

Métodos Espectroscópicos em Química Inorgânica (IQG-475)

Aula 2



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria



Departamento de Química Inorgânica

19/08/2020

Espectroscopia UV-vis

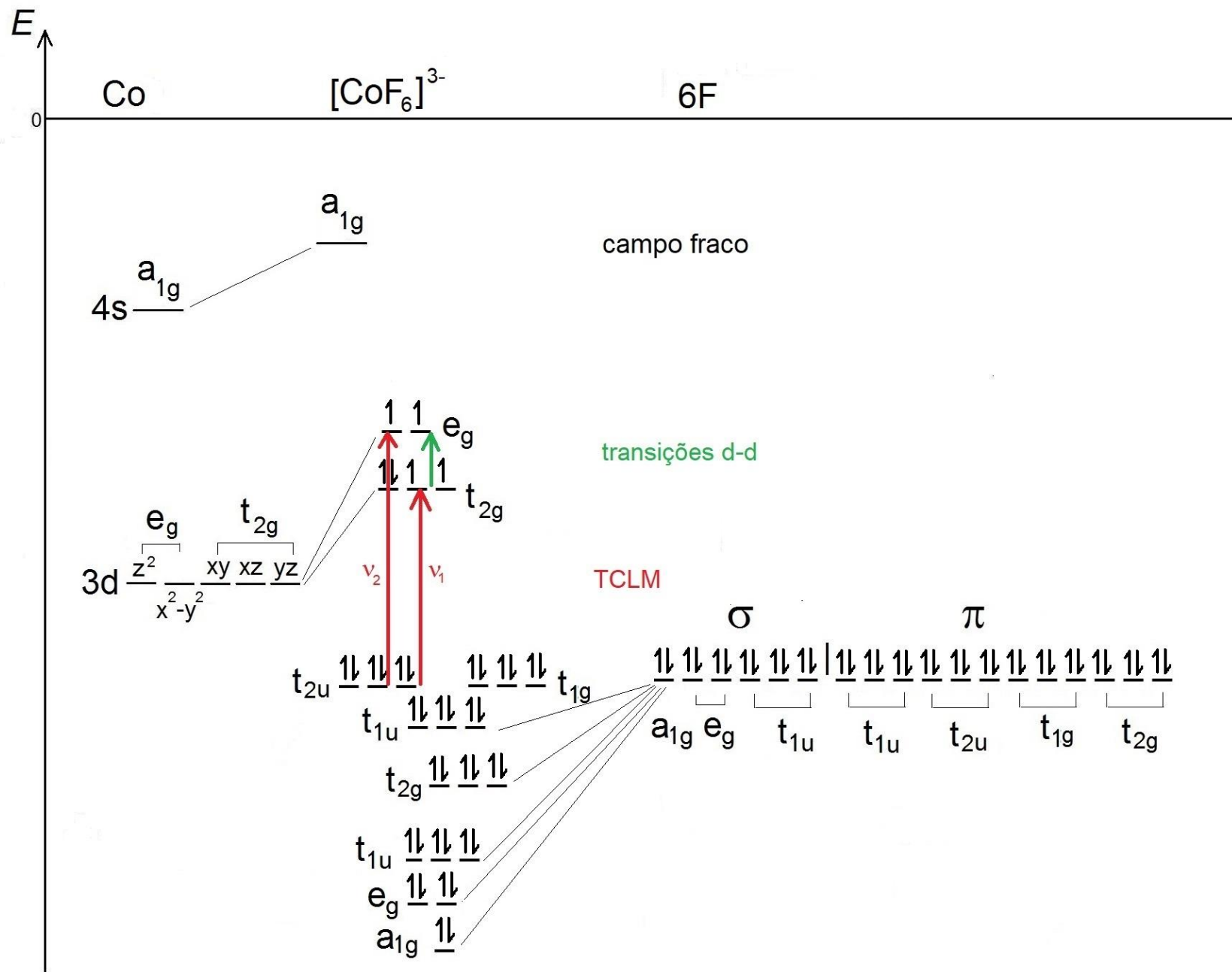
Bandas de Transferência de Carga

- 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**.

HgI_2	$\text{Hg}^{2+} (d^{10})$	vermelho
MnO_4^-	$\text{Mn}^{7+} (d^0)$	violeta intenso
BiI_3	$\text{Bi}^{3+} (d^{10})$	laranja



Bandas de
Transferência de Carga
ligante \rightarrow metal
TCLM

Ligantes π doadores

Como exemplo de bandas de transferência, veja os espectros dos complexos de Cr(III) – d^3

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/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 ϵ grande (ν_1 : $600 < \epsilon < 7.500$; ν_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 ν_1 têm largura à meia altura de 400 a 1.000 cm^{-1}

As bandas TCLM ν_2 têm largura à meia altura de 2.000 a 4.000 cm^{-1}

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π 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 ν_2 têm maior largura que as bandas ν_1 .

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/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 π doadores

- Complexos idênticos com ligantes π 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 σ e π dos ligantes π doadores, que assim se aproximam da energia dos orbitais d do metal.

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/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 π 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 σ e π dos ligantes π doadores.

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/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 π 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 π doadores

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/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 π 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 Δ_o

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/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 π 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-}

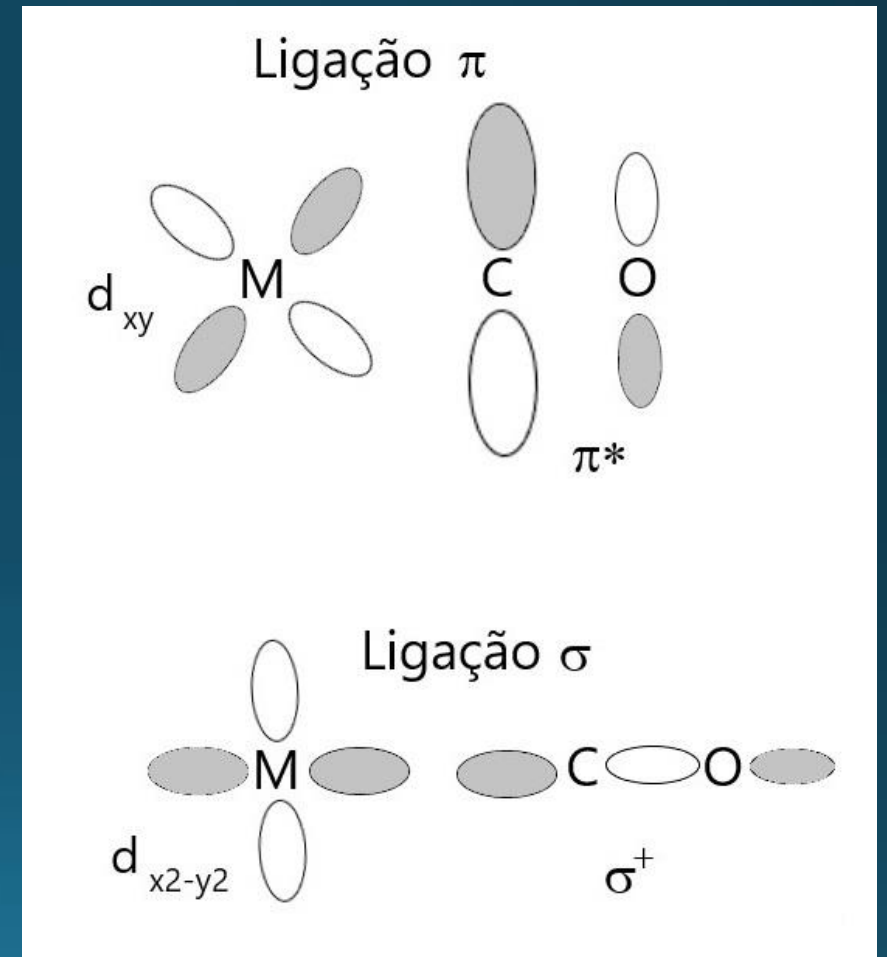
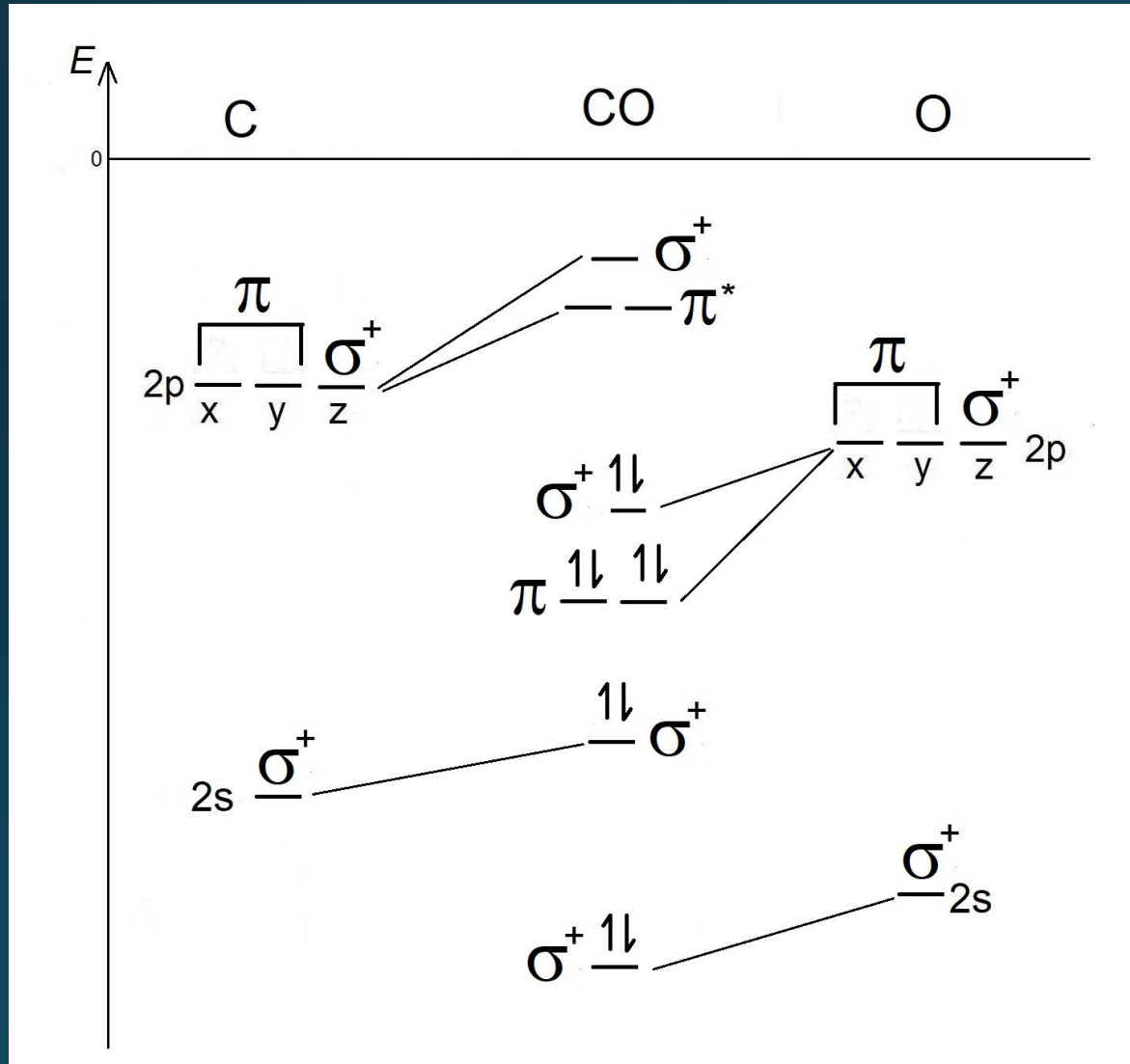
$< OH_2 < NCS^- < py < NH_3 < en$, $SO_3^{2-} < bipy < phen < NO^{2-} < PPh_3 < CH_3^-$, $C_6H_5^- < CN^- < CO$

Campo forte

Bandas de Transferência de Carga

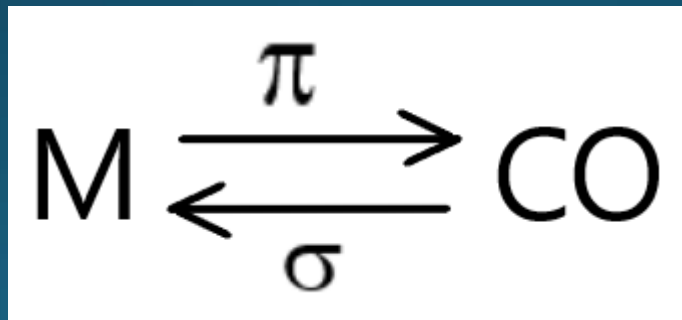
Ligantes π receptores

Ligantes π receptores e a retroligação π nos compostos de coordenação



Ligantes π receptores e a retroligação π nos compostos de coordenação

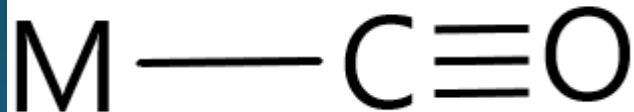
- A ligação σ ocorre por doação de densidade eletrônica do ligante para o metal.
- A ligação π ocorre por doação de densidade eletrônica do metal para o ligante (retrodoação π).



Ligantes π receptores e a retroligação π nos compostos de coordenação

Retroligação π fraca

- Temos apenas a ligação σ do ligante para o metal
- A ligação tripla no CO permanece intacta



Ligantes π receptores e a retroligação π nos compostos de coordenação

Retroligação π forte

- A retroligação π transfere densidade eletrônica do metal para o ligante CO
- O ligante CO recebe densidade eletrônica nos orbitais antiligantes π^*
- A ordem de ligação entre o carbono e o oxigênio se reduz de 3 para um valor menor, mais próximo de 2.



Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π receptores

$T_{2g} \rightarrow \pi$ (não ligante)

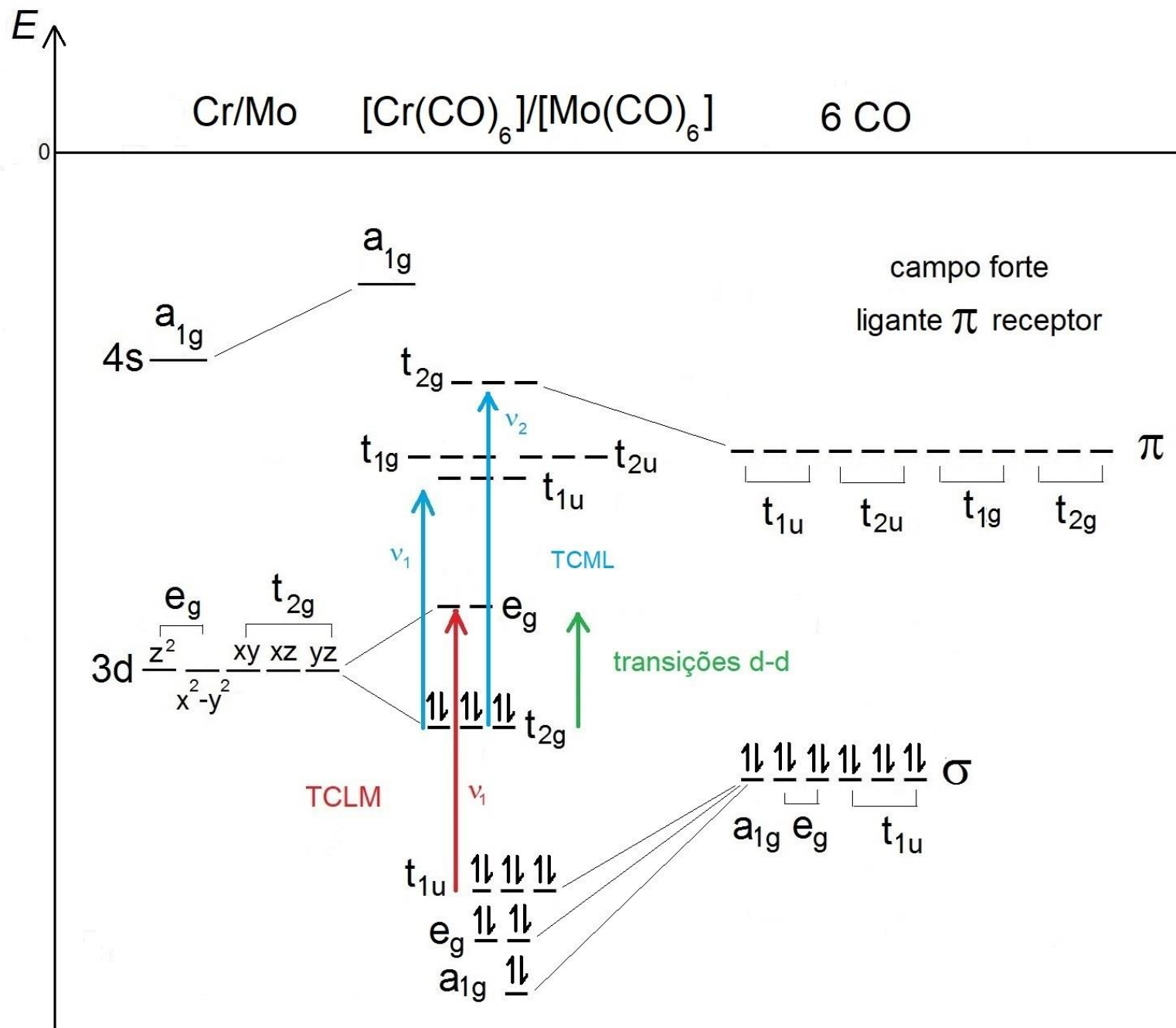
$T_{2g} \rightarrow T_{2g}^*$

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 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 π receptores

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π 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.