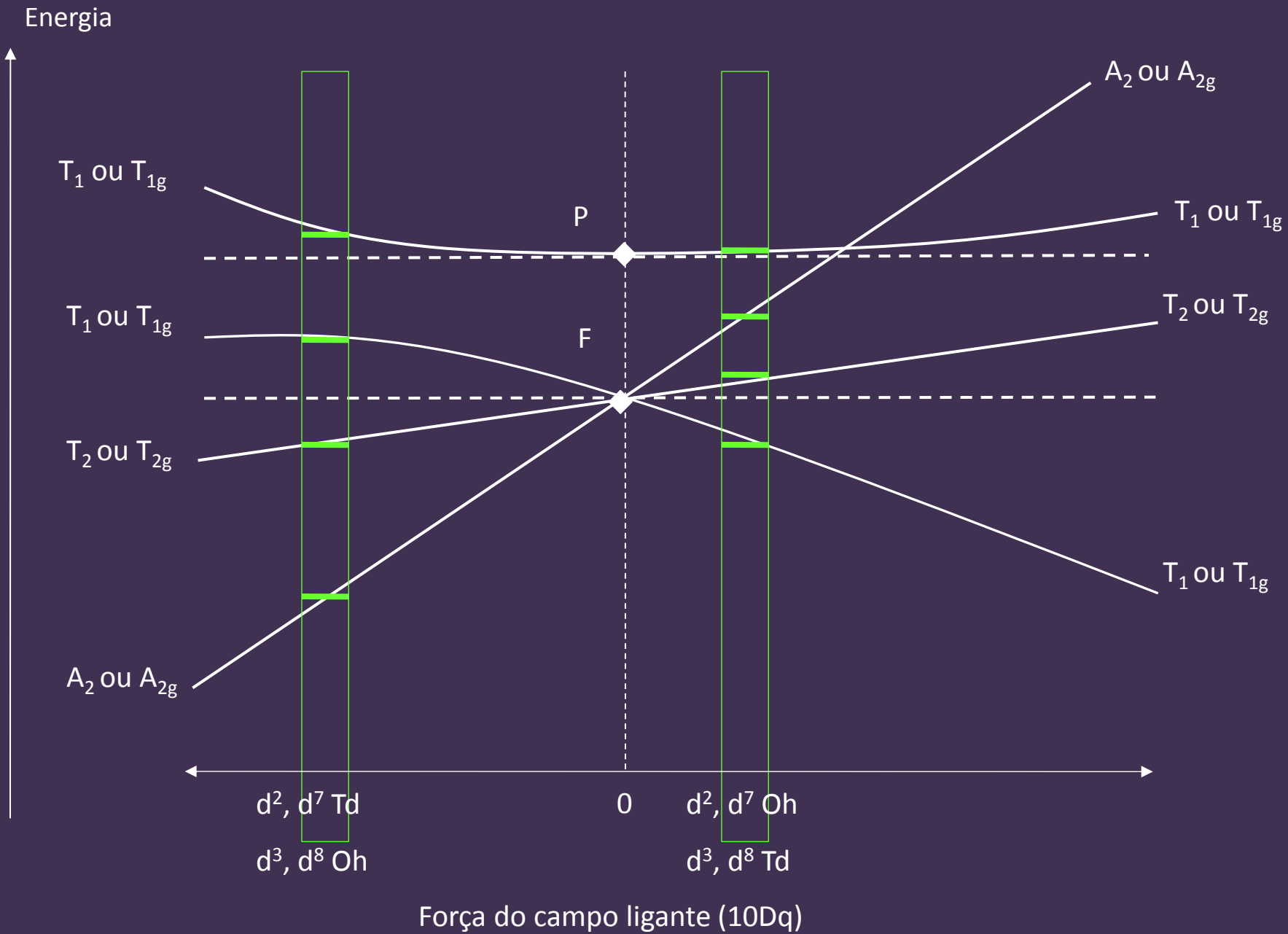
Medindo as energias relats.  $E({}^3F)=0$  e  $E({}^3P) = 15B$

Diagrama de Orgel para íons  $d^2, d^3, d^7, d^8$





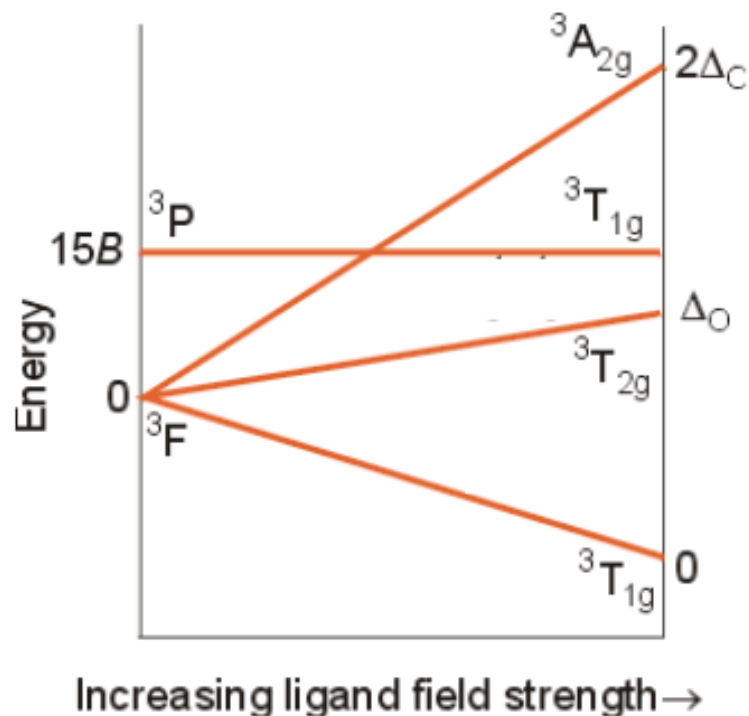
# Diagrama de Orgel para íons $d^2, d^3, d^7, d^8$



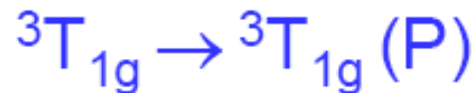
# Espectros Eletrônicos de complexos $d^2$ e $d^8$

- Os termos do íon livre são:

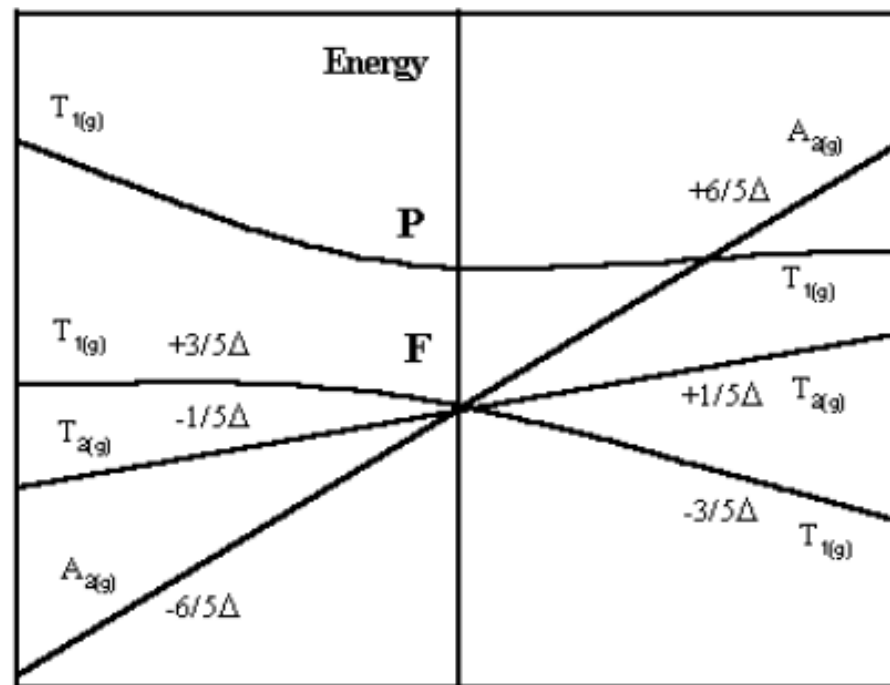
$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$  (+ complicado)



*Quais as transições esperadas?*

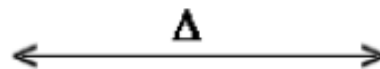


- Para a configuração  $d^8$  (Oh) os termos são invertidos em relação ao  $d^2$  (Oh), ou seja,  ${}^3A_{2g}$  é o termo fundamental:



**The splitting of free-ion F and P terms in octahedral and tetrahedral fields**

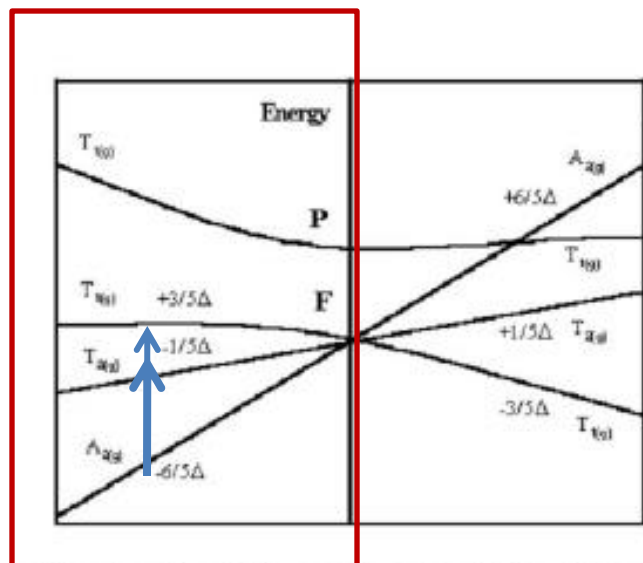
$d^2, d^7$  tet  
 $d^3, d^8$  oct



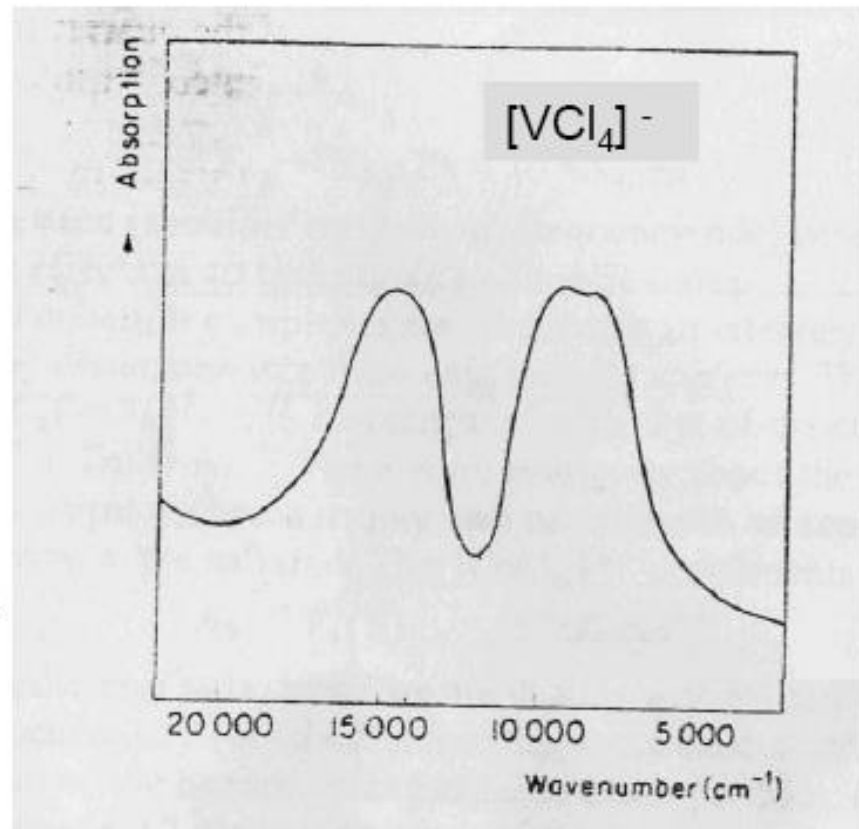
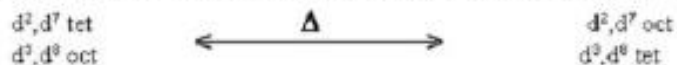
$d^2, d^7$  oct  
 $d^3, d^8$  tet

Para  $d^2$  em campo tetraédrico, o desdobramento é invertido em relação ao  $d^2$  octaédrico.

Quais transições são esperadas para o  $VCl_4^- (d^2)$  ?

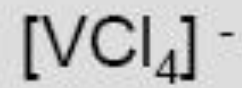


The splitting of free-ion F and P terms in octahedral and tetrahedral fields

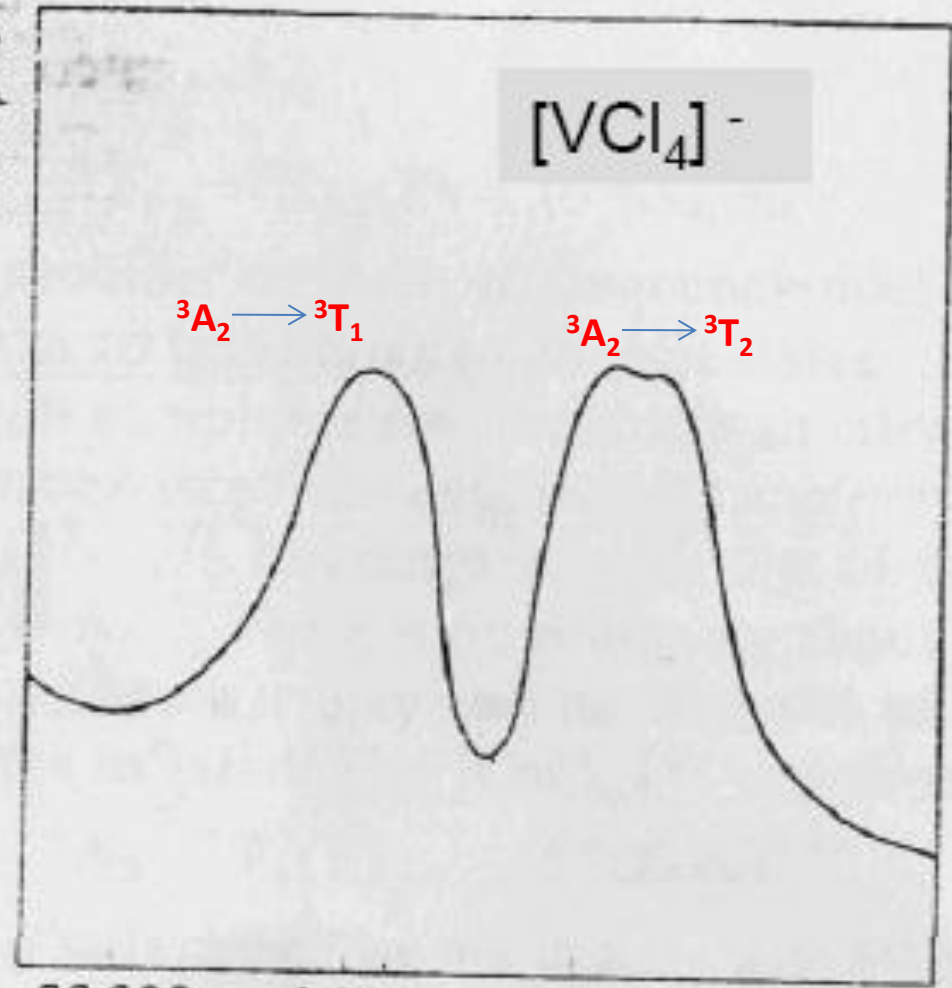


	$\nu_1/$ $cm^{-1}$	$\nu_2/$ $cm^{-1}$	$\nu_3/$ $cm^{-1}$
$VCl_4^- (d^2)$	---	8900	15.000
	--		

Absorption

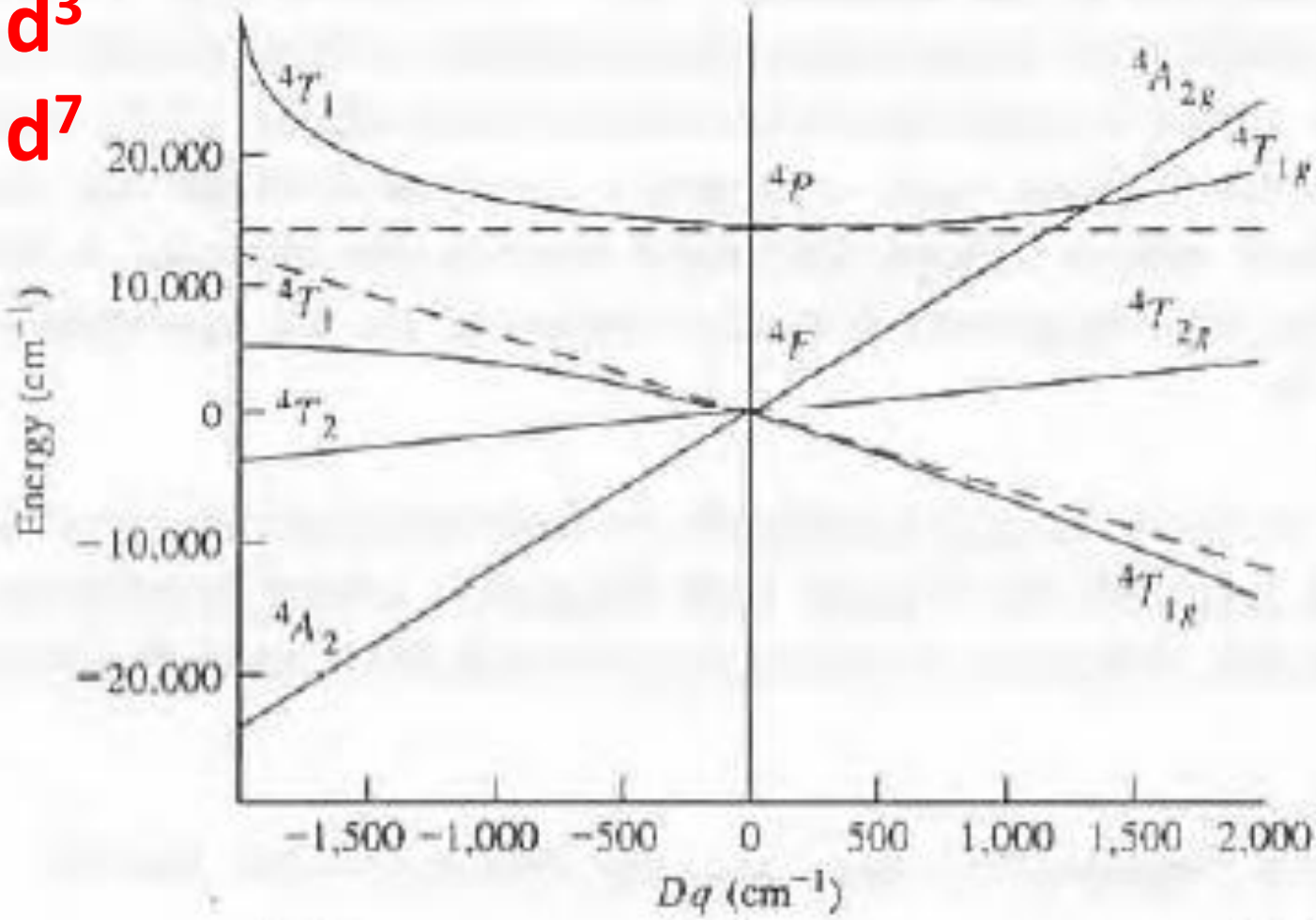


20 000 15 000 10 000 5 000  
Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )

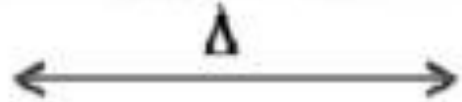


$d^3$

$d^7$



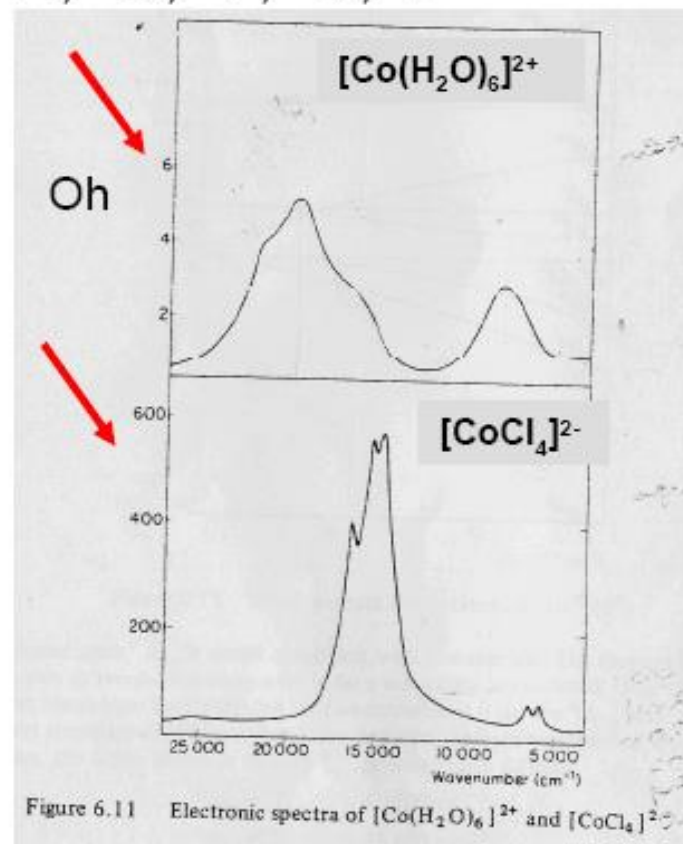
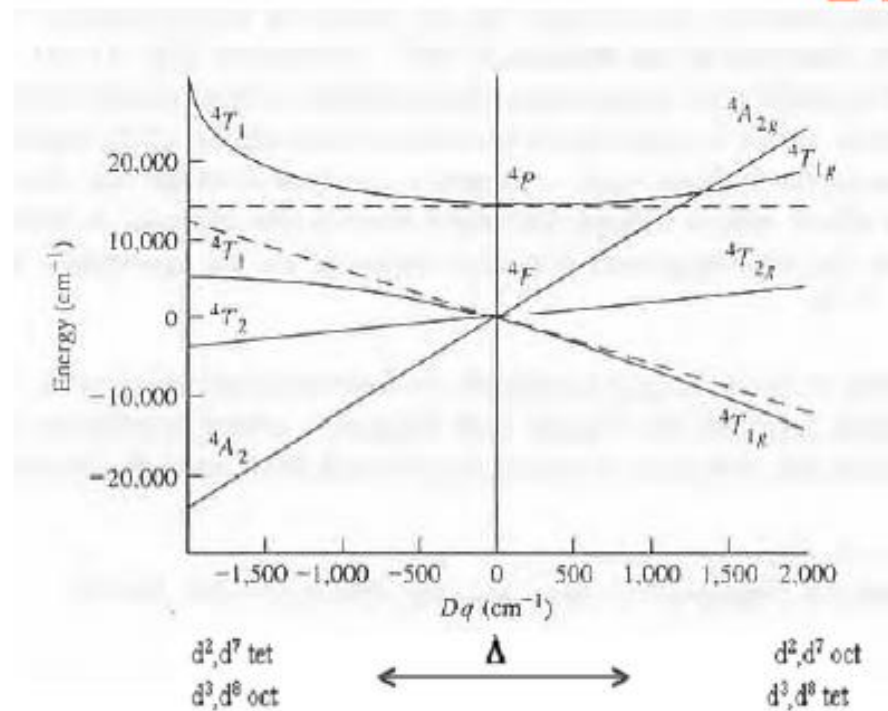
$d^2, d^7$  tet  
 $d^3, d^8$  oct



$d^2, d^7$  oct  
 $d^3, d^8$  tet

# Espectros Eletrônicos de complexos $d^3$ e $d^7$

Os termos do íon livre são:  $4F, 4P, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P$



✓  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ( $d^7$ ) (Oh)

Bandas em 8000, 16.000, 19.400 e 21.000  $\text{cm}^{-1}$ .

✓  $\text{CoCl}_4^{2-}$  ( $d^7$ ) (Td) as transições são mais intensas por que?

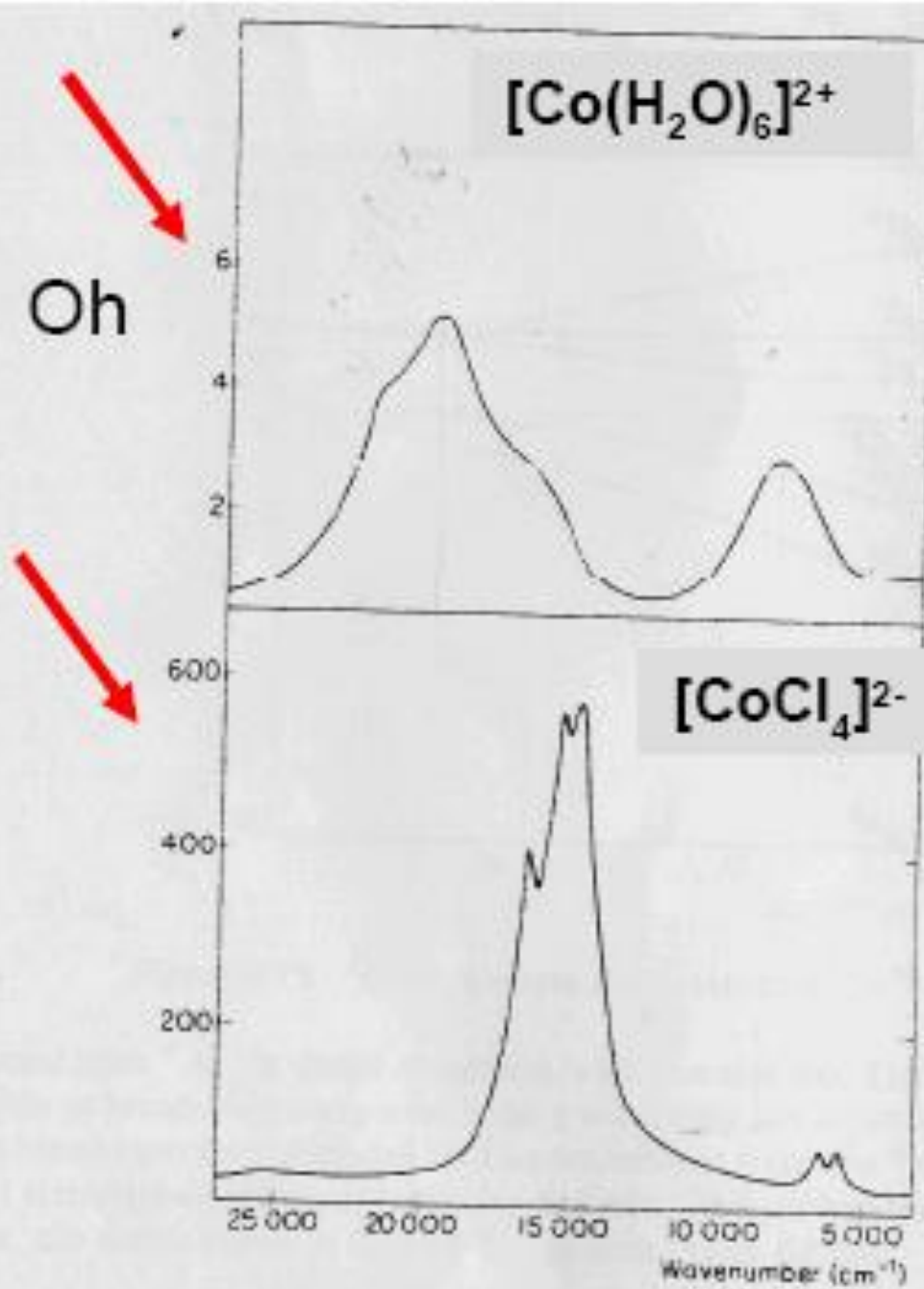


Figure 6.11 Electronic spectra of  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

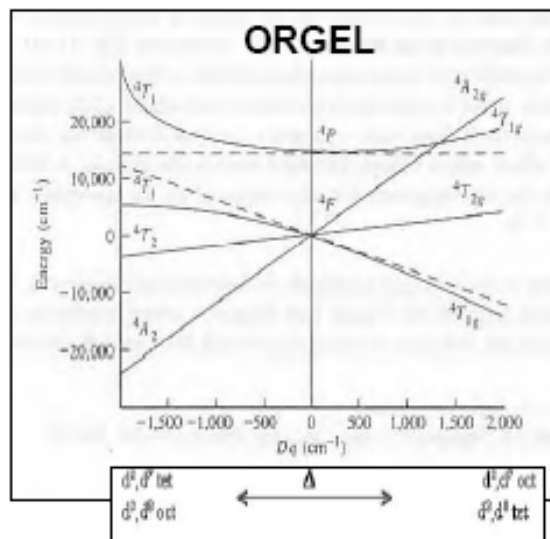
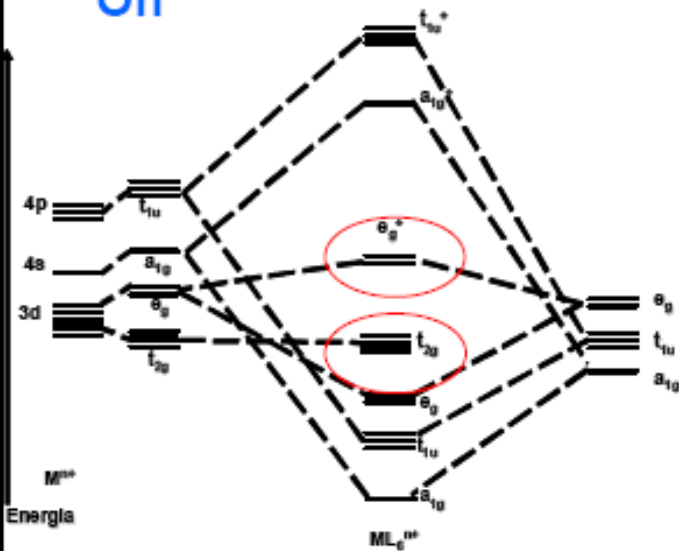


# Comparação de Intensidades das Transições d-d

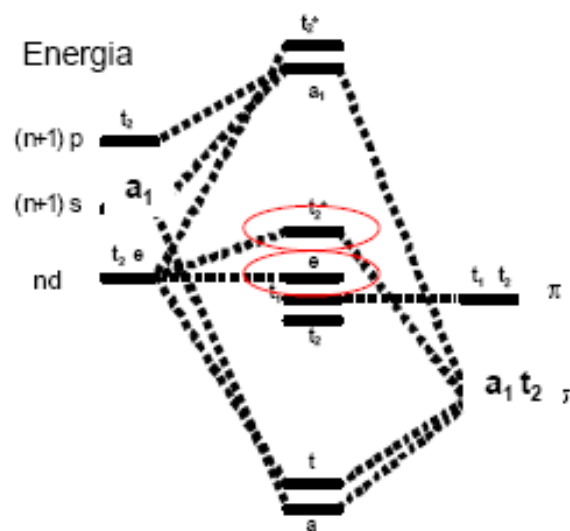
Por que as transições de um complexo d são mais intensas em simetria tetraédrica do que em simetria octaédrica?

Regras de seleção: Laporte:  $\Delta l \neq 0 \rightarrow (g \rightarrow u) \text{ e } (u \rightarrow g)$

Oh



Td



## Transições Eletrônicas

### Regras de seleção:

Laporte:  $\Delta l \neq 0$

$g \rightarrow u$

$u \rightarrow g$

Spin:  $\Delta S = 0$

Orbitais d

Em campo com centro de inversão como Oh,

São todos g

## Transições Eletrônicas

### Regras de seleção:

Laporte:  $\Delta l \neq 0$

$g \rightarrow u$

$u \rightarrow g$

Spin:  $\Delta S = 0$

Tipo de transição	exemplo	Configuração eletrônica	$\epsilon$ típico
Proibida por: spin paridade	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$d^5$	0,1
Proibida por paridade Permitida por spin	$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$d^1$	10
Permitida por spin e Parcialmente por Laporte	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$d^7$	500
Permitida por: spin paridade	$[\text{TiCl}_6]^{2-}$	$d^0$	10 000

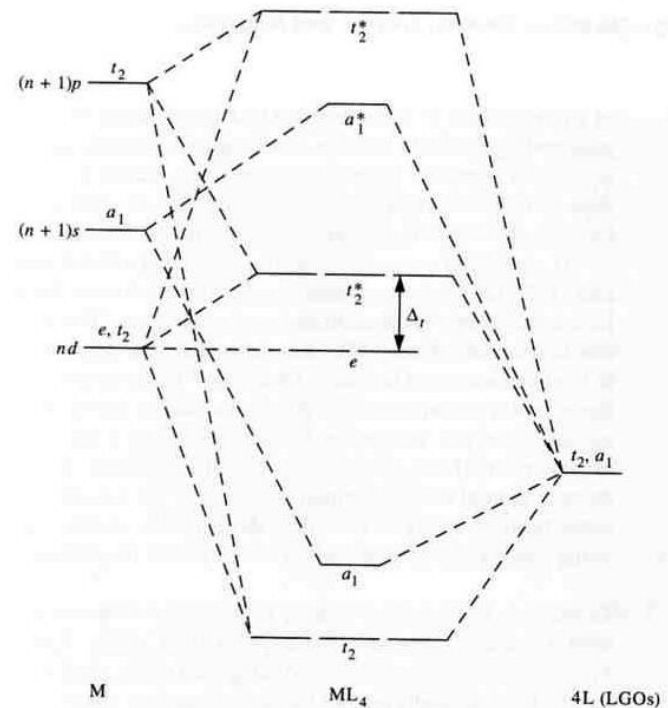
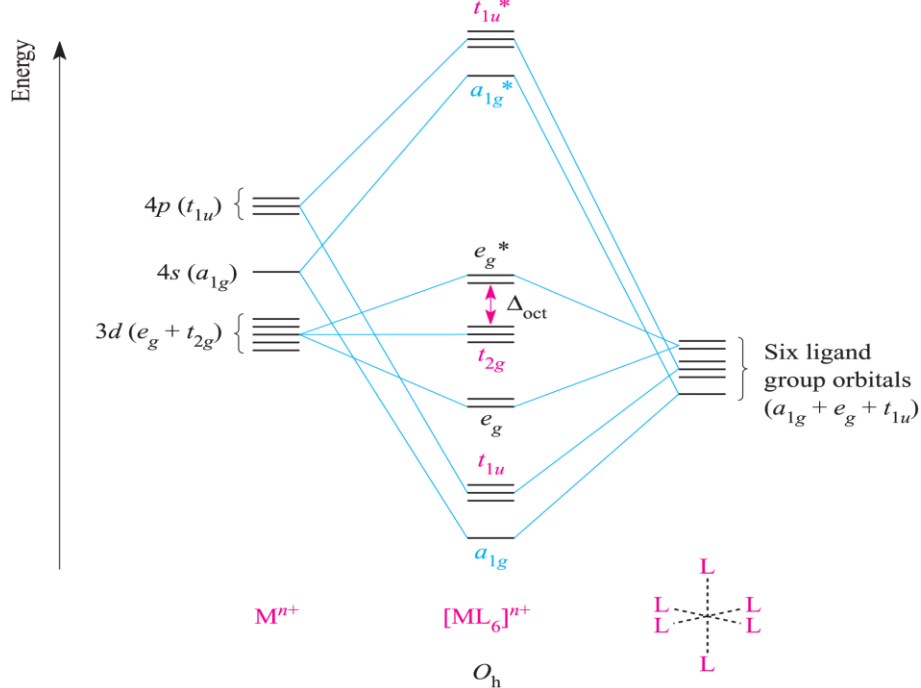


Fig. 11.21 A  $\sigma$  MO diagram for a complex of tetrahedral symmetry.

As transições eletrônicas intraconfiguracionais (d-d) em complexos octaédricos envolvem orbitais que possuem centro de simetria (g), portanto a transição é proibida por Laporte (g → g).

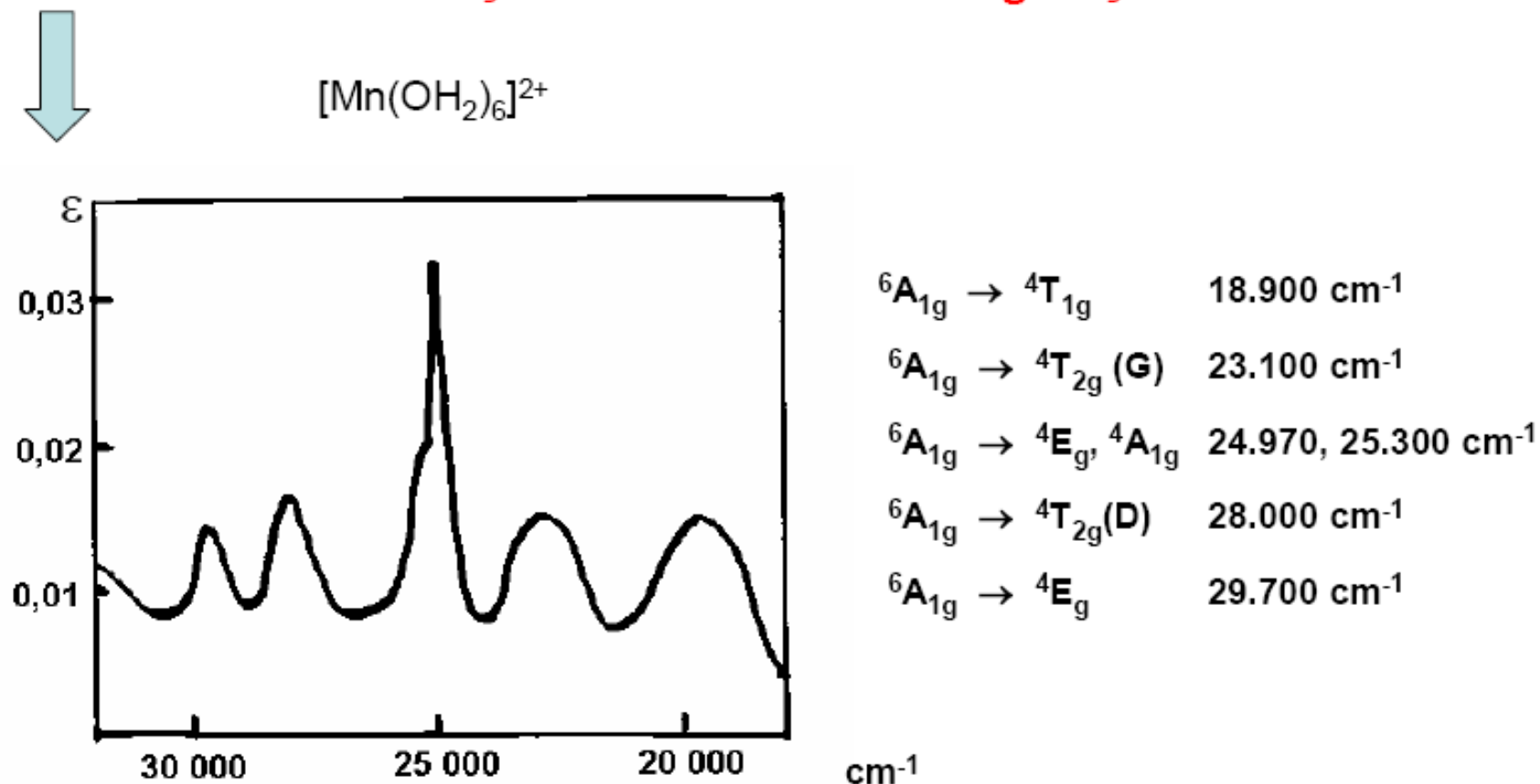
As transições eletrônicas intraconfiguracionais (d-d) em complexos tetraédricos envolvem orbitais não ligantes “e” que possuem centro de simetria (g) e orbitais moleculares  $t_2^*$  que NÃO são puramente “g” ou “u” e portanto, a transição é parcialmente permitida por Laporte (g → g).

## Espectros Eletrônicos de complexos $d^5$

Os termos do íon livre são:  ${}^6S$ ,  ${}^4G$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^4D$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2I$ ,  ${}^2H$ ,  ${}^2G$ ,  ${}^2F$ ,  ${}^2D$ ,  ${}^2P$ ,  ${}^2S$

- ${}^6S$  dá origem ao termo  ${}^6A_1$
- Todas as transições são proibidas por spin e por Laporte em complexos octaédricos, assim os complexos  $d^5$  são fracamente coloridos (complexos de  $Mn^{2+}$ )

## Transições Eletrônicas – configuração d<sup>5</sup>



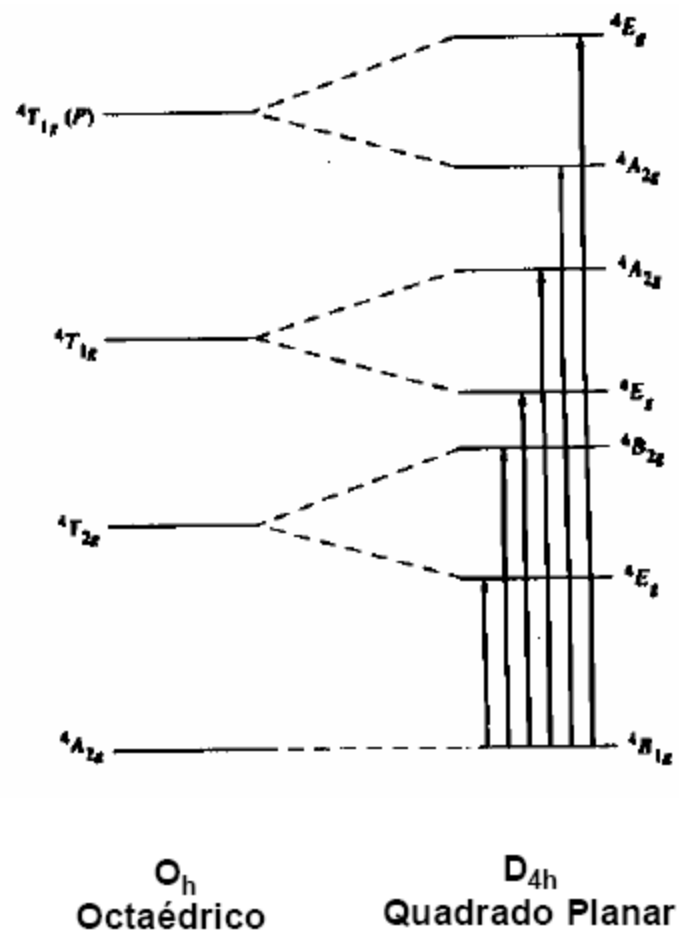
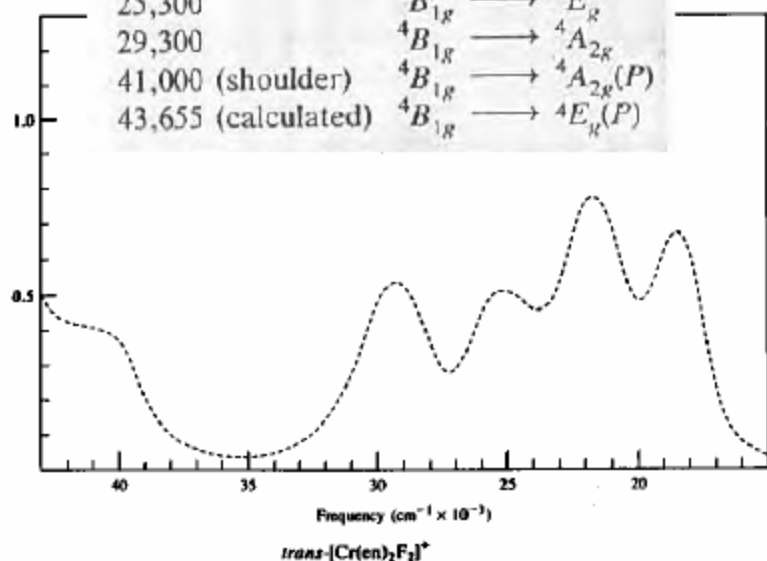
→ as intensidades das transições são baixas: proibidas por laporte e por spin

→ bandas e também estreitas, bandas devido as transições

${}^6A_1 \rightarrow$  termos com  $2S+1 = 4$ .

## Transições Eletrônicas em complexos Quadrado Planares

Observed frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
18,500	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$
21,700	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4D_{2g}$
25,300	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$
29,300	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
41,000 (shoulder)	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(P)$
43,655 (calculated)	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g(P)$

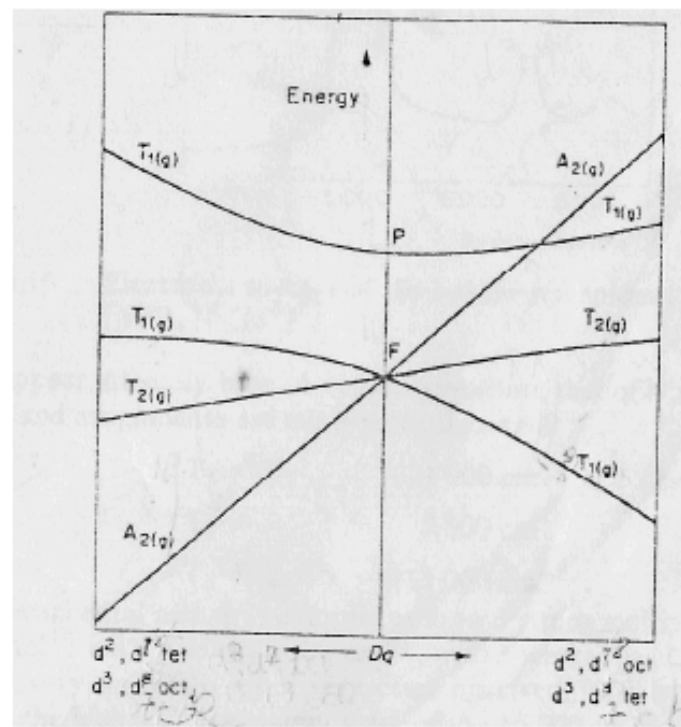
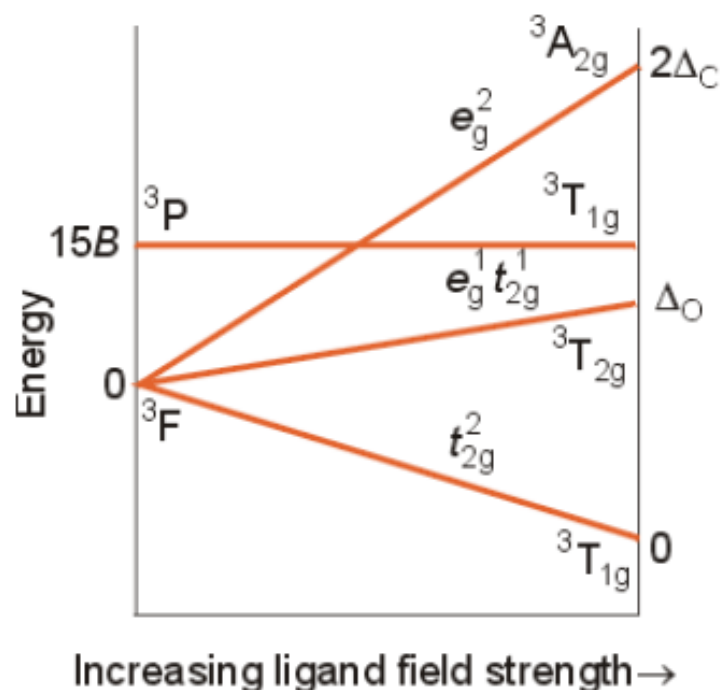


Os complexos quadrado planares possuem simetria  $D_{4h}$  e, portanto, são centro simétricos. Portanto, as transições eletrônicas serão **PROIBIDAS** por **LAPORTE** (paridade) e permitidas por spin

# Diagramas Tanabe-Sugano

## Complexos Octaédricos

- Os diagramas de Orgel são qualitativos e para situações de **campo fraco**. Nestes é possível fazer correlação entre as configurações:  $d^1$  e  $d^9$  etc.

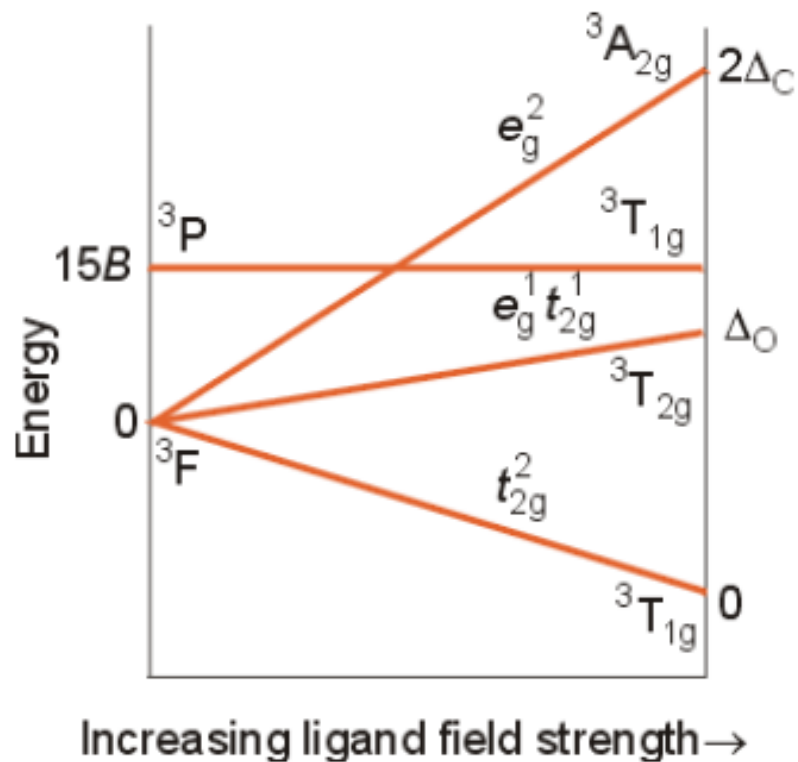




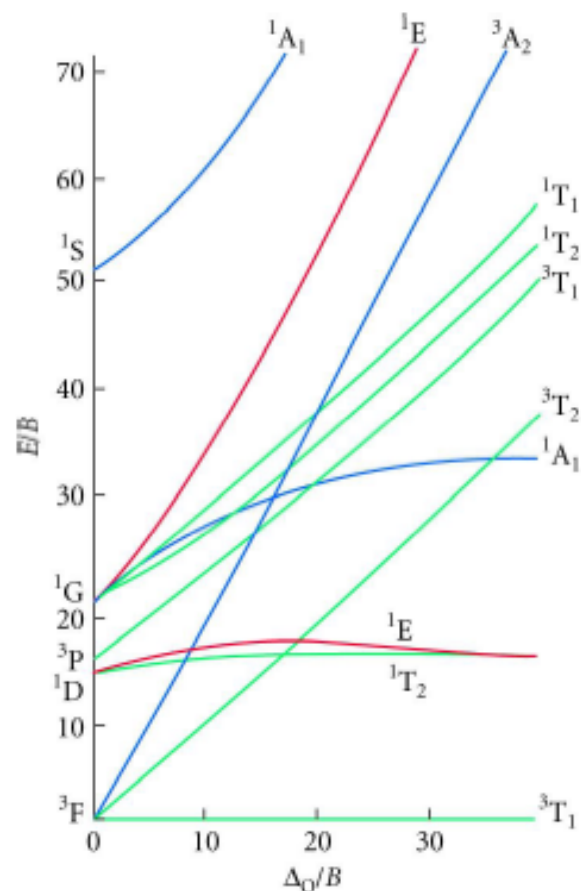
➤ Nos diagramas **Tanabe-Sugano**, a energia dos termos é mostrada em função da força do campo ligante (fraco e *forte*). Portanto, são mais completos e quantitativos.

*diagrama para configuração  $d^2$*

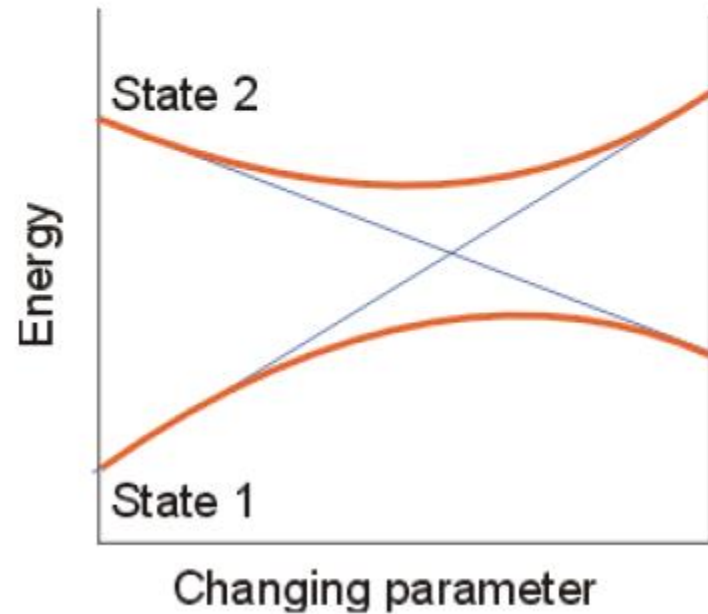
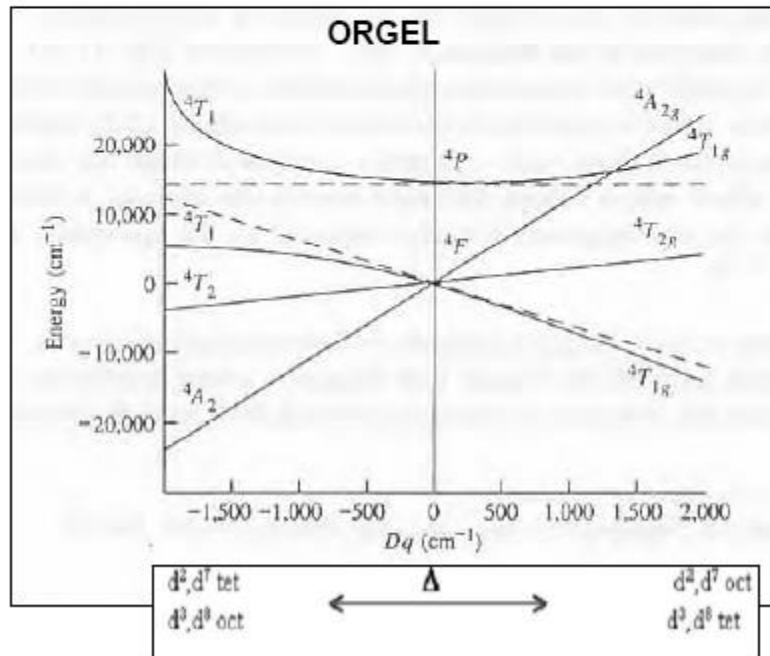
ORGEL



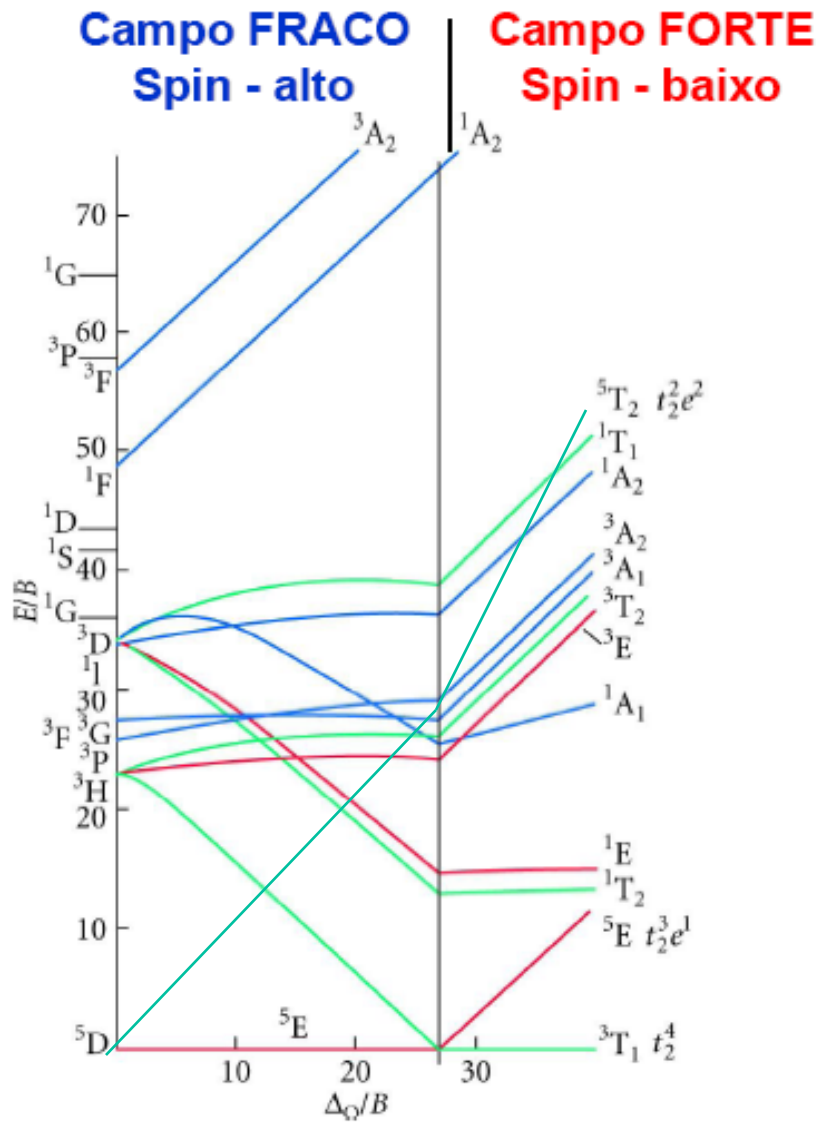
Tanabe Sugano



- **Regra Geral:** Termos que cruzam são aqueles com *simetria* e *multiplicidade* diferentes. Termos com designações idênticas nunca cruzam:

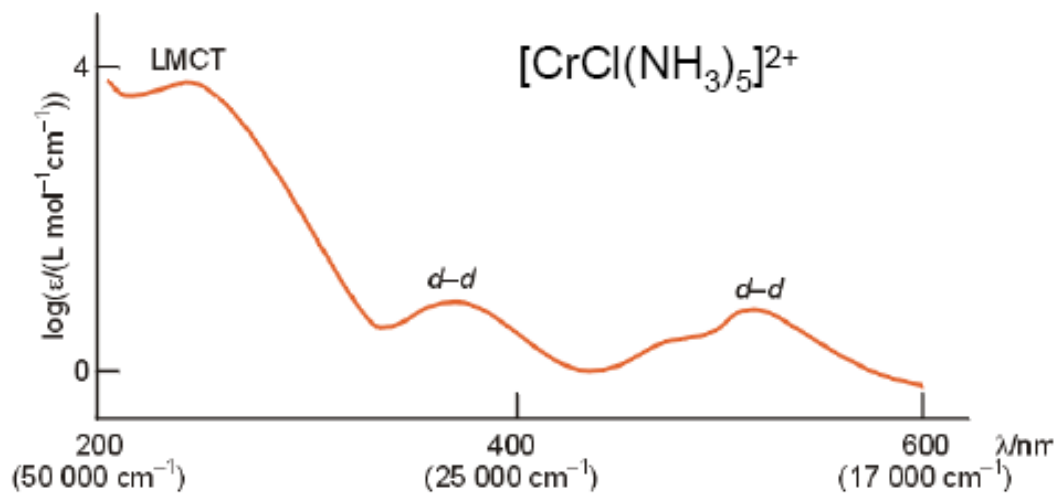
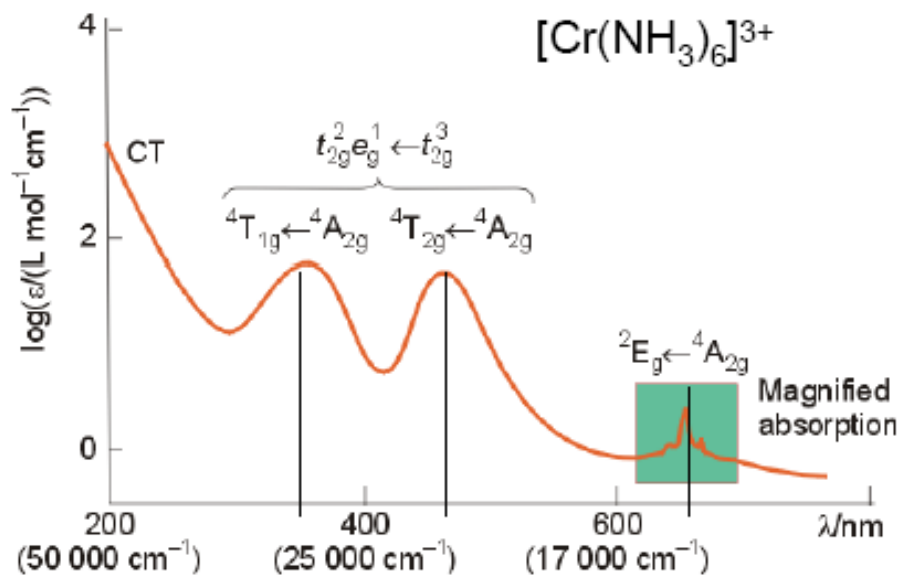


# Características:

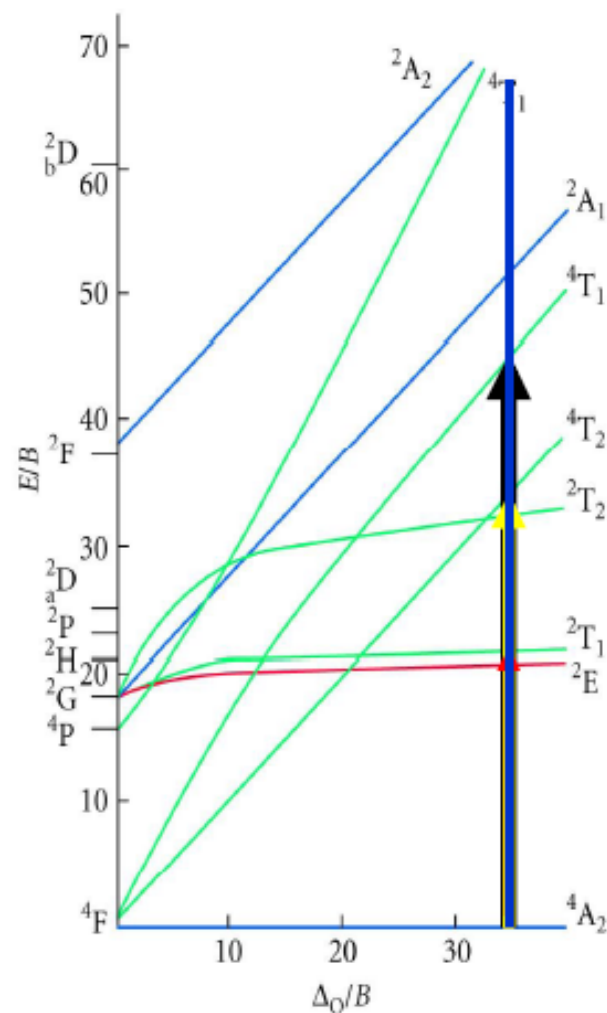


- Estado fundamental é colocado na abcissa e os outros estados são calculados a partir desse estado.
- Repulsão intereletrônica é expressa pelos parâmetros de Racah, B e C.
- Força do campo ligante é expressa em termos de  $\Delta_O/B$ .
- Energia dos termos é expressa em termos de  $E/B$ .
- Duas situações: campo forte e campo fraco .

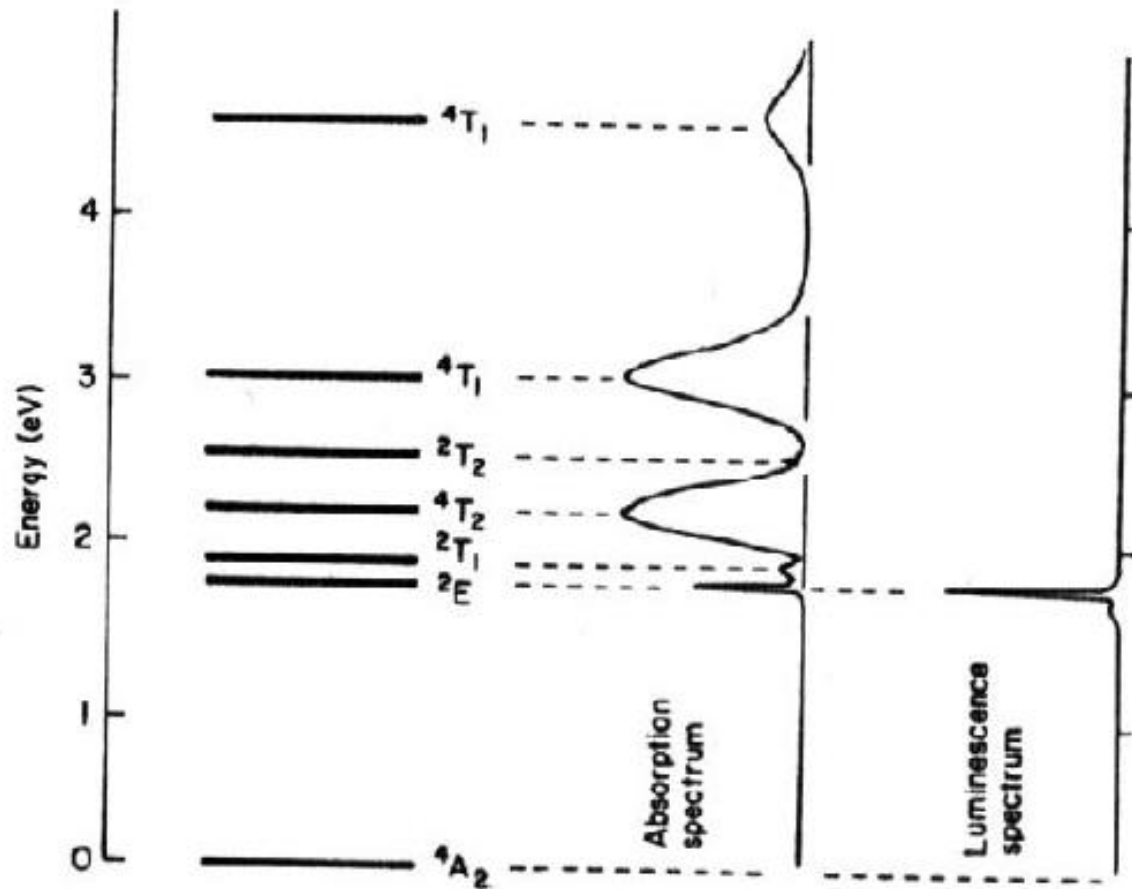
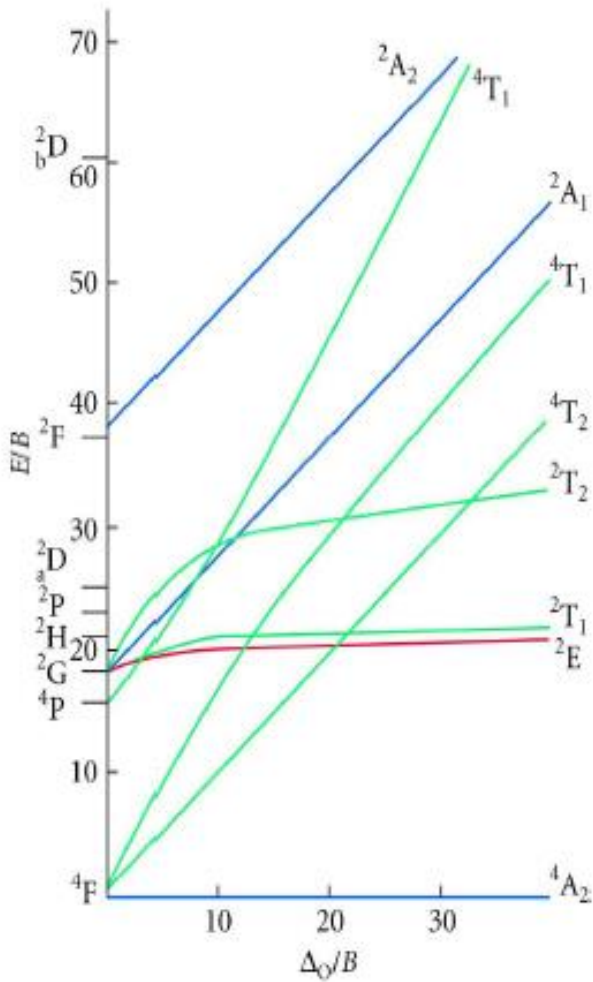
## Tanabe – Sugano: Atribuições de Bandas



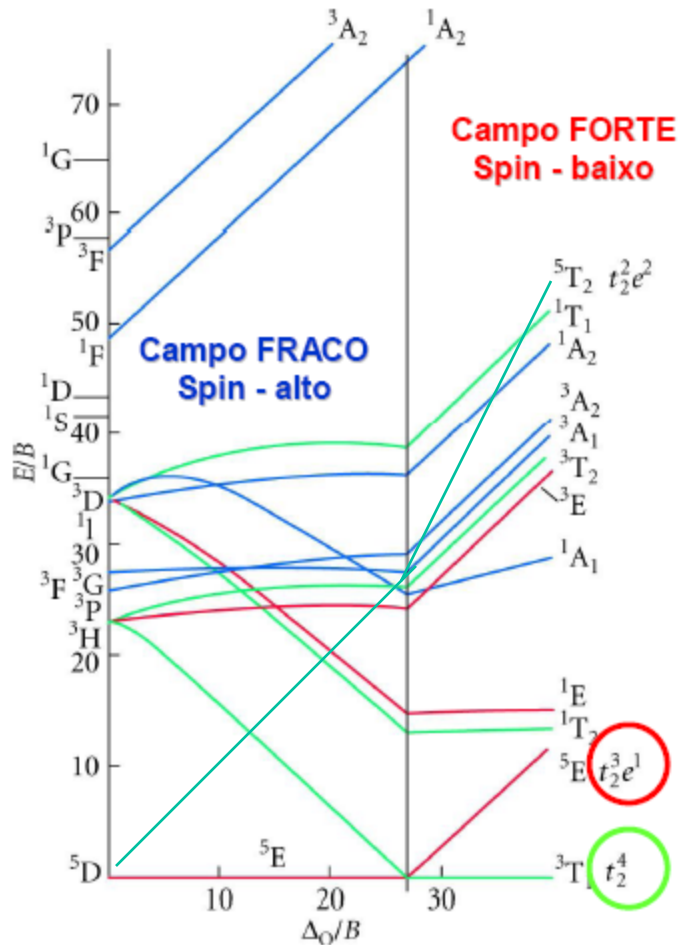
## configuração d<sup>3</sup>



# Absorção do Rubi $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+} (d^3)$



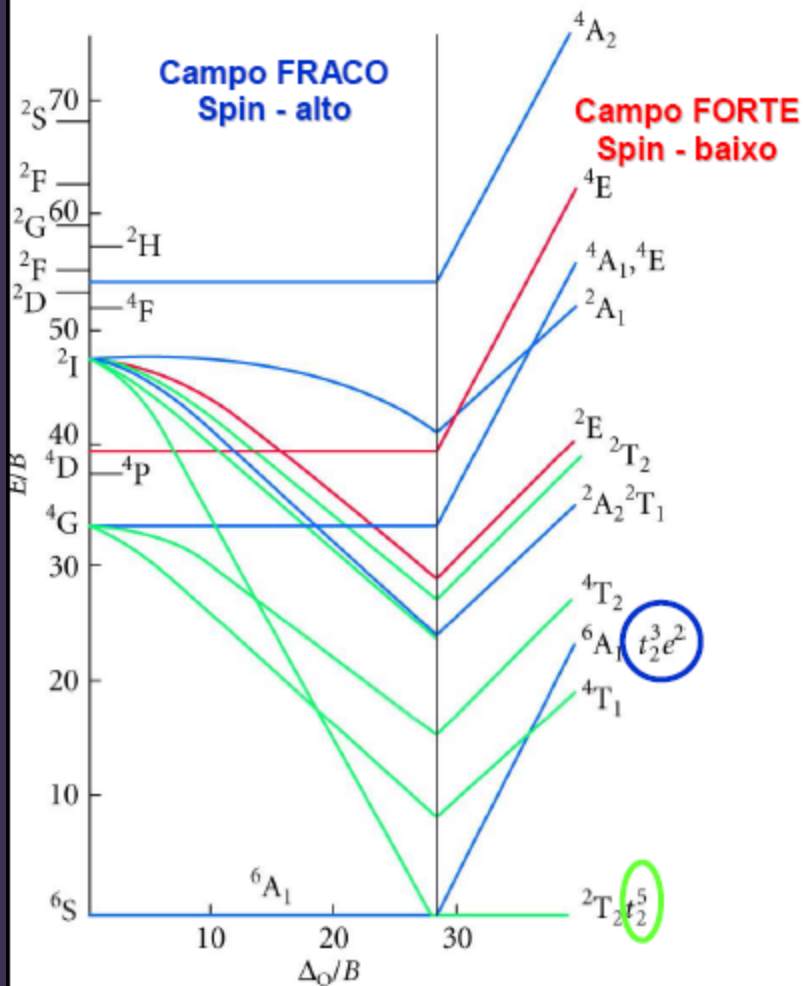
➤ As configurações  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , e  $d^7$  apresentam mudanças nos termos dos estados fundamentais com aumento da força do campo ligante. *Por quê?*



## Configuração $d^4$

Os Diagramas Tanabe e Sugano para essas configurações são divididos em **campo forte** e **campo fraco**:

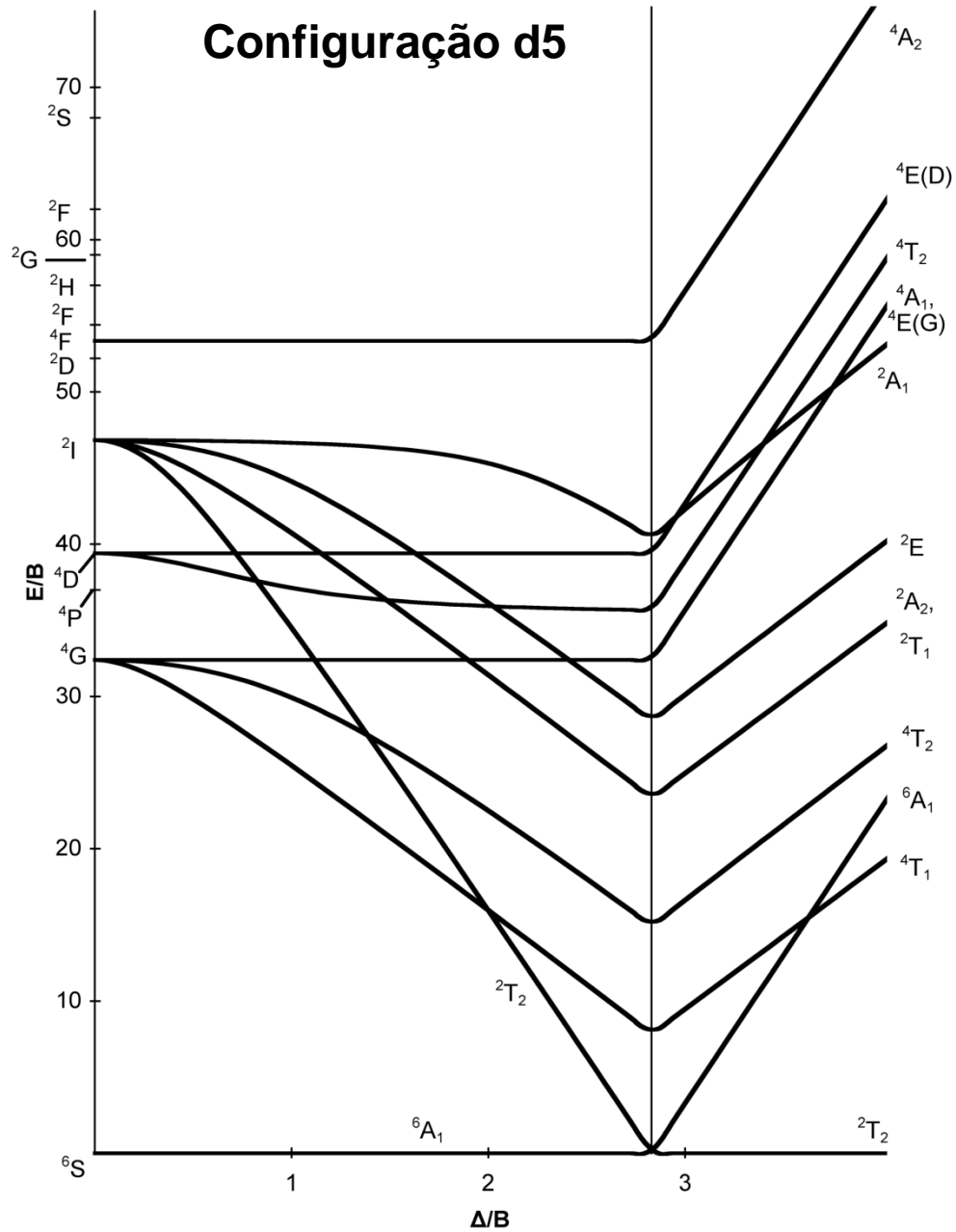
# Configuração $d^5$



- **Campo fraco** (= Orgel): estado fundamental é  $^6S$
- **Campo forte**: estado fundamental é  $^2T_{2g}$  que é proveniente de  $^2I$

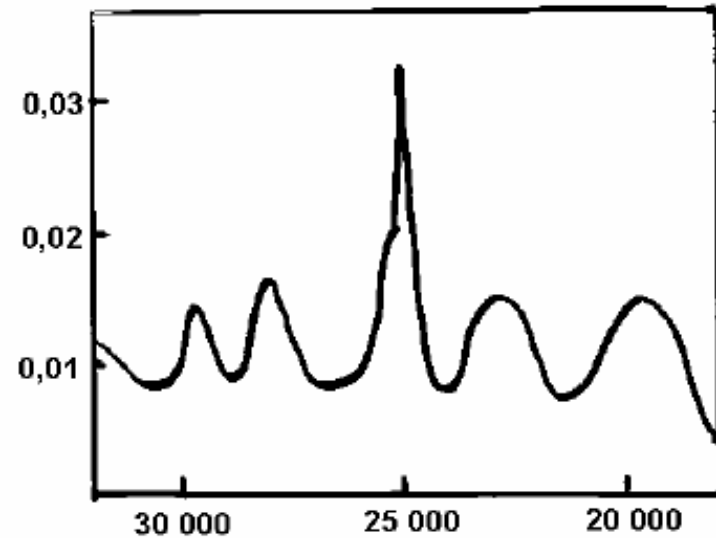
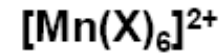
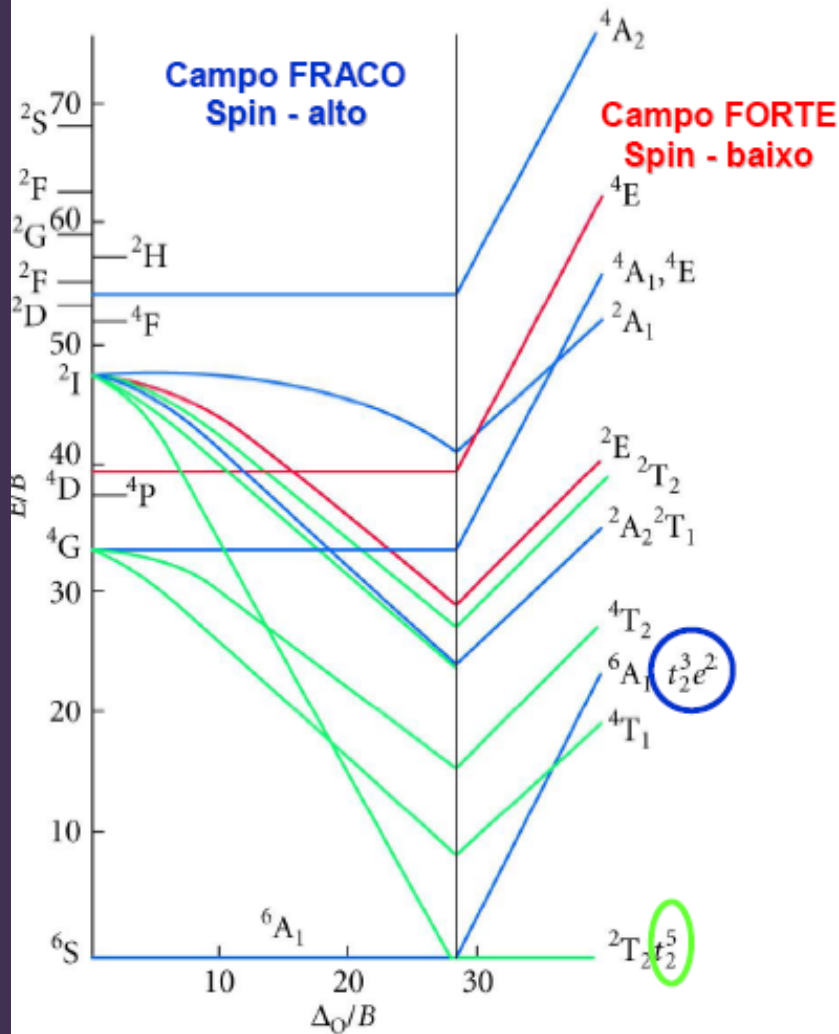
**A mudança de multiplicidade de 6 para 2 corresponde a uma diminuição no número de elétrons desemparelhados de 5 para 1 → transição de spin alto para spin baixo**

# Configuração d5



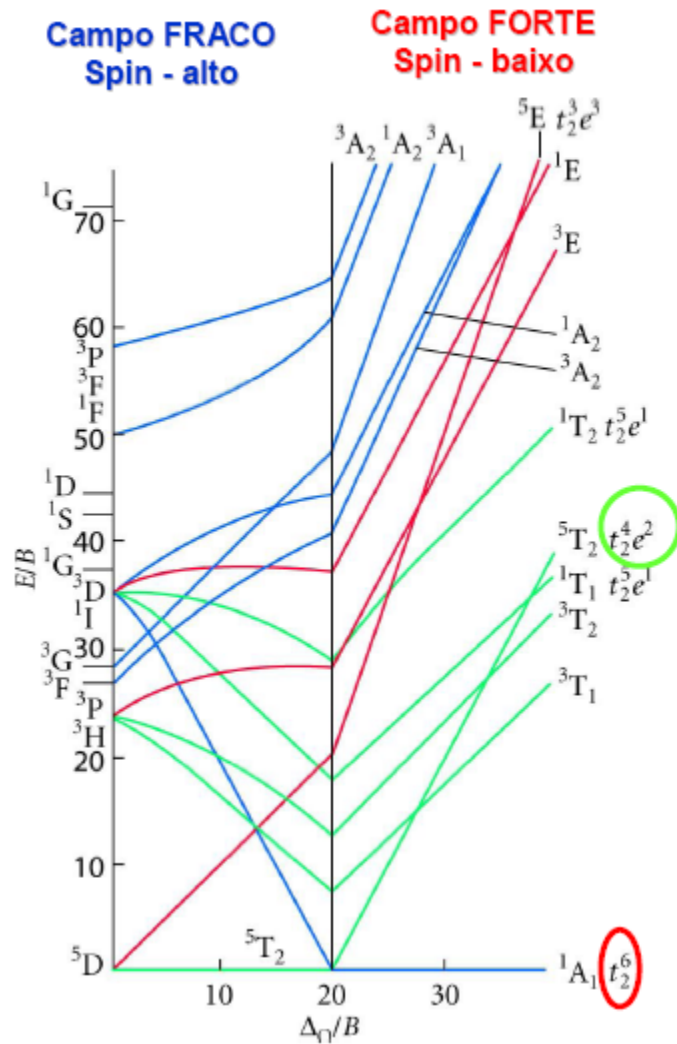


# Configuração d<sup>5</sup>



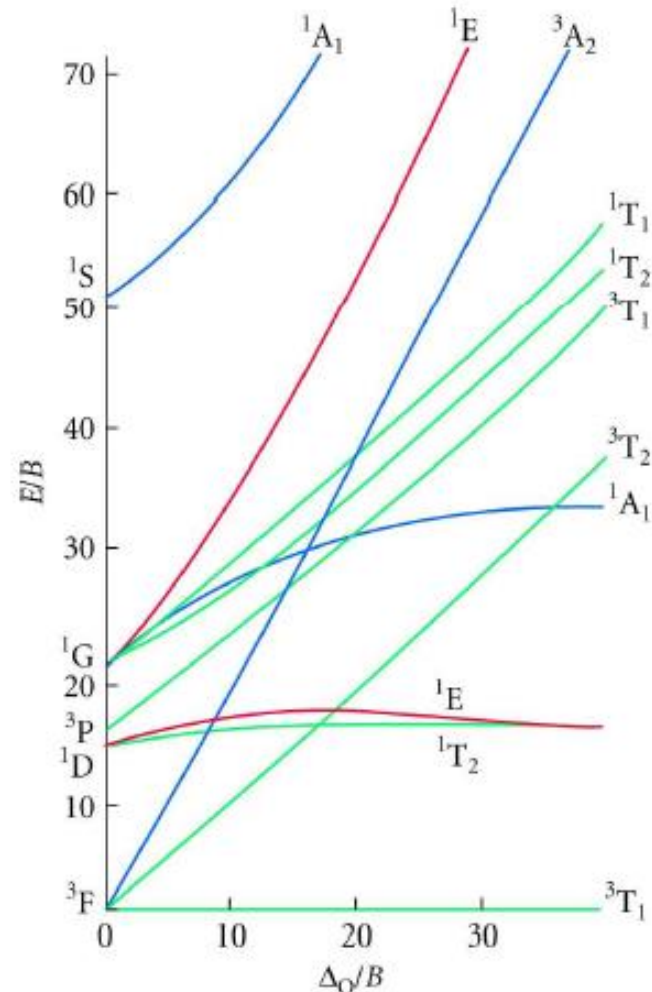
- $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$  18.900 cm<sup>-1</sup>
- $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(\text{G})$  23.100 cm<sup>-1</sup>
- $^6A_{1g} \rightarrow ^4E_g, ^4A_{1g}$  24.970, 25.300 cm<sup>-1</sup>
- $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(\text{D})$  28.000 cm<sup>-1</sup>
- $^6A_{1g} \rightarrow ^4E_g$  29.700 cm<sup>-1</sup>

# Configuração d<sup>6</sup>



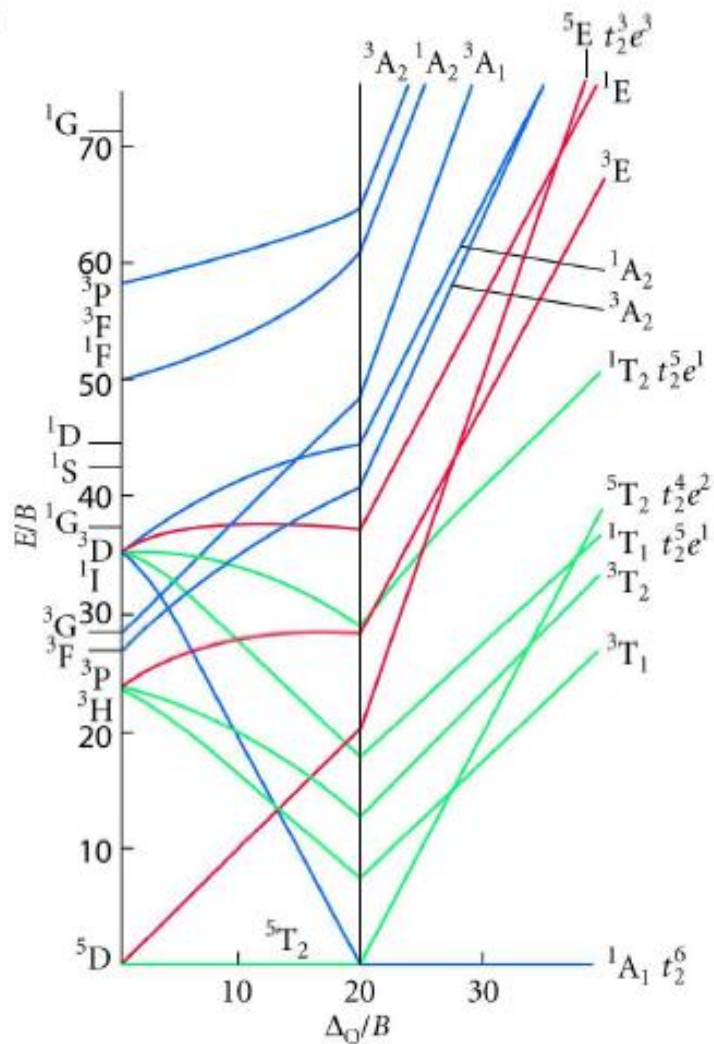
- **Campo fraco** (= Orgel): estado fundamental é  $5T_2$  proveniente de  $2D$
- **Campo forte**: estado fundamental é  $1A_1$  que é proveniente de  $1I$  (termo excitado)
- Mudança ocorre em  $\Delta/B = 20$  (linha vertical)

O estado fundamental para  $[\text{TiL}_6]^{2+}$  ( $d^2$ ) é  ${}^3T_{1g}$  para **TODOS** os valores de  $\Delta_o$  → esses complexos terão 2 elétrons desemparelhados independente da natureza de L.

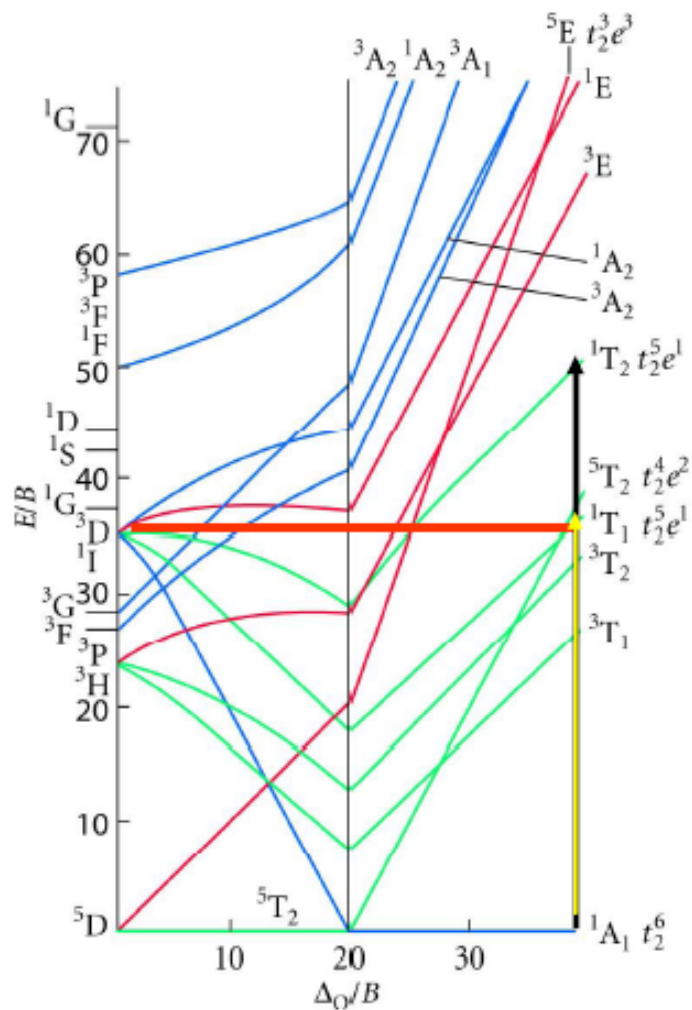


Voltando para os complexos de  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ):

Quais as transições esperadas para  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  e  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ?



# Como determinar os parâmetros B e $\Delta$ ?



*Dados:*  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} (d^6)$

$${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} = 21.550 \text{ cm}^{-1} (\nu_1)$$

$${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} = 29.600 \text{ cm}^{-1} (\nu_2)$$

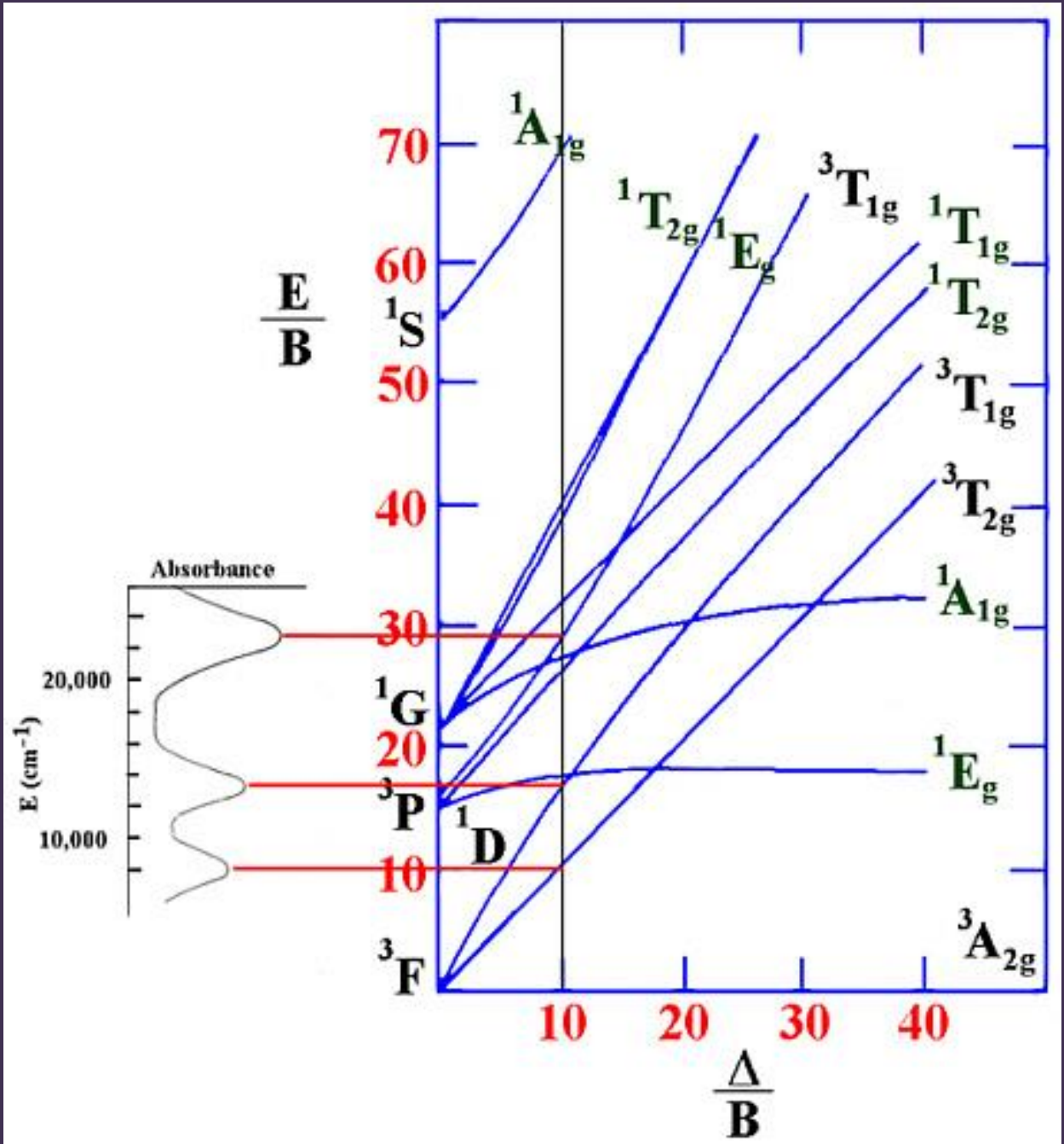
$$2^\circ) E/B = 38 \quad 3^\circ) \Delta_O/B = 40$$

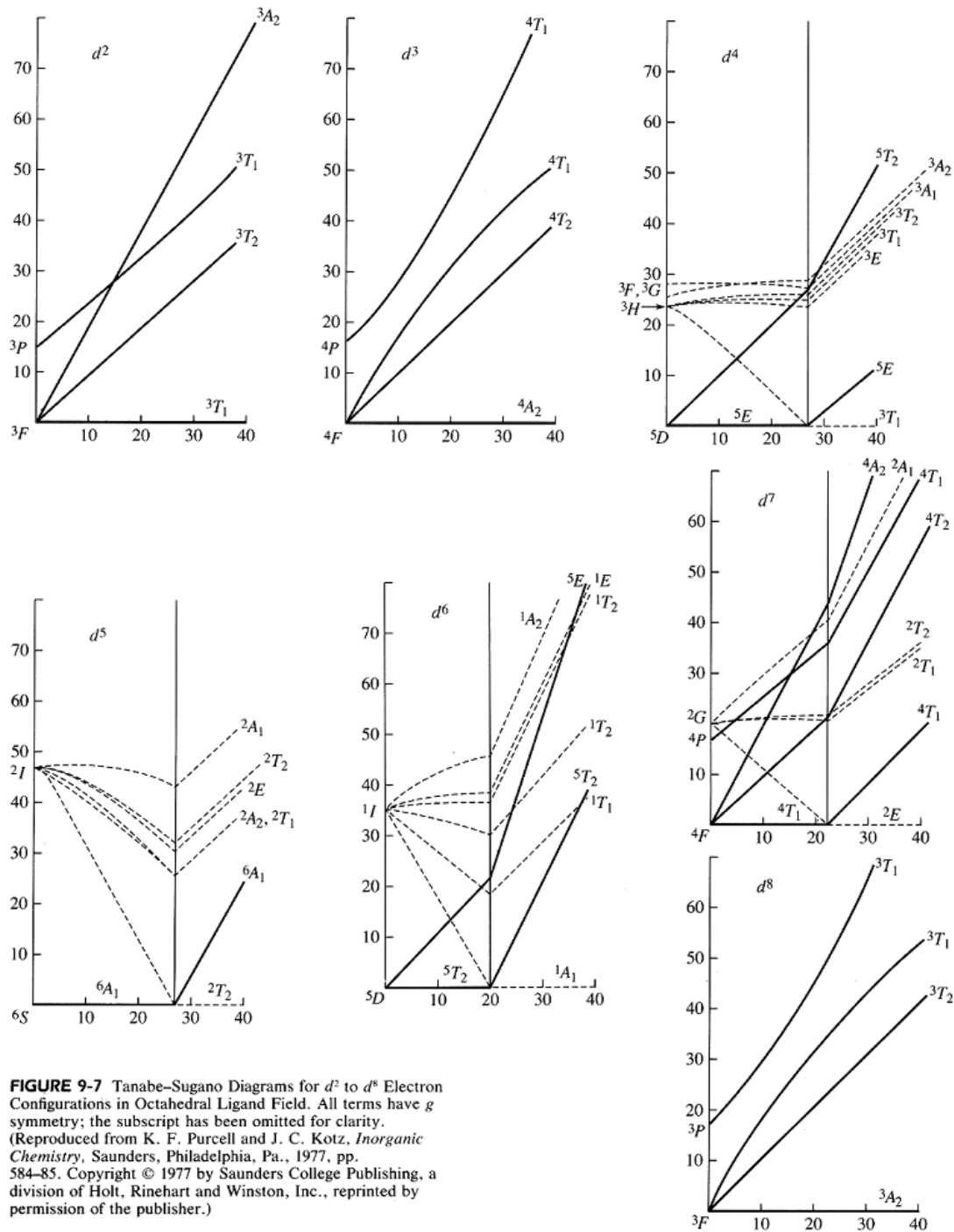
$$E = 21.550 \text{ cm}^{-1} \quad B = 570 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 570 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta_O = 22.800 \text{ cm}^{-1}$$

# Diagramas de Tanabe-Sugano

Servem para interpretar espectros Trans. d-d





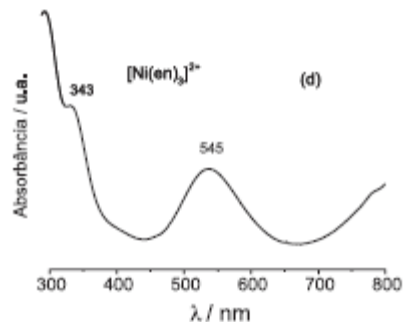
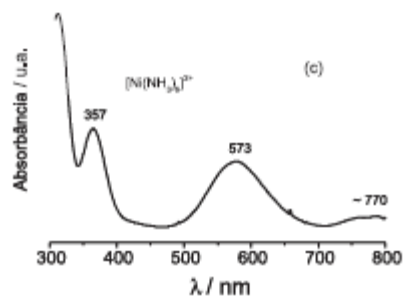
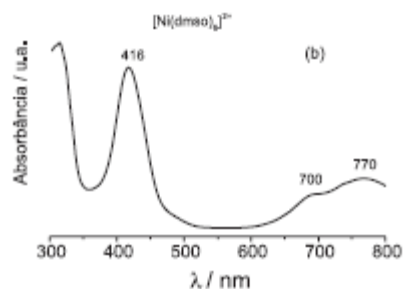
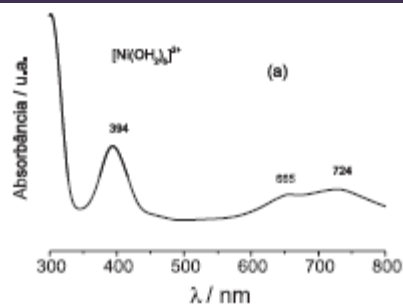
**FIGURE 9-7** Tanabe-Sugano Diagrams for  $d^2$  to  $d^8$  Electron Configurations in Octahedral Ligand Field. All terms have  $g$  symmetry; the subscript has been omitted for clarity. (Reproduced from K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, Pa., 1977, pp. 584-85. Copyright © 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt, Rinehart and Winston, Inc., reprinted by permission of the publisher.)

ESPECTROS ELETRÔNICOS DE ALGUNS COMPLEXOS DE GEOMETRIA OCTAÉDRICA DE Ni<sup>2+</sup>: UMA INTRODUÇÃO PRÁTICA À TEORIA DO CAMPO CRISTALINO NO CURSO DE GRADUAÇÃO

Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

Recebido em 26/11/03; aceito em 18/5/04; publicado na web em 9/8/04



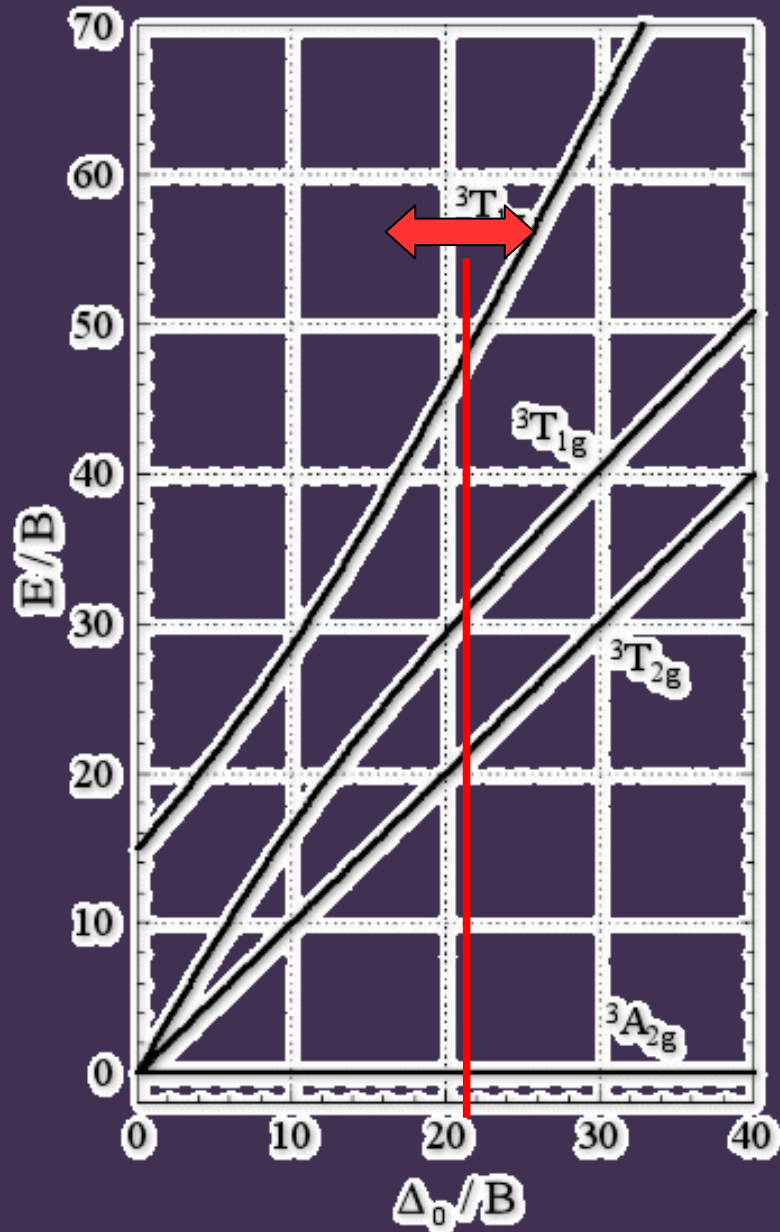
ELECTRONIC SPECTRA OF SOME Ni<sup>2+</sup> OCTAHEDRAL COMPLEXES: A PRACTICAL INTRODUCTION TO THE CRYSTAL FIELD THEORY IN THE UNDERGRADUATE COURSE. The experiment introduces the undergraduate students to the crystal field theory. The electronic spectra of the octahedral complexes of  $[\text{Ni}(\text{L})_6]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{dmsol}$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{en}$ ) obtained in the experiment are used to calculate  $10Dq$  and  $B$  parameters. The experiment shows how the parameters can be calculated and correlated with the nature of the ligands and the field intensities produced.

Keywords: Ni(II) octahedral complexes; electronic spectra; crystal field parameters.

Figura 1. Espectros de absorção na região UV-visível dos complexos de: (a)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , (b)  $[\text{Ni}(\text{dmsol})_6]^{2+}$ , (c)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  e (d)  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$



# Usando



$$\nu_1=8500, \nu_2=13500, \nu_3=25100$$



$$\nu_1=11500, \nu_2=18500, \nu_3=30000$$



$$\nu_1=12700, \nu_2=19300, \nu_3=25100$$

$$\nu_1/\nu_2=(E_1/B)/(E_2/B)$$

# Efeito Nefelauxético

• O valor do parâmetro de repulsão  $B$  de Racah para os íons livres é sempre maior que o valor calculado nos complexos ( $B'$ ):

$$\beta = \frac{B'}{B}$$

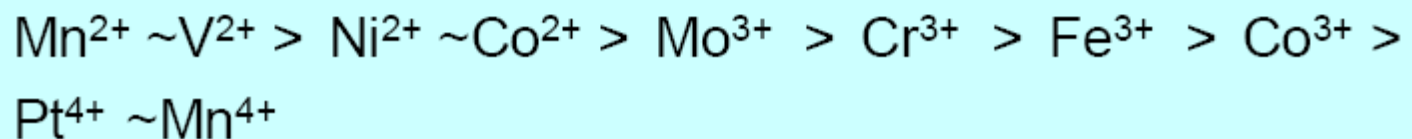
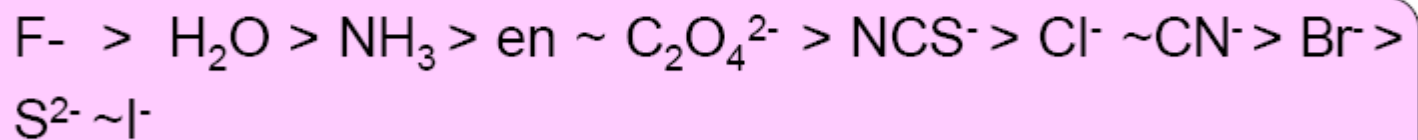
Complexo  
Íon livre

Valores de  $B$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o íon livre

Metal	$M^{2+}$	$M^{3+}$
Ti	695	--
V	755	861
Cr	810	918
Mn	860	965
Fe	917	1015
Co	971	1065
Ni	1030	1115

- O valor de  $B'$  calculado para o íon  $\text{Co}^{3+}$  no complexo  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  no slide anterior é:
- $B' = 570 \text{ cm}^{-1}$
- O valor de  $B$  para o íon livre é  $B = 1065 \text{ cm}^{-1}$

- A diminuição na repulsão se deve a uma maior deslocalização dos elétrons do metal devido ao caráter covalente da ligação, ou seja, os elétrons agora têm um “espaço” maior (O. Moleculares) para se distribuírem.
- Série Nefelauxética: diminuição de  $\beta$ , ou seja, **aumento da covalência**:



íons  $d^0$  e  $d^{10}$

íons  $d^0$  e  $d^{10}$  não apresentam transições d-d

$Zn^{2+}$  íon  $d^{10}$

Branco

$TiF_4$  íon  $d^0$  Branco

$TiCl_4$  íon  $d^0$  Branco

$TiBr_4$  íon  $d^0$  Laranja

$TiI_4$  íon  $d^0$  Marrom  
escuro

$[MnO_4]^-$  Mn(VII) íon  $d^0$  Púrpura

$[Cr_2O_7]^-$  Cr(VI) íon  $d^0$  Laranja

$[Cu(MeCN)_4]^+$  Cu(I) íon  $d^{10}$  Incolor

$[Cu(phen)_2]^+$  Cu(I) íon  $d^{10}$  Laranja  
escuro

Como explicar isto com  
transições d-d?

Transições de transferência de carga!!

## Regras de seleção

Transições CT são permitidas por spin e por Laporte



Transições ocorrem de um estado fundamental singlete para um estado excitado singlete

$$\Delta S = 0$$

Transições ocorrem entre orbitais do metal de caráter d e orbitais dos ligantes com caráter p

$$\Delta l = \pm 1$$

Portanto, transições CT são muito mais intensas que transições d-d

## Transições de transferência de carga

Um complexo pode absorver radiação pela transferência de um elétron de um ligante para os orbitais  $d$  do átomo central, ou vice-versa. Nestas transições de transferência de carga, o elétron movimenta-se por grandes distâncias, o momento de dipolo da transição pode ser grande e a absorção muito intensa.

**Transição de transferência de carga de ligante para metal (LMCT):** íon permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ : a coloração violeta das soluções provocada pela absorção muito intensa entre 420 e 700 nm. O elétron migra de um orbital que está basicamente confinado no átomo de O dos ligantes para um orbital confinado no Mn.

**Transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT):** transferência de um elétron  $d$  para os orbitais  $\pi$  antiligantes de um ligante aromático. O estado excitado pode ter tempo de vida longo se o elétron  $\pi$  estiver muito deslocalizado sobre diversos anéis aromáticos.

**Nassau:** *The physics and chemistry of colors.* **Atkins & de Paula,** *Físico Química*  
**Laeffler & Burns:** *Colors of gems and minerals.* *American Scientist* **64**, 636 (1976)

Transf. De Carga Metal-  
Ligante

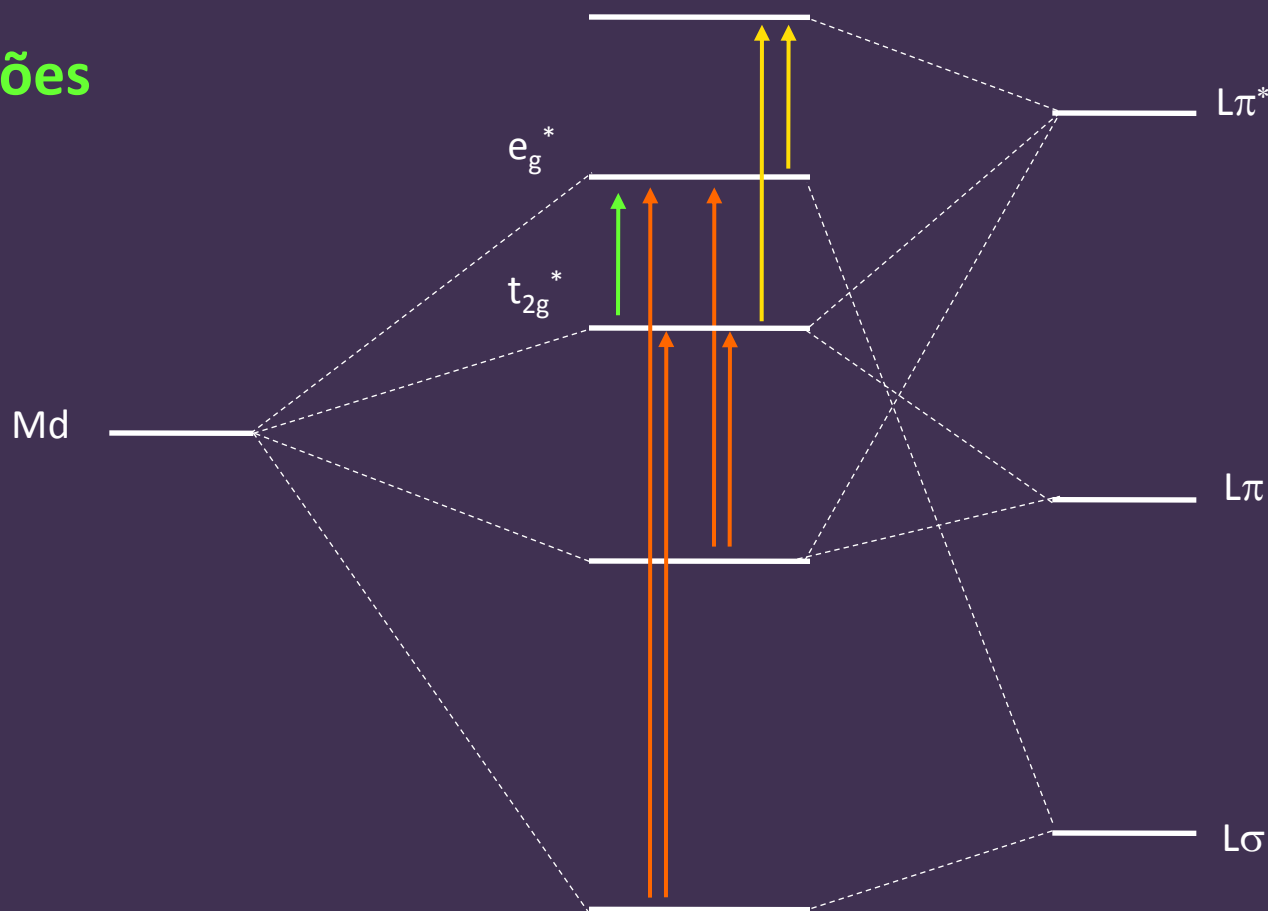
Transições TCML (MLCT)

Transf. De Carga Ligante-Metal

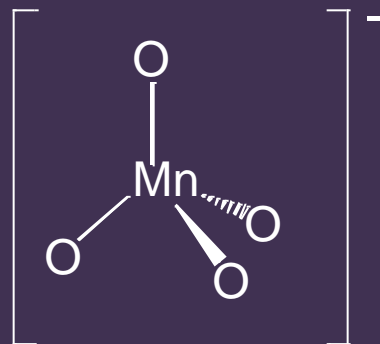
Transições TCLM (LMCT)

Transições de transferência de carga

Transições  
d-d



## Transições TCLM



Permitida por spin e Laporte

$[\text{MnO}_4]^-$ , violeta  
escuro

**TCLM = Transferência de carga Ligante-Metal**

Ligante rico em  $e^-$

$\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

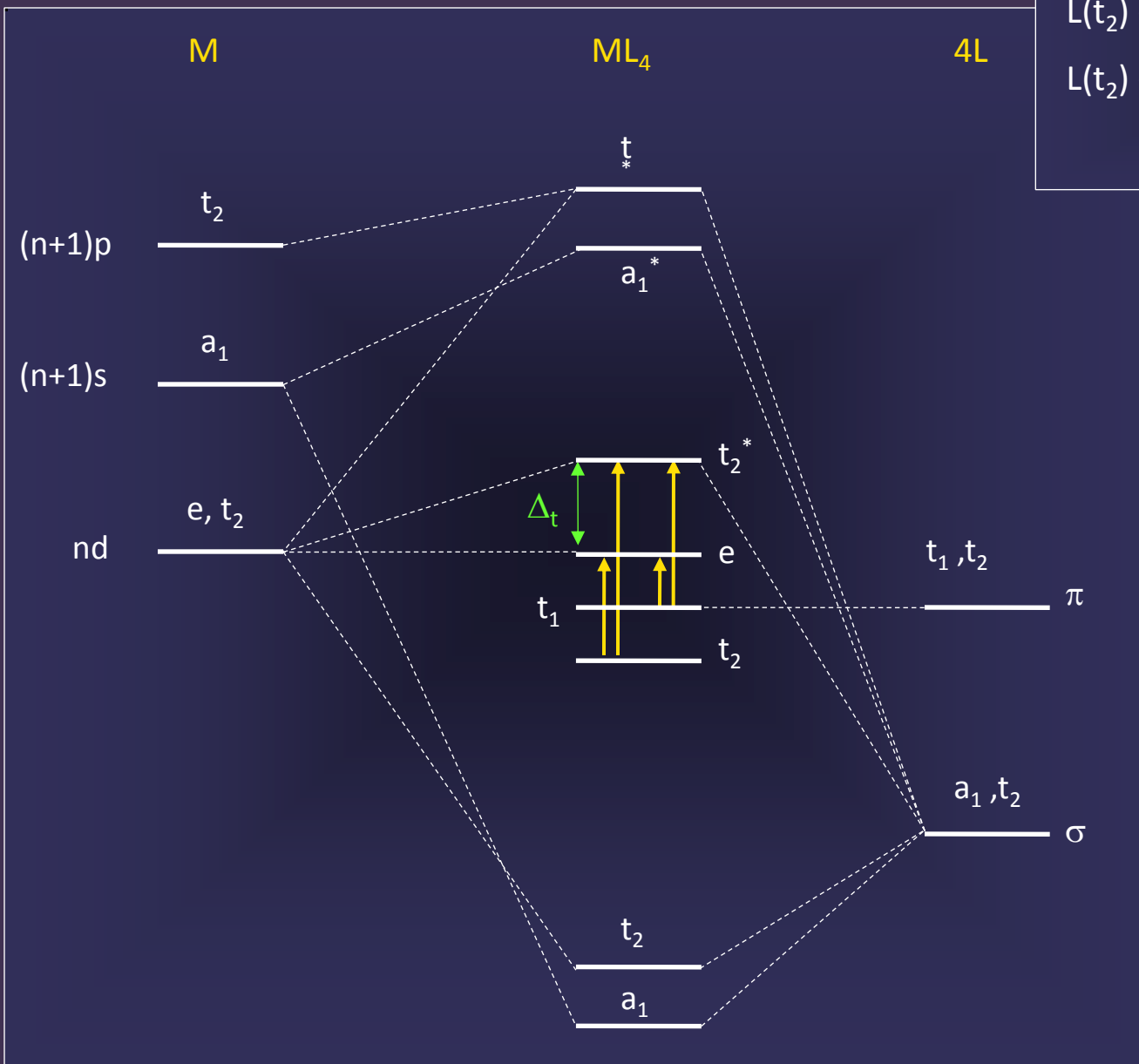
Metal pobre em  $e^-$  (eletropositivo), alta  
carga

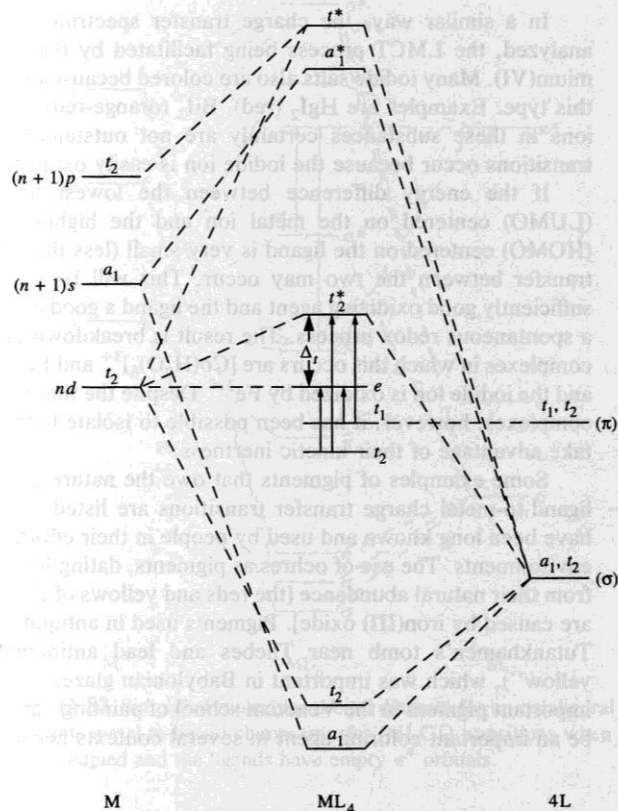
$\text{Cr(III)}$ ,  $d^3$  ion,  $\text{Mn(VII)}$ ,  $d^0$  ion



# Diagrama de OM do $\text{MnO}_4^-$

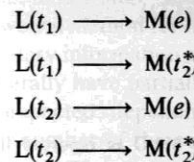
$L(t_1) \rightarrow M(e)$	$17\,700\text{ cm}^{-1}$
$L(t_1) \rightarrow M(t_2^*)$	$29\,500\text{ cm}^{-1}$
$L(t_2) \rightarrow M(e)$	$30\,300\text{ cm}^{-1}$
$L(t_2) \rightarrow M(t_2^*)$	$44\,400\text{ cm}^{-1}$





**Fig. 11.52** Molecular orbital diagram for a tetrahedral  $ML_4$  complex, showing possible ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transitions.

lowest energy  $\sigma$ -bonding orbitals will be filled and will be primarily ligand in character. Next there are two sets of  $\sigma$ -nonbonding MO's, one ligand-centered and one metal-centered. In permanganate, these orbitals would correspond to filled oxygen  $\pi_p$  orbitals and empty manganese  $3d$  orbitals, respectively. All of the higher energy antibonding molecular orbitals would be unoccupied for a manganese(VII) complex. Hence there are four possible ligand-to-metal transitions:



For  $MnO_4^-$  all four of these transitions have been observed:  $17,700\text{ cm}^{-1}$  ( $t_1 \rightarrow e$ );  $29,500\text{ cm}^{-1}$  ( $t_1 \rightarrow t_2^*$ );  $30,300\text{ cm}^{-1}$  ( $t_2 \rightarrow e$ ); and  $44,400\text{ cm}^{-1}$  ( $t_2 \rightarrow t_2^*$ ).<sup>56</sup> Only the absorption at  $17,700\text{ cm}^{-1}$  falls within the visible range ( $14,000\text{--}28,000\text{ cm}^{-1}$ ), and it is responsible for the familiar deep purple color of  $MnO_4^-$ .

## Outras transições ligante a metal

Em minerais, transições de transferência de carga oxigênio - metal

O elétron é excitado de um orbital com caráter basicamente  $2p$  do oxigênio para um orbital de caráter  $3d$  do metal.

### Exemplos

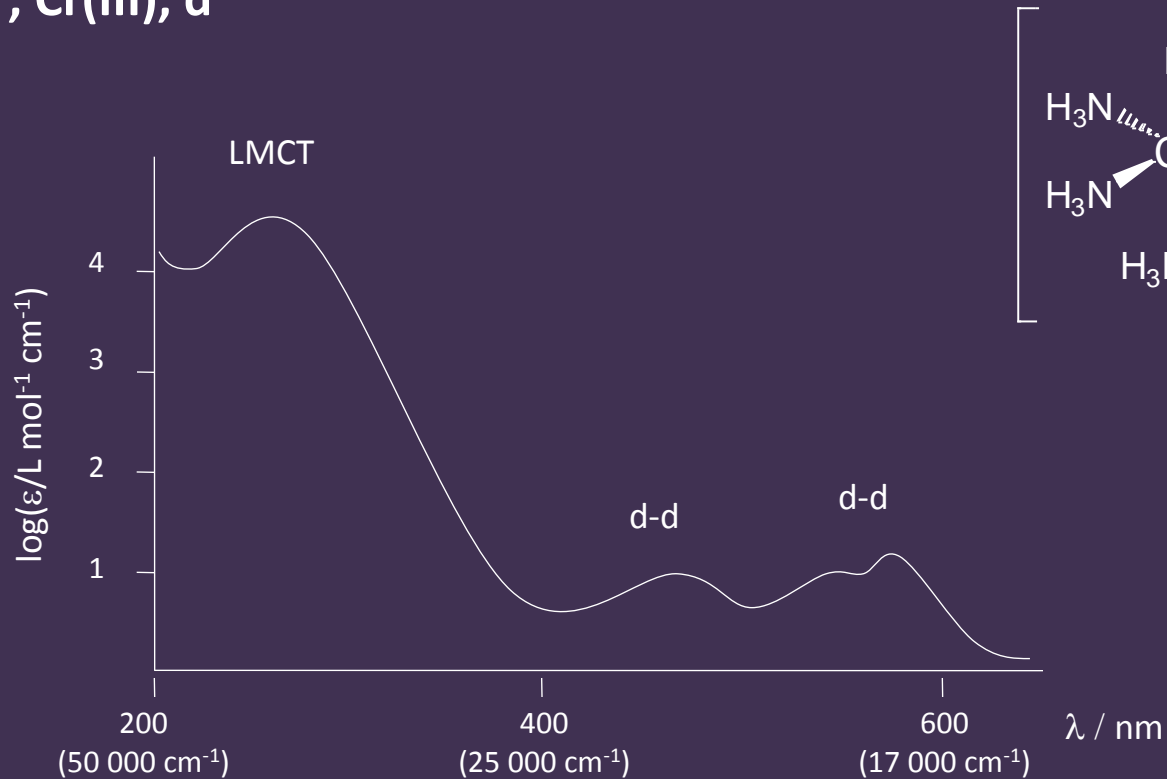
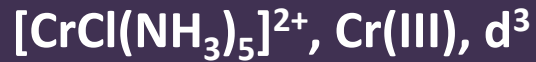
Crocoite:  $\text{PbCrO}_4$ , mineral cor laranja:  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$

Vanadite:  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ , mineral cor laranja:  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$

Estas transições de transferência de carga são responsáveis da absorção nas regiões azul, violeta e verde, resultando a cor alaranjada do mineral.

# Transições TCLM

Permitida por spin e Laporte



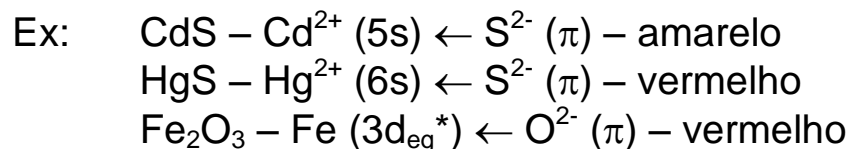
Como identificar transições de transferência de carga?

Intensidade muito alta

Solvatocromismo - variação de  $\lambda$  de absorção em diferentes solventes

## Transições de transferência de carga

São intensas, ocorrem geralmente no UV-Visível e principalmente se os ligantes possuem pares isolados de elétrons com energia relativamente alta (Ex. S e Se) ou se o metal central tem orbitais vazios de energia baixa.

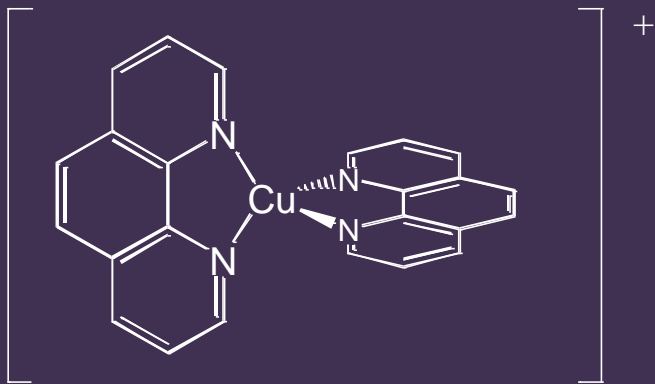


Tetraoxoânions de Metais – ex. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

N.OX.	Energias TCLM
+7	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> < TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> < ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
+6	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> < MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> < WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
+5	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> < NbO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> < TaO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

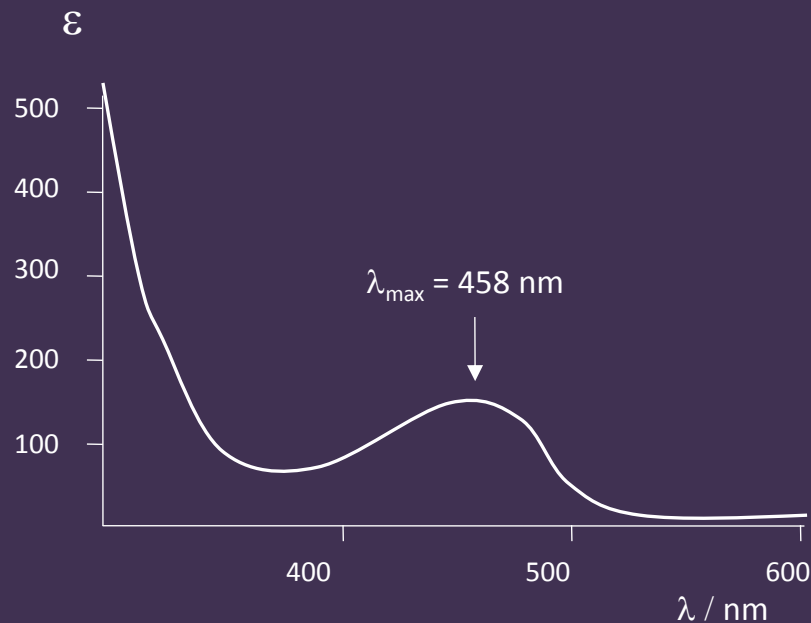
**TCML:** Ex: tris(bipiridina)rutênio(III) – [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

## Transições TCML



[Cu(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, Laranja escuro

## Permitida por spin e Laporte



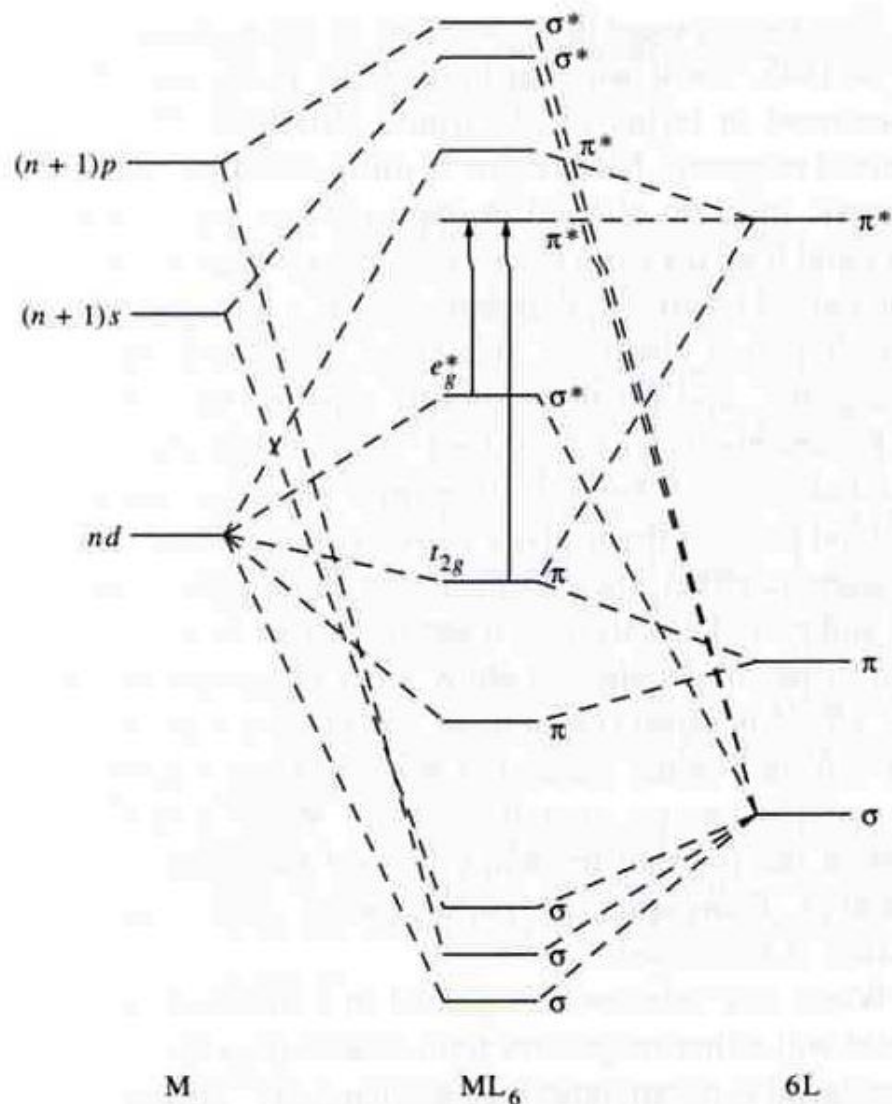
**TCML = Transferência de carga metal-ligante**

Metal rico em e<sup>-</sup>, baixa carga,  
**baixo** NOX

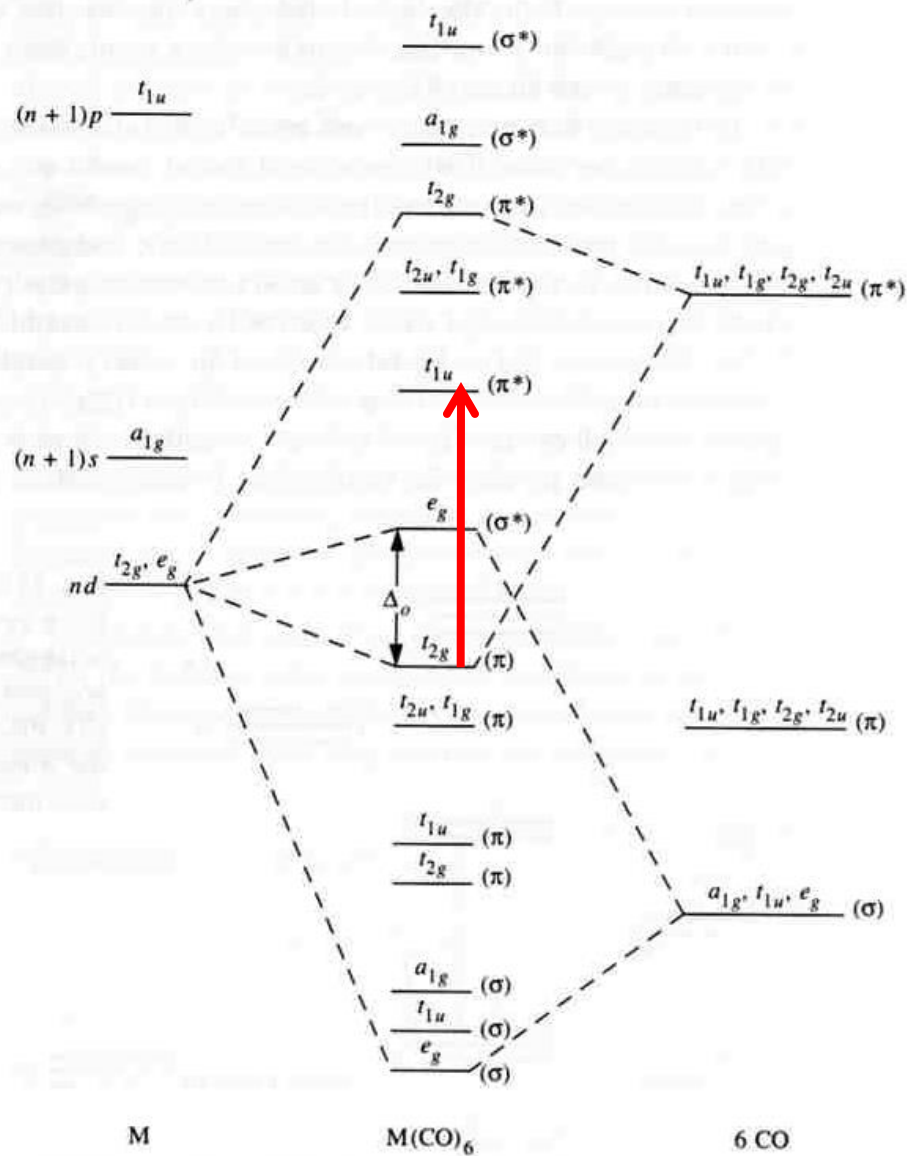
Cu(I), ion d<sup>10</sup>

Ligante π-acceptor com orbitais π\*  
"baixos"

1,10-fenantrolina



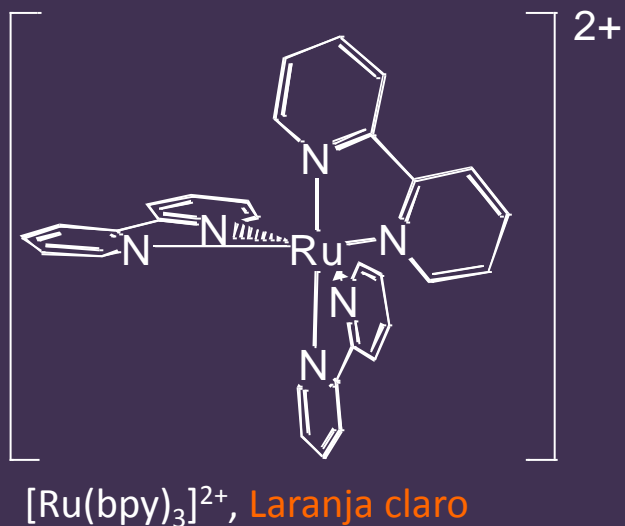
**Fig. 11.53** Simplified molecular orbital diagram for an octahedral  $ML_6$  complex showing possible metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transitions when both the  $t_{2g}$  and  $e_g^*$  orbitals are occupied and the ligands have empty  $\pi^*$  orbitals.



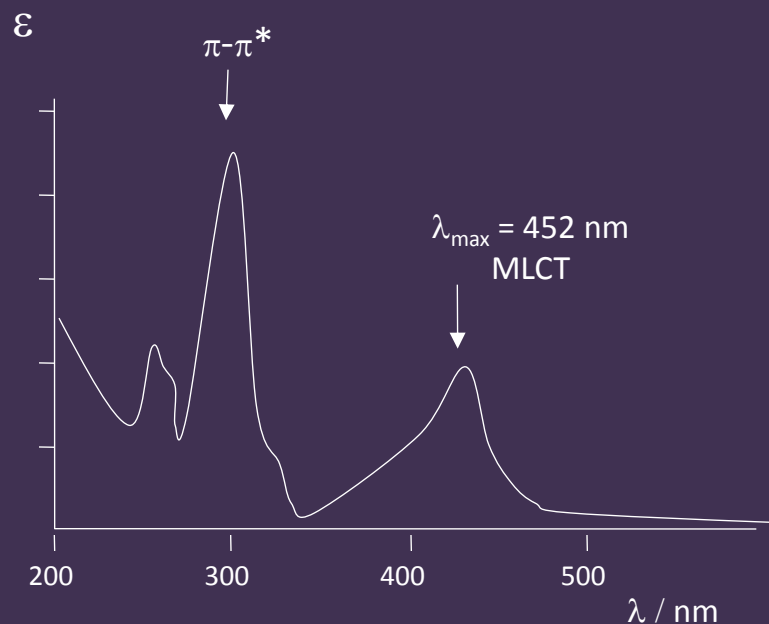
**Fig. 11.28** MO diagram for an octahedral  $M(CO)_6$  complex; both  $\sigma$  and  $\pi$  interactions are included. Correlation lines are drawn only to those molecular orbitals to which the metal  $d$  electrons contribute.



## Transições TCML



## Permitida por spin e Laporte



**TCML = Transferência de carga metal-ligante**

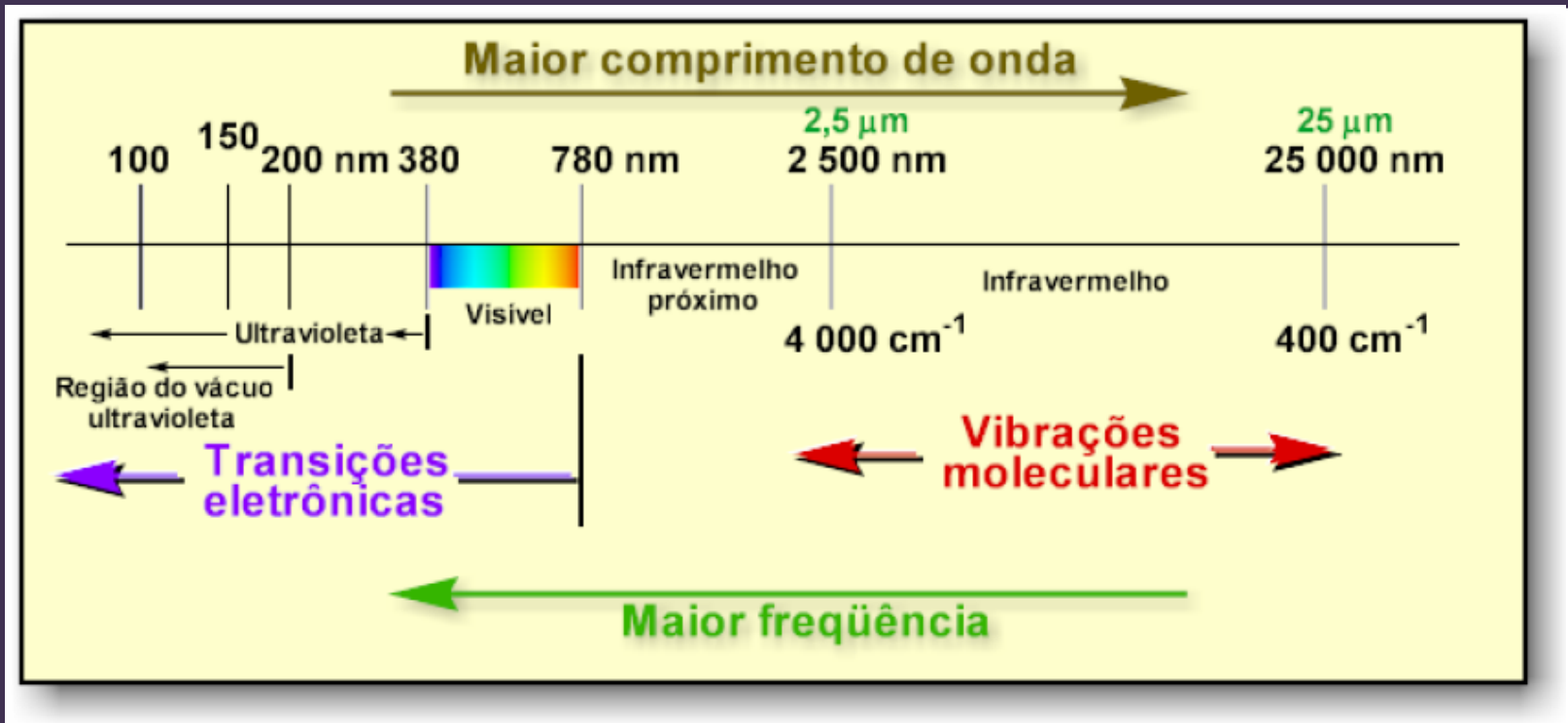
Metal rico em e<sup>-</sup>, baixa carga,  
**baixo** NOX

Ru(II), íon d<sup>6</sup>, baixo spin

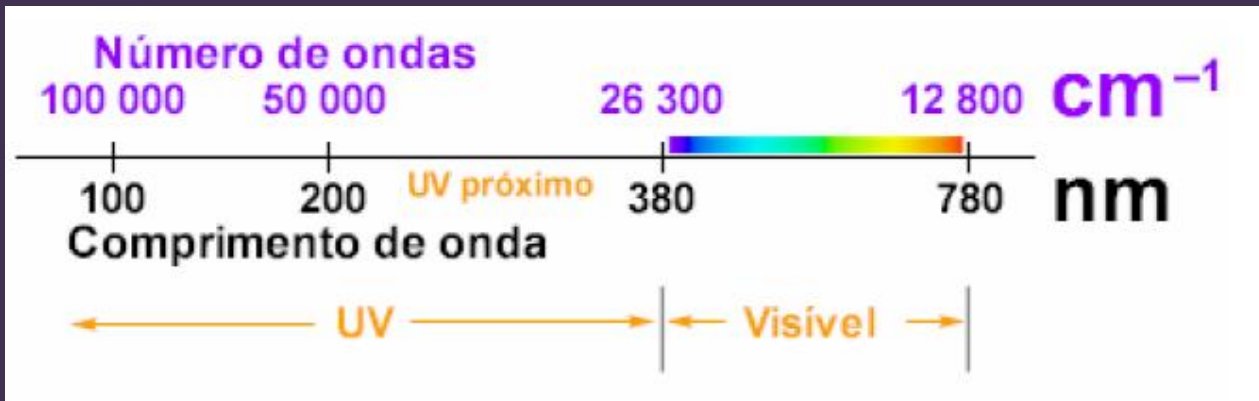
Ligante π-acceptor com orbitais π\*  
"baixos"

2,2'-bipiridina

# Espectroscopia



$$E = h \cdot \nu \qquad \nu = \frac{c}{\lambda} \qquad E = h \frac{c}{\lambda}$$



### Região do espectro

UV – Visível

Infravermelho

Microondas

Radiofreqüência

### Energia de Transição

Transição eletrônica

Vibracional

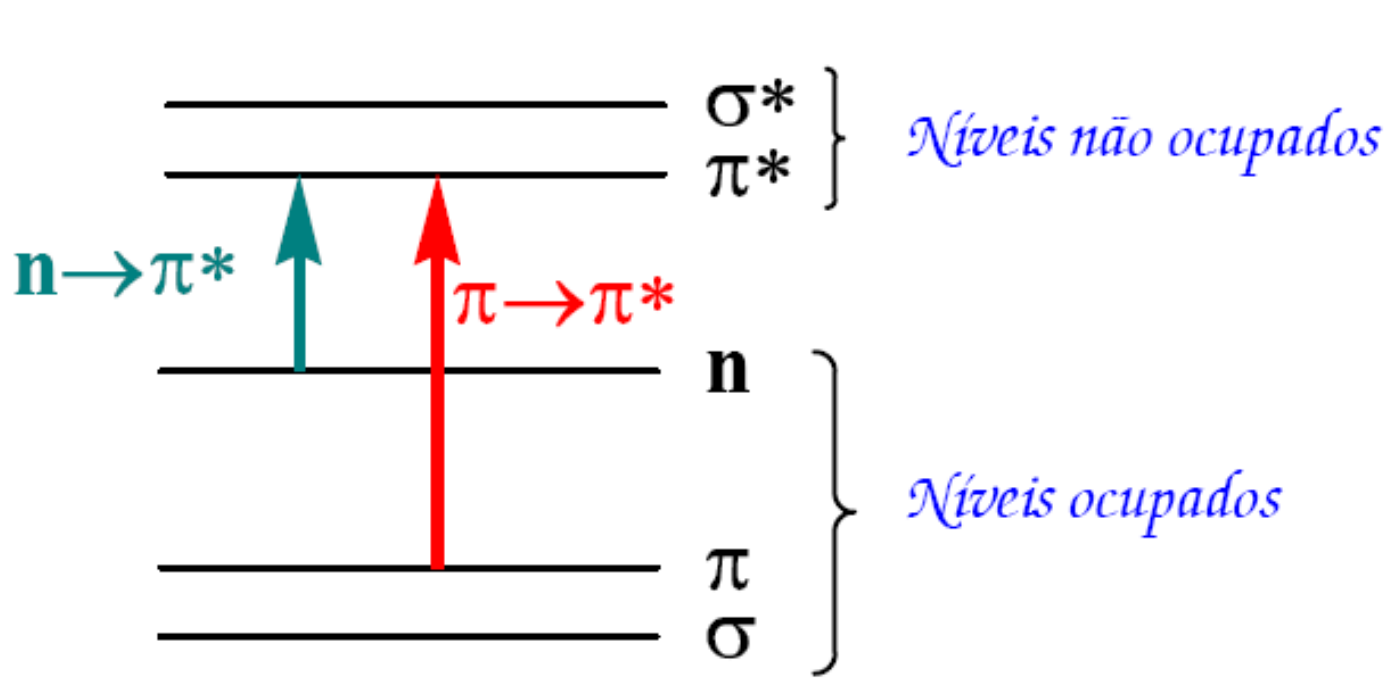
Rotacional

Spin Nuclear

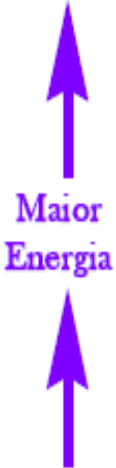
Spin eletrônico

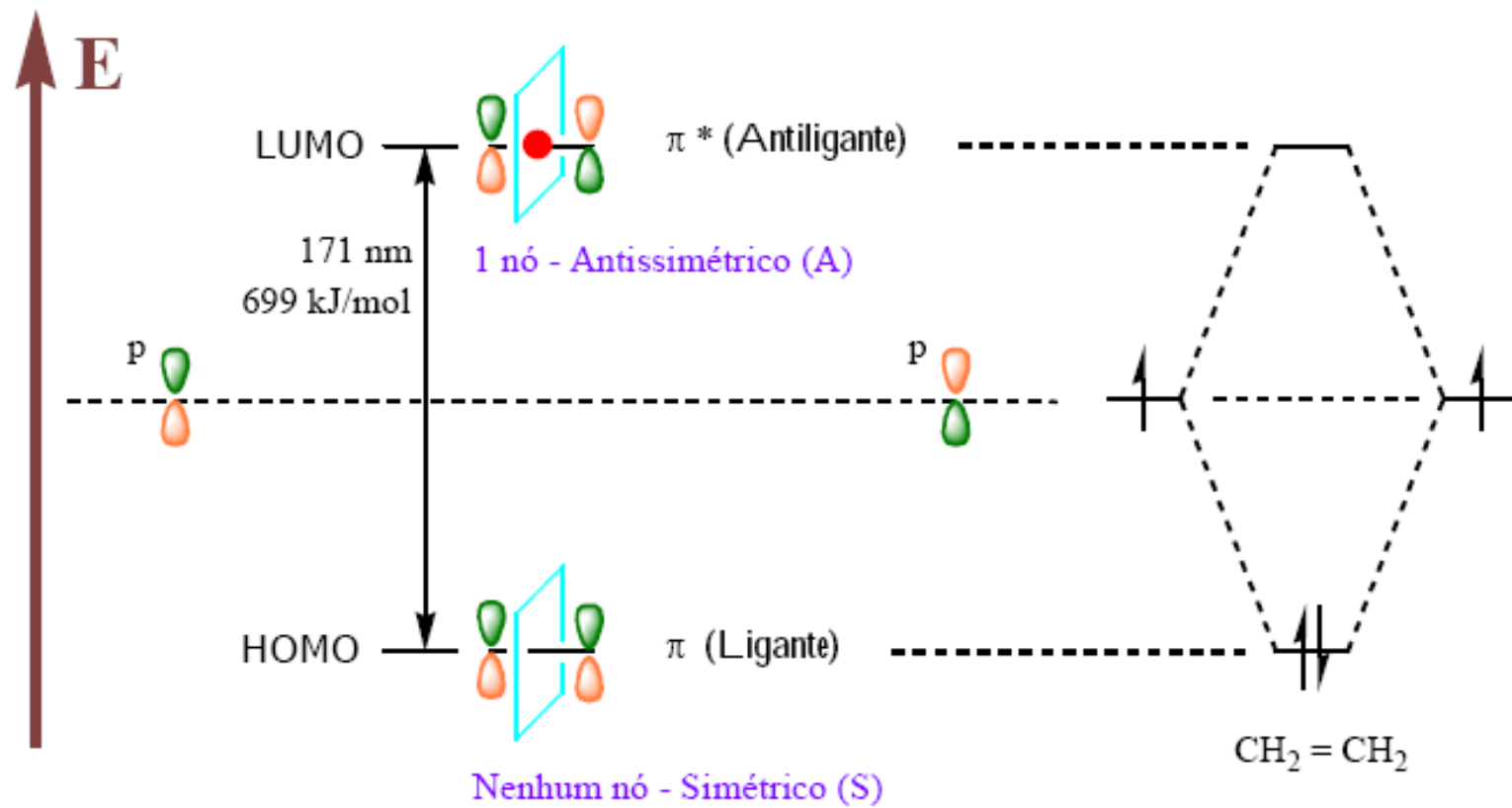
# Transições Eletrônicas

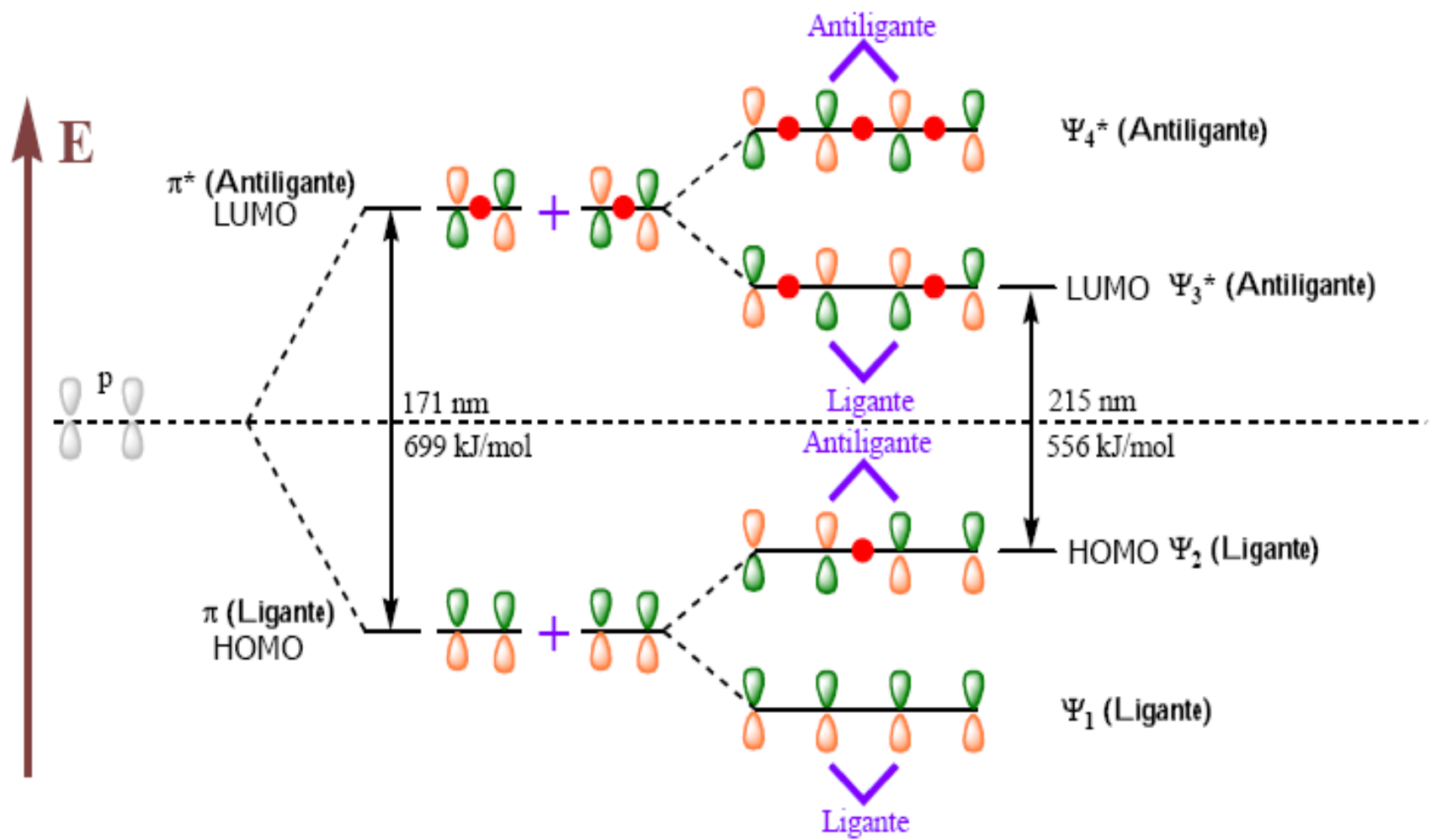
Energia



Energia varia de 125 a 650 kJ/mole

	Transições	Exemplos Gerais	Exemplos Específicos		
			Substrato	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E = h\nu$ (kJ/mol)
 <p>Maior Energia</p>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos	Etano	135	886
	$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, compostos carbonílicos	Etileno	165	725
	$n \rightarrow \sigma^*$	Compostos contendo O, N, S, Hal	Acetona	188	636
	$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos	Acetona	279	429





# Transições



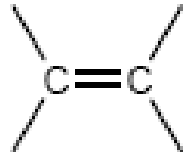

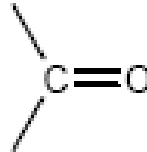



Transições	Exemplos Gerais	
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos	(UV vácuo) Ligação $\sigma$
$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, compostos carbonílicos	
$n \rightarrow \sigma^*$	Compostos contendo O, N, S, Hal	UV 150 – 260 nm Intensidade baixa e media Ligação $\sigma$ e pares de e- isolados
$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos	



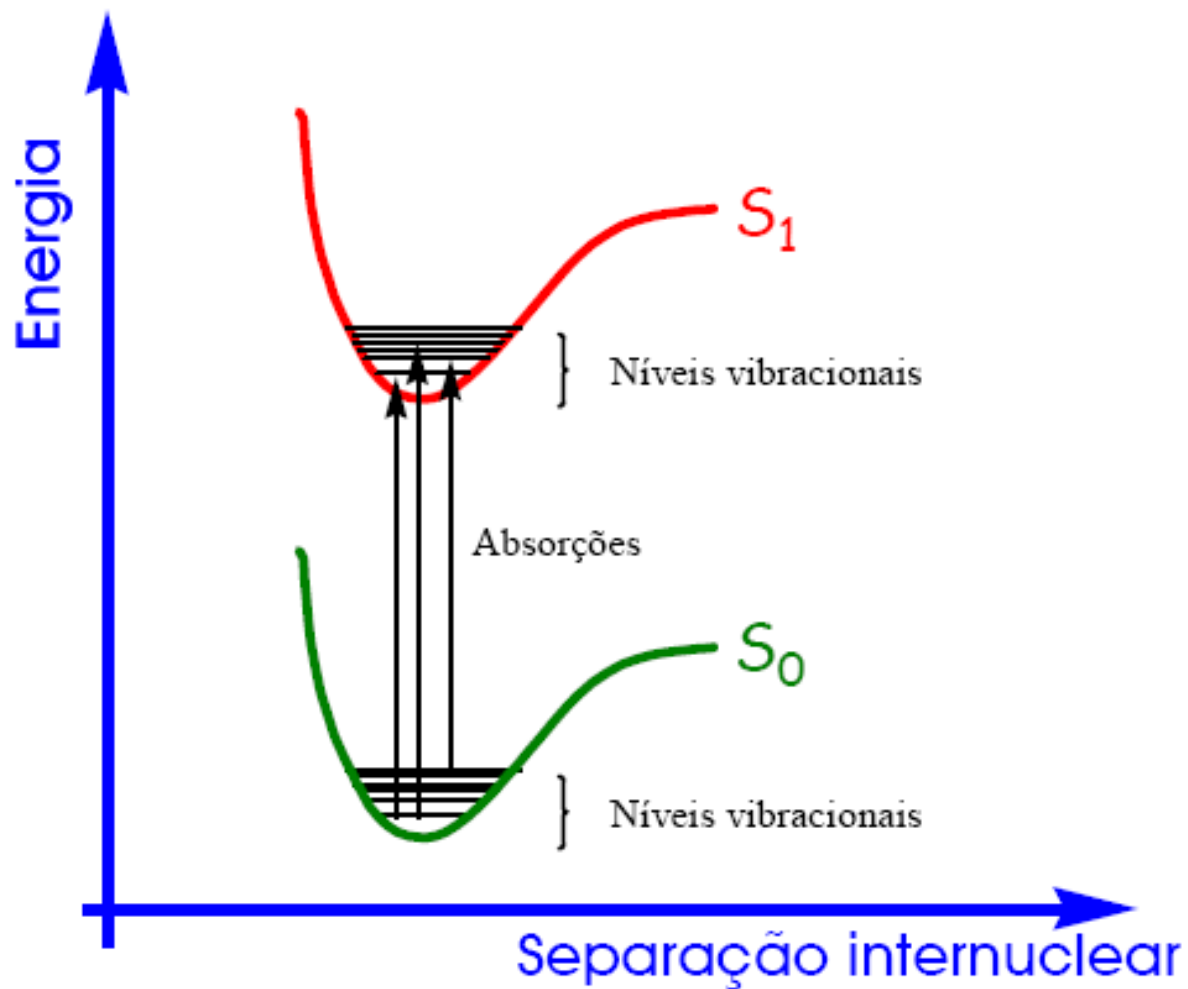


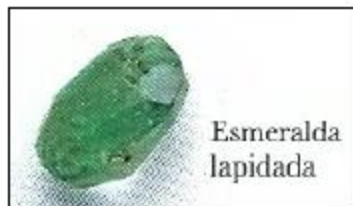
Transições	Exemplos Gerais	
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos	
$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, compostos carbonílicos	UV -Vis Intensidade alta Ligação $\pi$
$n \rightarrow \sigma^*$	Compostos contendo O, N, S, Hal	
$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos	UV Intensidade baixa Ligação $\pi$

# Cromóforos

Cromóforo	Exemplo	$\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon_{\text{max}}$ )	Transição
	Etileno	162 (15 400)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Acetileno	173 (10 000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Acetona	195 (9 100)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		274 (15)	$n \rightarrow \pi^*$
	Ácido acético	208 (32)	$n \rightarrow \pi^*$
	Acetamida	178 (9 500)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		220 (63)	$n \rightarrow \pi^*$
	Nitrometano	201 (5 000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		271 (17)	$n \rightarrow \pi^*$

# Bandas ou Linhas





## Ruby e esmeralda



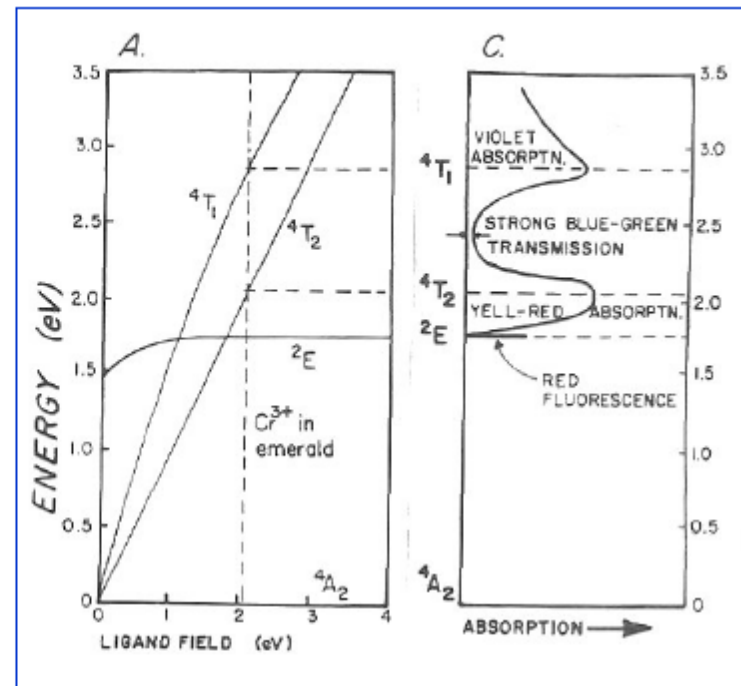
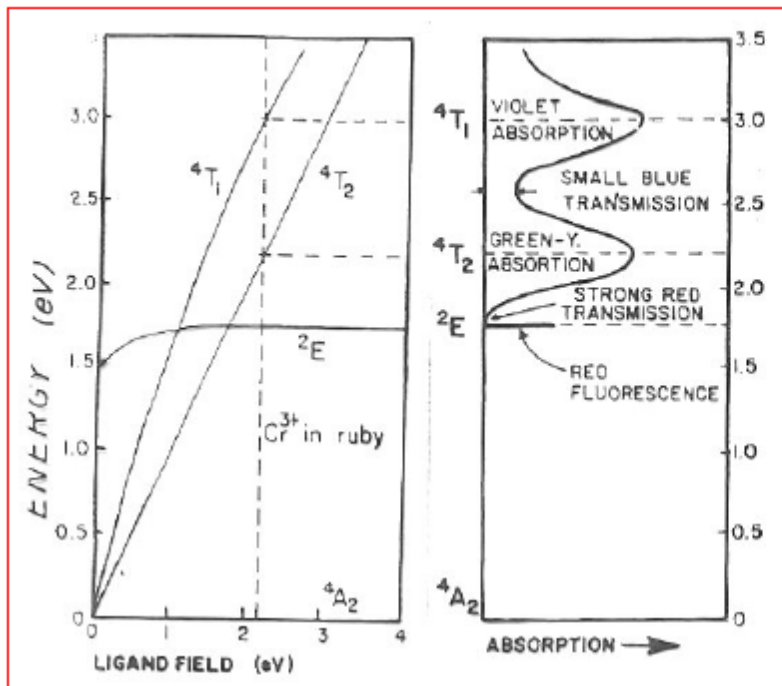
### CRISTAL DE RUBI

Conhecido como Rubi Edwardes, este cristal é de qualidade excepcional e pesa 162 quilates. Deve ter vindo dos depósitos de gemas de Mogok, Birmânia.

**Ruby** :  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$       Transição:  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2 : 2.23 \text{ eV}$

**Esmeralda** :  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} : \text{Cr}^{3+}$        ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2 : 2.05 \text{ eV}$

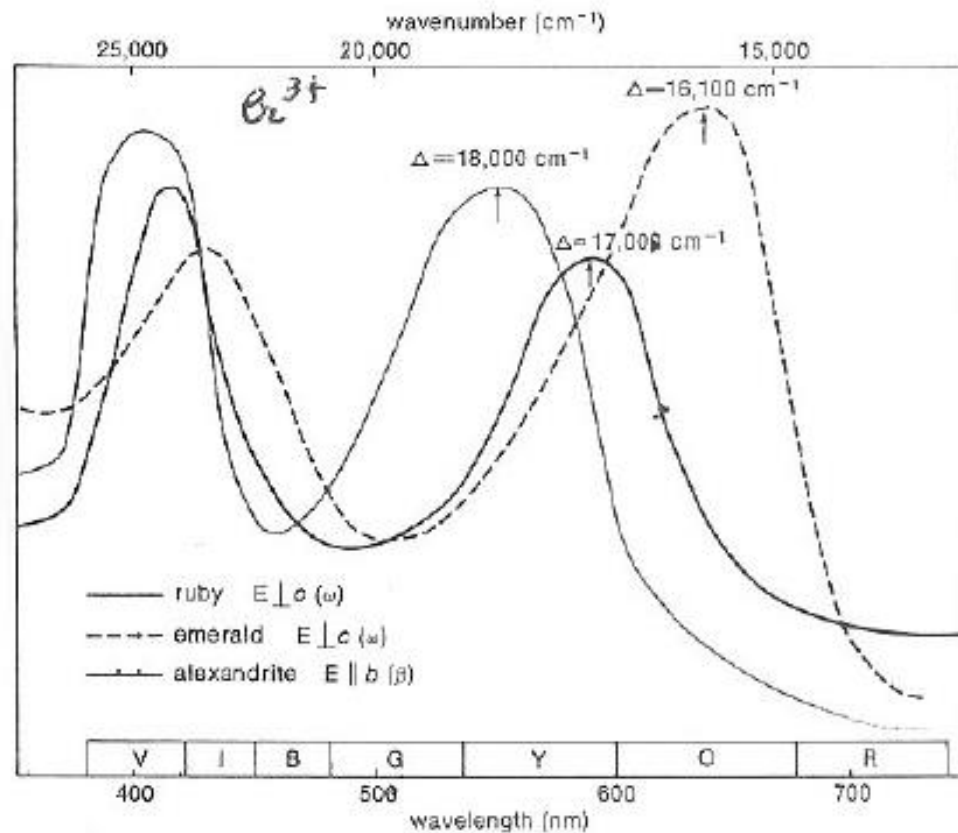
Nas duas pedras o  $\text{Cr}^{3+}$  substitui o  $\text{Al}^{3+}$  em sitios de coordenação 6, simetria octaédrica distorcida. O íon responsável pela cor é o mesmo nas duas pedras ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e ele está com a mesma valência (3+). De acordo com isto, a **esmeralda** deveria ter a mesma cor do **ruby** !



**Ruby** :  $4A_2 \rightarrow 4T_2 : 2.23 \text{ eV}$

**Esmeralda** :  $4A_2 \rightarrow 4T_2 : 2.05 \text{ eV}$

Como resultado da pequena diferença no campo cristalino, a linha vertical da transição no diagrama de energia se desloca de 2.23 eV para 2.05 eV. O nível  $4T_1$  é rebaixado de 3.0 para 2.8 eV, mudando a forma da banda de absorção no violeta do rubi. O nível  $4T_2$  abaixa de 2.23 para 2.02 eV, mudando também a forma da banda de absorção. Como resultado, a absorção verde – amarela no ruby muda para amarela - vermelha na esmeralda. A transmissão vermelha do rubi desaparece, mais a azul é alargada, dando a forte transmissão verde – azul típica da esmeralda



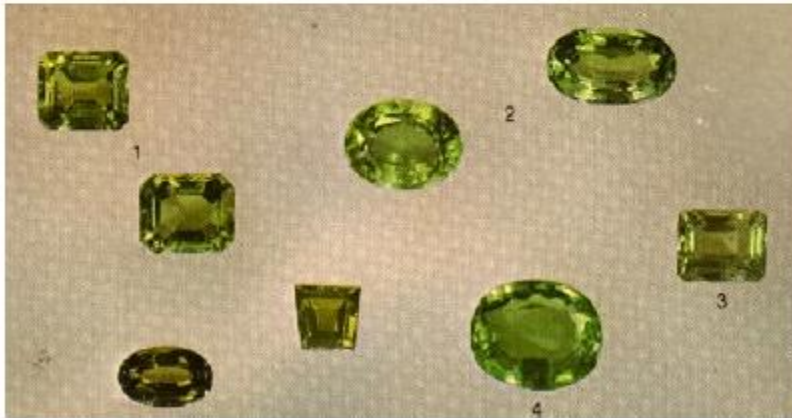
**Ruby** :  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$    
 **Esmeralda** :  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} : \text{Cr}^{3+}$    
 **Alexandrita** :  $\text{BeAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$

**Peridoto (olivina) :**  $\text{Fe}^{2+}/ \text{Mg}_2\text{SiO}_4$

O íon do metal de transição tem duas simetrias:

Sítios M1 :  $\text{Fe}^{2+}$  em simetria octaédrica com distorção tetragonal ( $D_{4h}$ )

Sítios M2 :  $\text{Fe}^{2+}$  sítios não centrosimétricos, octaédricos com distorção trigonal ( $C_{3v}$ )



**1 OLIVINA**

Cristais verde-transparente de olivina são raros e conhecidos como peridotots (pág. 54).



**Nassau:** *The physics and chemistry of colors.*  
**Laeffler & Burns:** *Colors of gems and minerals.* American Scientist **64**, 636 (1976)  
**Schumann,** *Gemas do mundo.*

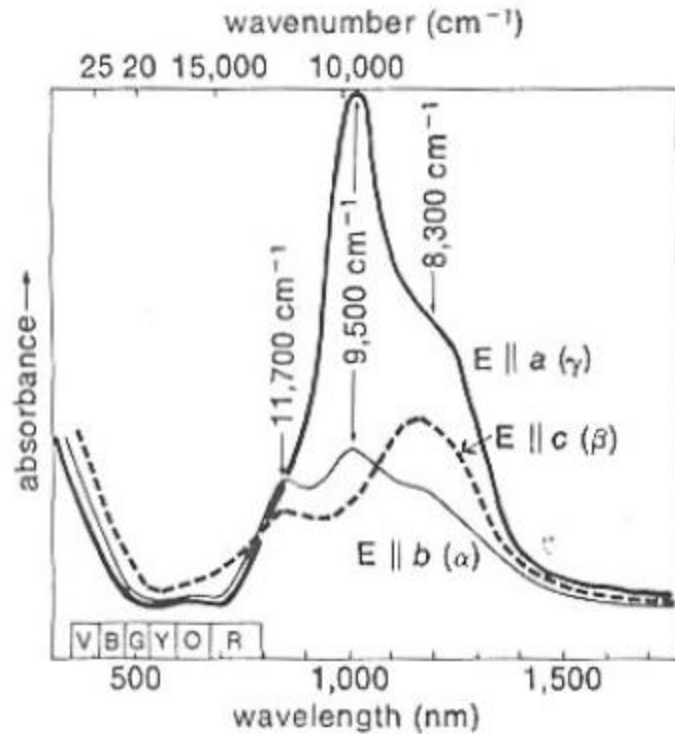
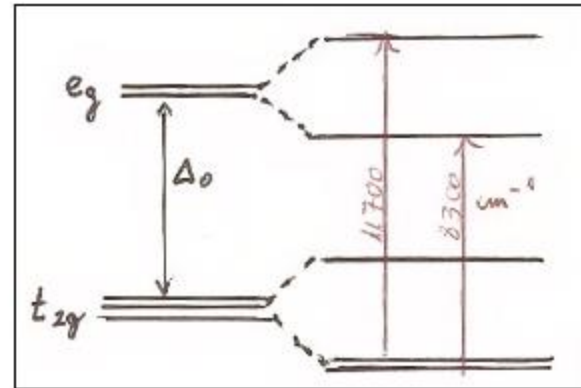
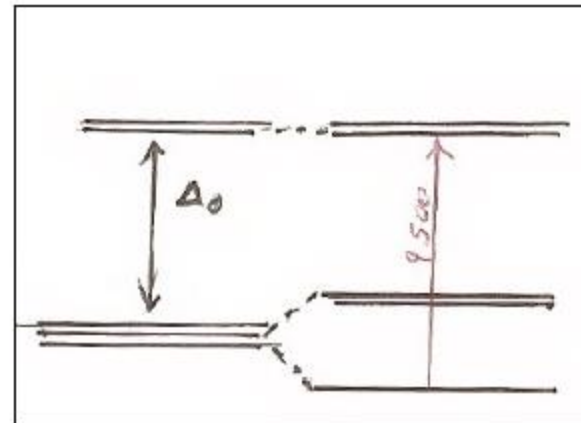


Figure 6. The optical absorption spectra of peridot ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) show features at 8,300 and 11,700  $\text{cm}^{-1}$  and at 9,500  $\text{cm}^{-1}$  which are the spin-allowed crystal field transitions in  $\text{Fe}^{2+}$  in the M1 and M2 sites, respectively. These correlate with the allowed transition energies shown in Figure 5.  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  are the three optical directions of peridot along which the polarized spectra are obtained. (After Burns 1970.)



Sítio  
M1



Sítio  
M2

A forte absorção na região do vermelho é responsável da cor verde amarela  
Caraterística do mineral.



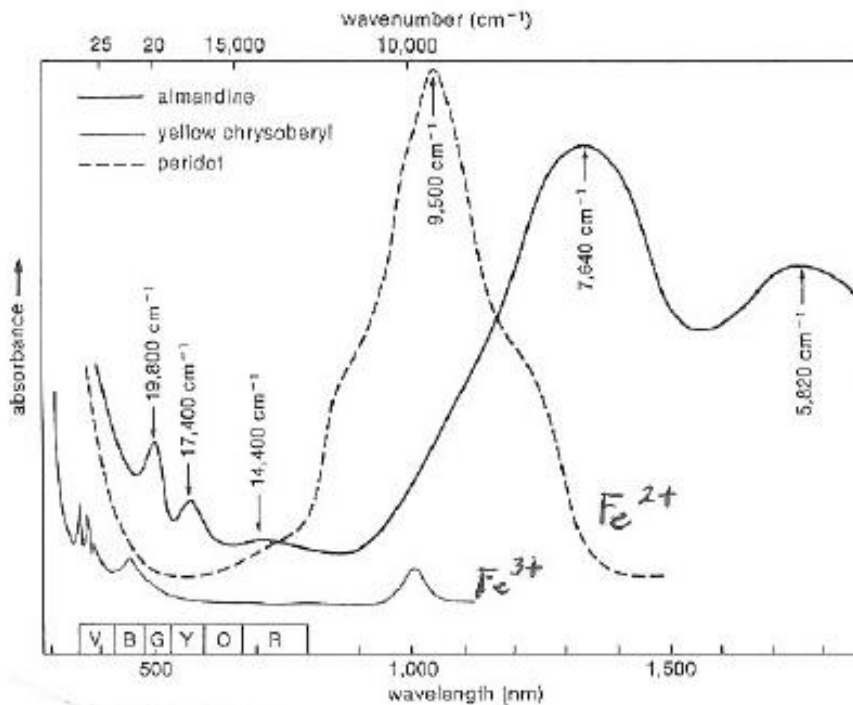
## Chrysoberil: $\text{Al}_2\text{BeO}_4 : \text{Fe}^{3+}$

Absorve fortemente na região violeta e Azul dando uma cor amarela ao mineral

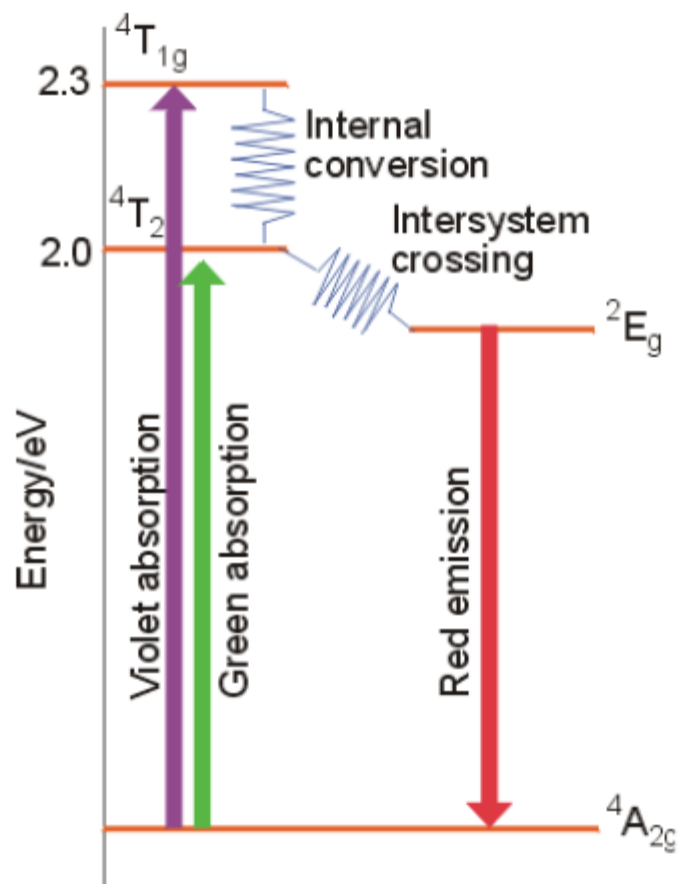
Os sítios de  $\text{Al}^{3+}$  ocupados pelo  $\text{Fe}^{3+}$  tem a mesma geometria que os sítios de  $\text{Mg}$  ocupados pelo  $\text{Fe}^{2+}$  em  $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$

A diferenças nos espectros de absorção se devem as diferenças nas estrutura eletrônica do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

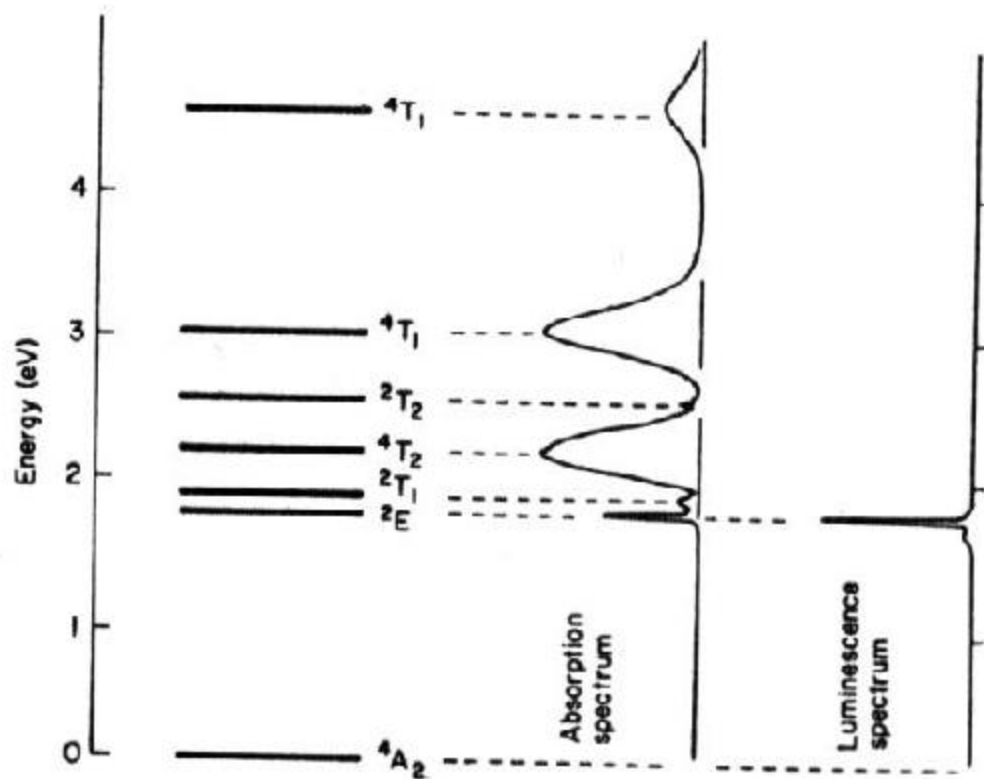
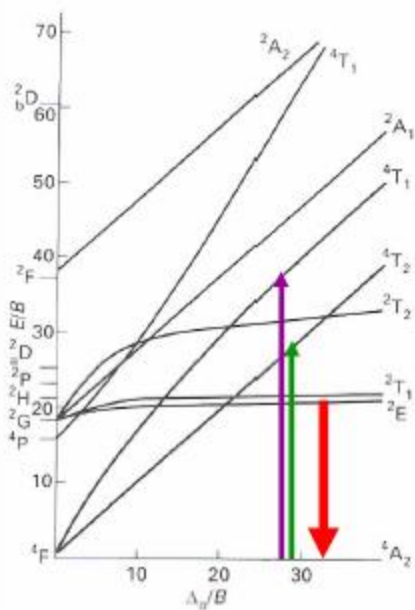
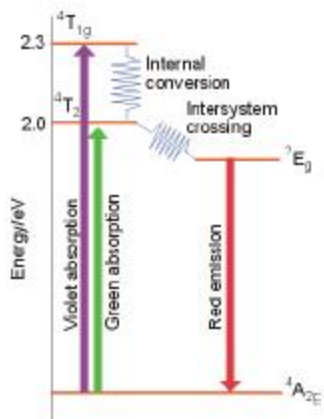
As transições no  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) é proibida por spin enquanto que as de  $\text{Fe}^{2+}$  são Permitidas (conservam o número de eletrons desemparelhados)



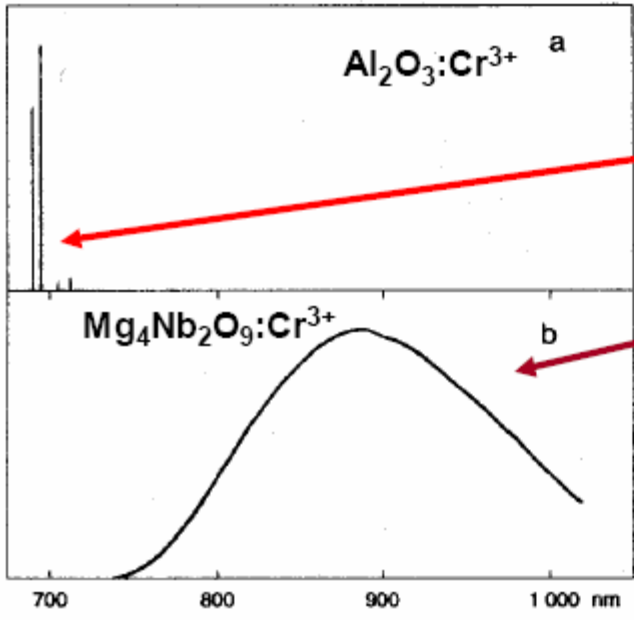
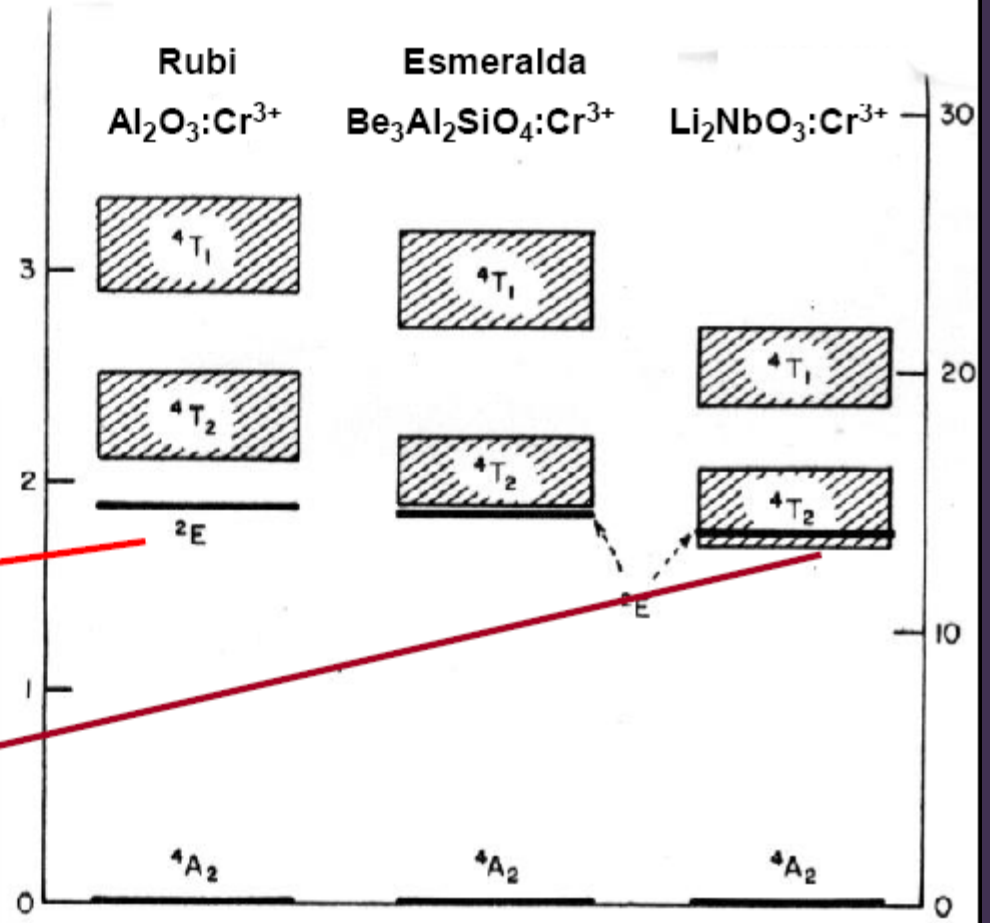
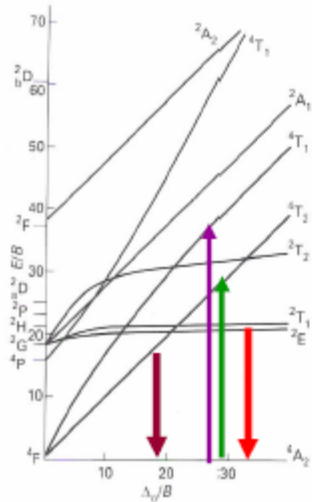
## Luminescência – sistema $d^3$



# Absorção do $\text{Cr}^{3+}$ ( $d^3$ )



# Luminescência



# LASER

TRANSIÇÕES ENVOLVIDAS EM UM LASER DE RUBI DE TRÊS NÍVEIS. O MEIO LASER, RUBI, CONSISTE DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  DOPADO COM ÍONS  $\text{Cr}^{3+}$ .

