

# Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

## Química de Coordenação – Aula 6



Roberto B. Faria

[faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

[www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)



Departamento de Química Inorgânica

02/08/2021

# Espectroscopia UV-vis

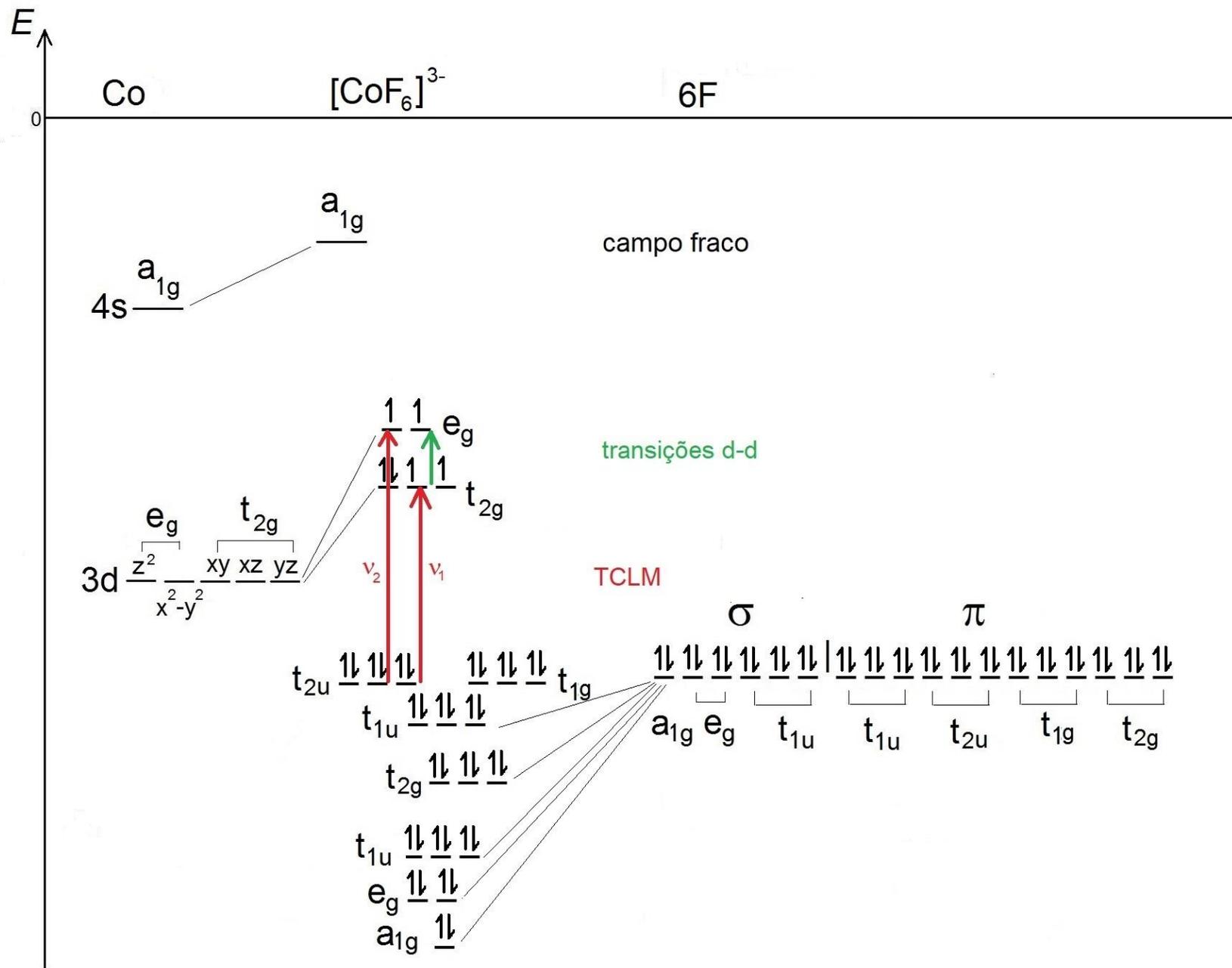
## Bandas de Transferência de Carga

- Só podem ser explicadas pela Teoria de Orbitais Moleculares

# Bandas de Transferência de Carga

Uma indicação da existência das bandas de transferência de carga é a existência de compostos  $d^0$  e  $d^{10}$ , **fortemente coloridos**.

$\text{HgI}_2$	$\text{Hg}^{2+} (d^{10})$	vermelho
$\text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{7+} (d^0)$	violeta intenso
$\text{BiI}_3$	$\text{Bi}^{3+} (d^{10})$	laranja



Bandas de  
Transferência de Carga  
ligante  $\rightarrow$  metal  
TCLM

Ligantes  $\pi$  doadores

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

	$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2 - \nu_1$
$[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ $d^5$	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^4$	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^6$	—	38.200	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^6$	—	27.000 a 33.000	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^6$	—	20.000 a 30.000	

As bandas de transferência de carga possuem  $\epsilon$  grande ( $\nu_1$ :  $600 < \epsilon < 7.500$ ;  $\nu_2$ :  $7.000 < \epsilon < 20.000$ ) pois não são proibidas por Laporte e são sempre muito largas indicando que são grupos de bandas.

As bandas TCLM  $\nu_1$  têm largura à meia altura de 400 a 1.000  $\text{cm}^{-1}$

As bandas TCLM  $\nu_2$  têm largura à meia altura de 2.000 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

- A largura das bandas é resultado da vibração molecular.
- Os orbitais  $e_g$  apontam na direção dos ligantes, sendo mais sensíveis à vibração (suas energias variam mais), do que os orbitais  $t_{2g}$  que são então menos sensíveis à vibração (suas energias variam menos).
- Assim, as bandas de transferência de carga TCLM  $\nu_2$  têm maior largura que as bandas  $\nu_1$ .

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

	$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2 - \nu_1$
$[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ $d^5$	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^4$	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^6$	—	38.200	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^6$	—	27.000 a 33.000	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^6$	—	20.000 a 30.000	

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

- Complexos idênticos com ligantes  $\pi$  doadores como cloreto, brometo e iodeto, apresentam bandas de transferência de carga TCLM com energias decrescentes.
- Este comportamento é função da energia cada vez maior dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  dos ligantes  $\pi$  doadores, que assim se aproximam da energia dos orbitais  $d$  do metal.

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

	$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2 - \nu_1$
$[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ $d^5$	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^4$	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^6$	—	38.200	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^6$	—	27.000 a 33.000	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^6$	—	20.000 a 30.000	

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

- O aumento do estado de oxidação do metal diminui a energia das bandas de transferência de carga TCLM.
- Este comportamento é função da energia cada vez menor dos orbitais  $d$  do metal, que assim se aproximam da energia dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  dos ligantes  $\pi$  doadores.

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

	$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2 - \nu_1$
$[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ $d^5$	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^4$	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^6$	—	38.200	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^6$	—	27.000 a 33.000	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^6$	—	20.000 a 30.000	

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

- Descendo no grupo dos metais de transição, do segundo para o terceiro período, do Ru para o Os, a energia das bandas TCLM aumentam.
- Este comportamento é função da energia dos orbitais d dos metais, que aumentam na sequência  $3d < 4d < 5d$ , à medida que os átomos têm mais camadas e os elétrons ficam cada vez mais longe dos seus respectivos núcleos.

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

	$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2 - \nu_1 = \Delta_o$
$[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ $d^5$	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^4$	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^6$	—	38.200	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^6$	—	27.000 a 33.000	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^6$	—	20.000 a 30.000	

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

- O aumento do estado de oxidação do metal aumenta a diferença  $\nu_2 - \nu_1 = \Delta_o$
- Isso pode ser explicado pela Teoria do Campo Cristalino (TCC), considerando que um metal com maior carga positiva atrai mais os ligantes, aumentando a repulsão sobre os orbitais  $e_g$  e, conseqüentemente, aumentando o  $\Delta_o$

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

	$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2 - \nu_1 = \Delta_o$
$[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ $d^5$	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^4$	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^4$	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^4$	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ $d^6$	—	38.200	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ $d^6$	—	27.000 a 33.000	
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ $d^6$	—	20.000 a 30.000	

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ doadores

- A diferença  $\nu_2 - \nu_1 = \Delta_o$  aumenta na sequência dos ligantes  $I < Br < Cl$
- Isso pode ser explicado pela Teoria do Campo Cristalino (TCC), considerando a Série Espectroquímica.

Campo fraco

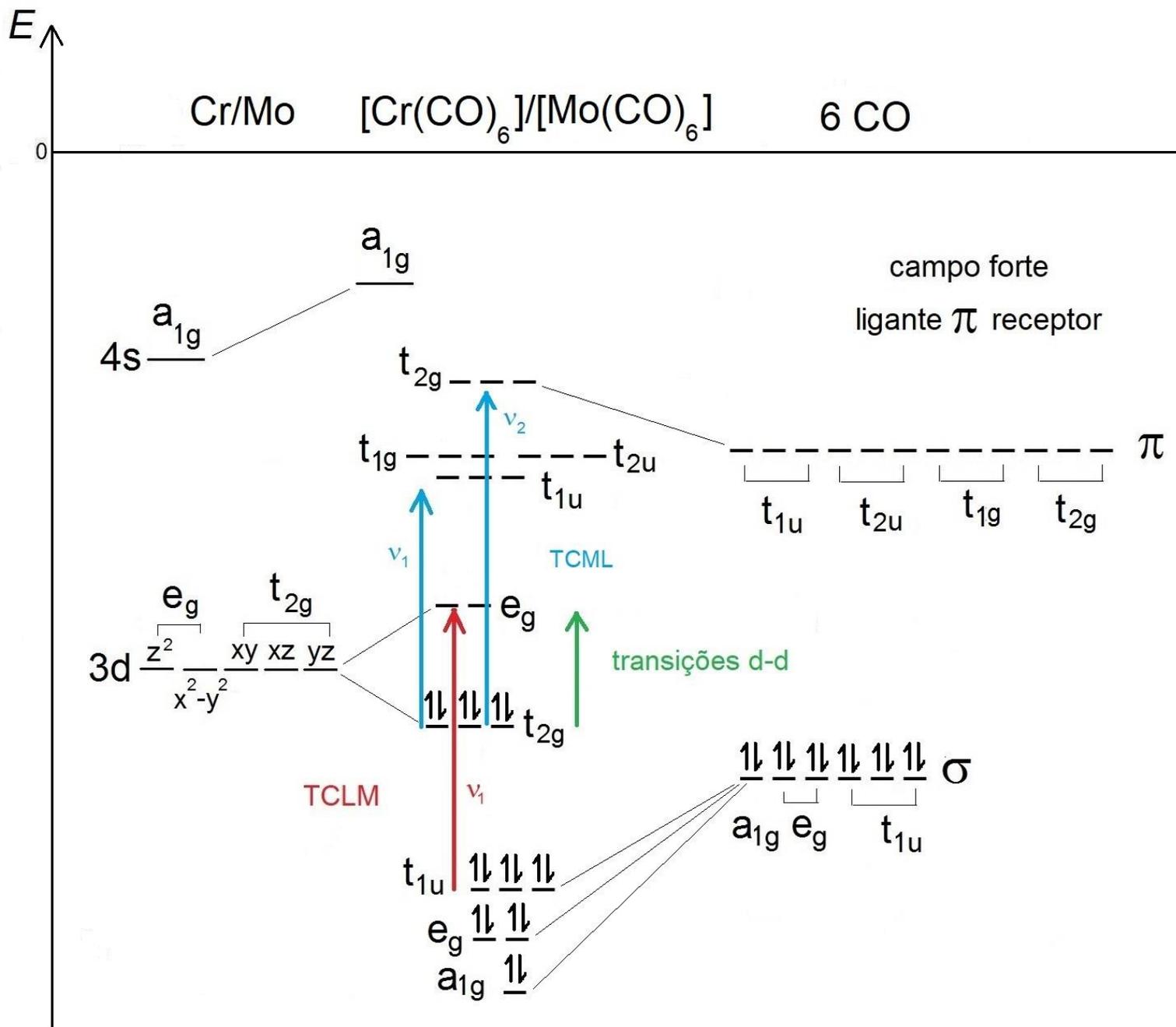
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < ONO^-$ ,  $OPCl_3 < N_3^- < F^- < OS(CH_3)_2 < OC(NH_2)_2$ ,  $OH^- < ox$ , malonato,  $O^{2-}$

$< OH_2 < NCS^- < py < NH_3 < en$ ,  $SO_3^{2-} < bipy < phen < NO^{2-} < PPh_3 < CH_3^-$ ,  $C_6H_5^- < CN^- < CO$

Campo forte

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ receptores

	$T_{2g} \rightarrow \pi$ (não ligante)	$T_{2g} \rightarrow T_{2g}^*$
$[\text{Cr}(\text{CO})_6] d^{4+2}$	35.800	44.500
$[\text{Mo}(\text{CO})_6] d^{4+2}$	35.000	43.000



Bandas de  
Transferência de Carga  
metal  $\rightarrow$  ligante  
TCML

Ligantes  $\pi$  receptores

# Bandas de Transferência de Carga – Ligantes $\pi$ receptores

- Descendo no grupo dos metais de transição, do Cr para o Mo, a energia das bandas TCML diminuem.
- Este comportamento é função da energia dos orbitais d dos metais, que aumentam na sequência  $3d < 4d < 5d$ , à medida que os átomos têm mais camadas e os elétrons ficam cada vez mais longe dos seus respectivos núcleos.

As bandas TCLM para estes complexos, costumam se apresentar em regiões de alta energia, fora da janela espectral usual.