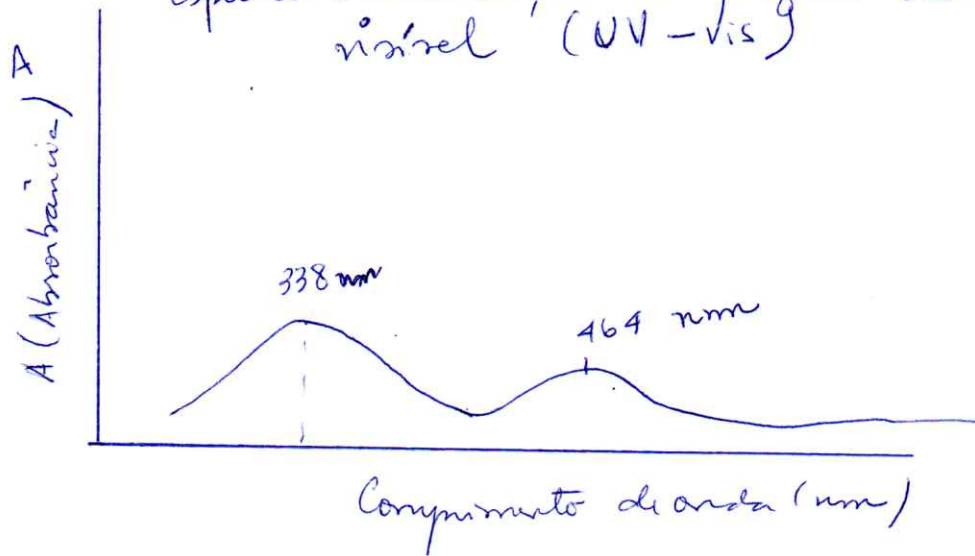


$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
 Espectro de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis) Co^{3+} d^6



1. A partir dos espectros observar:

- Nº de bandas
- Posição das bandas (λ_{max})
- Intensidade das bandas

2. Espectro acima:

- 2 bandas
- ● banda 2 em 338 nm
- ● banda 1 em 464 nm

3. Transformar em cm^{-1} ($1/\text{nm} \times 10^7$)

Banda 2 = 338 nm	\Rightarrow	29 600 cm^{-1} (ν_2)
Banda 1 = 464 nm	\Rightarrow	21 550 cm^{-1} (ν_1)

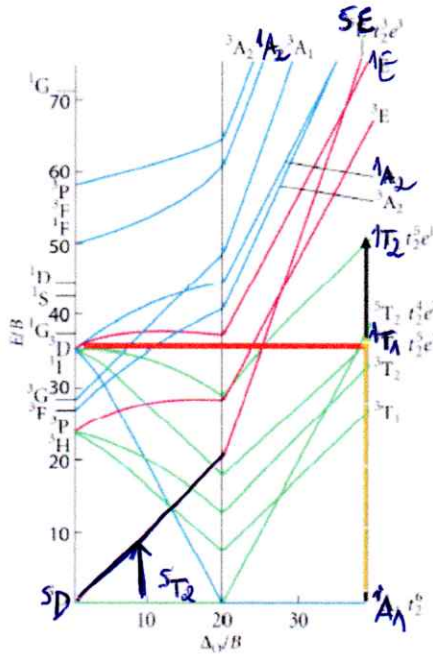
4. Como se trata de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \Rightarrow$ know que a configuração sua:



• Vamos analisar o diagrama de Tanabe Sugano para d^6

Como determinar os parâmetros B e Δ ?

Diagrama de Tanabe-Sugano
d6



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

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

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

$$2^\circ) E/B = 38 \quad 3^\circ) \Delta_0/B = 40$$

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

$$B = 570 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta_0 = 22.800 \text{ cm}^{-1}$$

5. Em campo fraco temos:

- Estado fundamental 5T_2

- A possível transição permitida por spin seria



- Como temos 2 bandas, não pode ser de campo fraco

6. Em campo forte:

Estado fundamental: ${}^1A_{1g}$

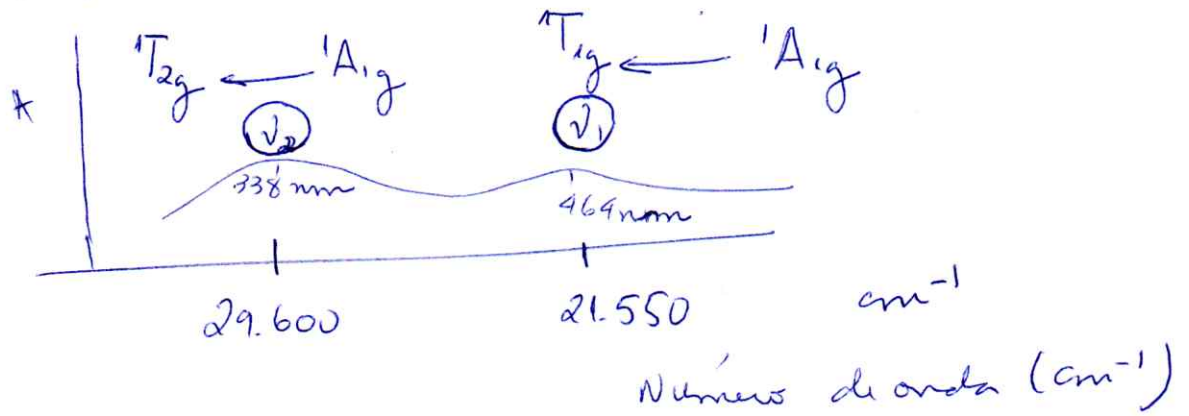
Transições possíveis:

$${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g} (\nu_1)$$

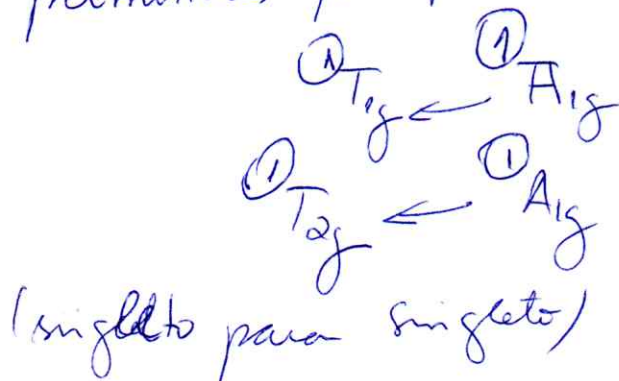
$${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} (\nu_2)$$

* Até poderiam ter mais bandas, mas seria de muito maior energia.

7. Atribuição das bandas



São duas bandas d-d; proibidas por Rayote (d-d) mas são permitidas por Spuri



8. Vamos achar qual a posição no Tanase Sugano que corresponde a proporção em energia de v_1/v_2

$$\frac{v_1}{v_2} = 0,728 \quad \frac{21550}{29.600} \approx 0,728$$

No diagrama, com a ajuda de uma régua mediu a distância de ${}^1A_{1g}$ para ${}^1T_{1g}$ e ${}^1A_{1g}$ para ${}^1T_{2g}$ e a proporção que deu 0,728 será a posição que analisaremos

$$\frac{3,4 \text{ cm}}{4,8 \text{ cm}} \approx 0,71 \quad \text{faremos } \Delta_0/B = 40$$

(2)

9) Para a primeira transição



Sabemos que $E = 21.550 \text{ cm}^{-1}$ e no Tanabe Sugano

$${}^1T_1 \rightarrow \text{em } g \Rightarrow E/B = 38$$

$$\frac{E}{B} = 38$$

$$\frac{21550}{B} = 38$$

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

10) Calcular Δ_0

$$\frac{\Delta_0}{B} = 40$$

$$\Delta_0 = 40 \cdot 570 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_0 = 22.800 \text{ cm}^{-1}$$

* Comparar Δ_0 com os complexos preparados e sentir força do campo ligante (seu espectroquímica)

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 (cm^{-1}) para o íon livre

Metá	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 Co^{2+} no complexo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ no slide anterior é:
- $B' = 570 \text{ cm}^{-1}$
- O valor de B para o íon livre é $B = 1065 \text{ cm}^{-1}$

11) Podemos avaliar o grau covalente e a ligação neste complexo \rightarrow efeito nefelauxético

$$\beta = \frac{B'}{B_{\text{ion livre}}}$$

O parâmetro de Racah (B) para o íon livre é tabelado

$$B_{\text{Co}^{3+}} = 1065$$

Qto + distante for o valor de B calculado; maior será a covalência

$$\beta = \frac{570}{1065} = \underline{\underline{0,53}}$$