Química de Coordenação (IQG-241)
Química Inorgânica II (IQG-364)
QAT - Química - Licenciatura

Aula 8

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Departamento de Química Inorgânica

28/06/2025

Espectroscopia UV-vis

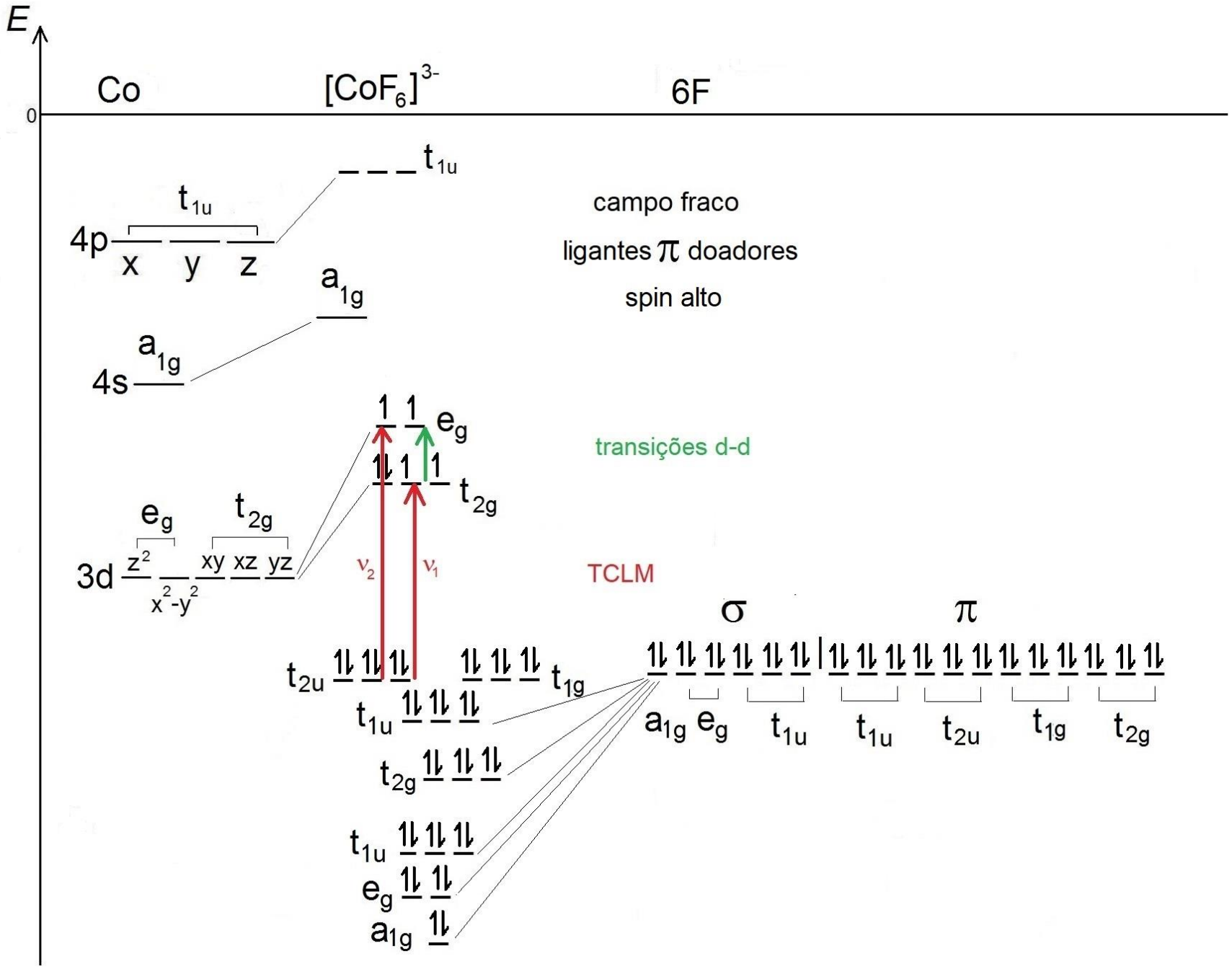
Bandas de Transferência de Carga

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



Bandas de Transferência de Carga ligante → metal TCLM

Ligantes π doadores

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

		ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}
$[Ru^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000
$[Ru^{III}Cl_6]^{3-}$	d^5	25.500 a 32.500	43.600
$[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	24.000 a 30.000	47.000
$[Os^{IV}Br_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000
$[Os^{IV}I_6]^{2-}$	d^4	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000
$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^6	—	38.200
$[Pt^{IV}Br_6]^{2-}$	d^6	—	27.000 a 33.000
$[Pt^{IV}I_6]^{2-}$	d^6	—	20.000 a 30.000

As bandas de transferência de carga possuem ε grande (ν_1 : $600 < \varepsilon < 7.500$; ν_2 : $7.000 < \varepsilon < 20.000$) 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-}

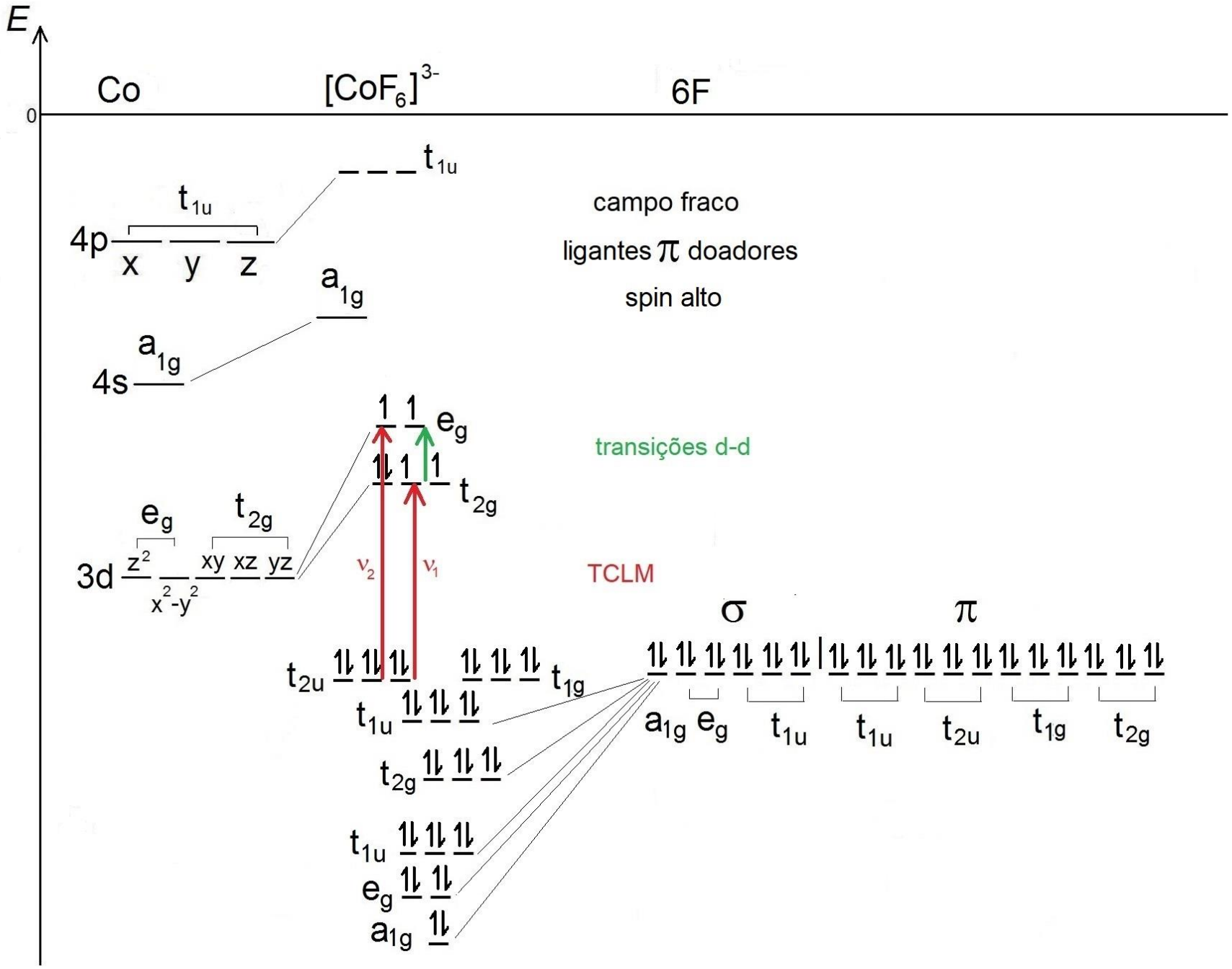
As bandas TCLM ν_2 têm largura à meia altura de 2.000 a 4.000 cm^{1-}

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}	$\nu_2 - \nu_1$
$[Ru^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[Ru^{III}Cl_6]^{3-}$	d^5	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[Os^{IV}Br_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[Os^{IV}I_6]^{2-}$	d^4	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^6	—	38.200	
$[Pt^{IV}Br_6]^{2-}$	d^6	—	27.000 a 33.000	
$[Pt^{IV}I_6]^{2-}$	d^6	—	20.000 a 30.000	



Bandas de Transferência de Carga ligante → metal TCLM

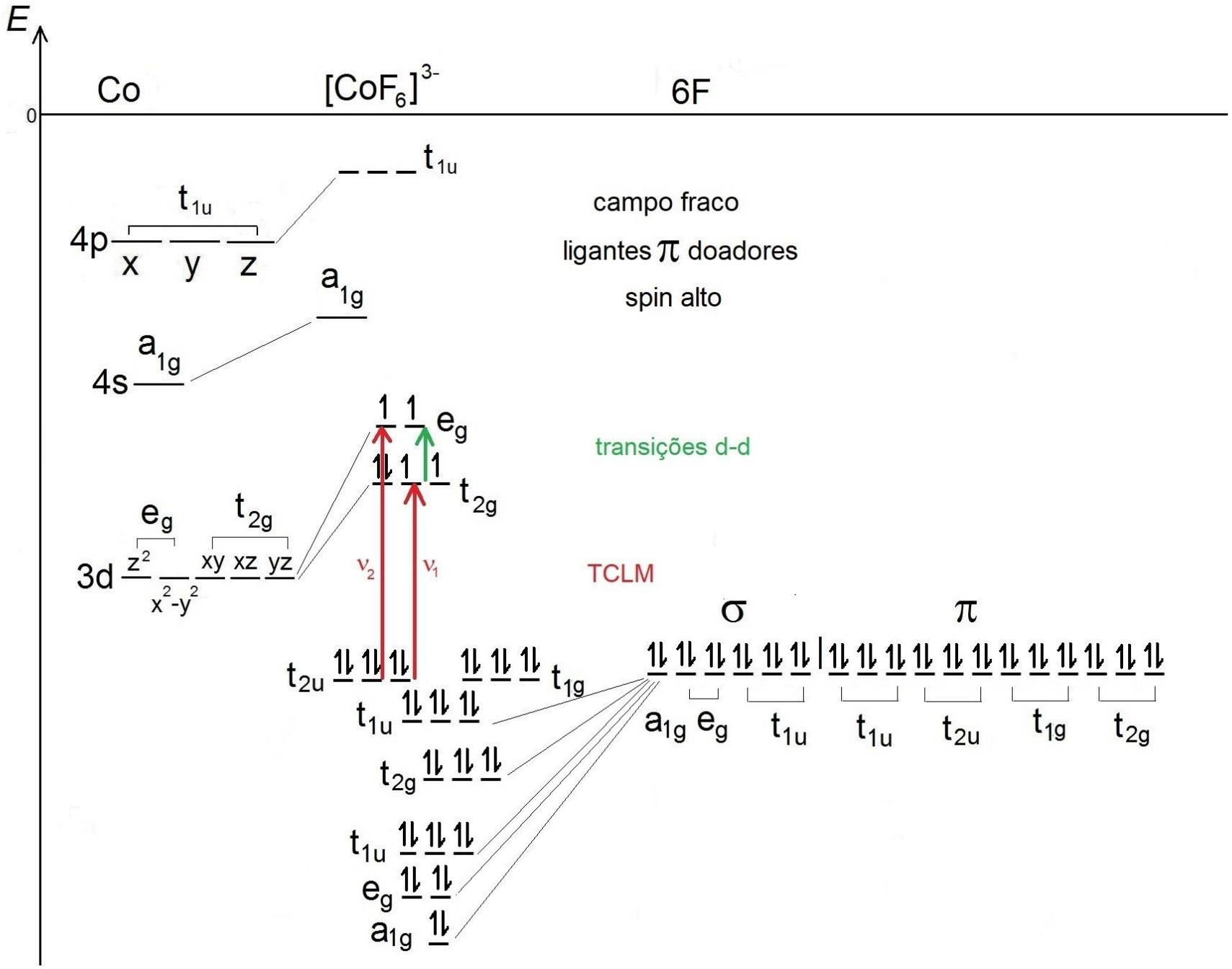
Ligantes π doadores

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}	$\nu_2 - \nu_1$
$[Ru^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[Ru^{III}Cl_6]^{3-}$	d^5	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[Os^{IV}Br_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[Os^{IV}I_6]^{2-}$	d^4	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^6	—	38.200	
$[Pt^{IV}Br_6]^{2-}$	d^6	—	27.000 a 33.000	
$[Pt^{IV}I_6]^{2-}$	d^6	—	20.000 a 30.000	



Bandas de Transferência de Carga ligante → metal TCLM

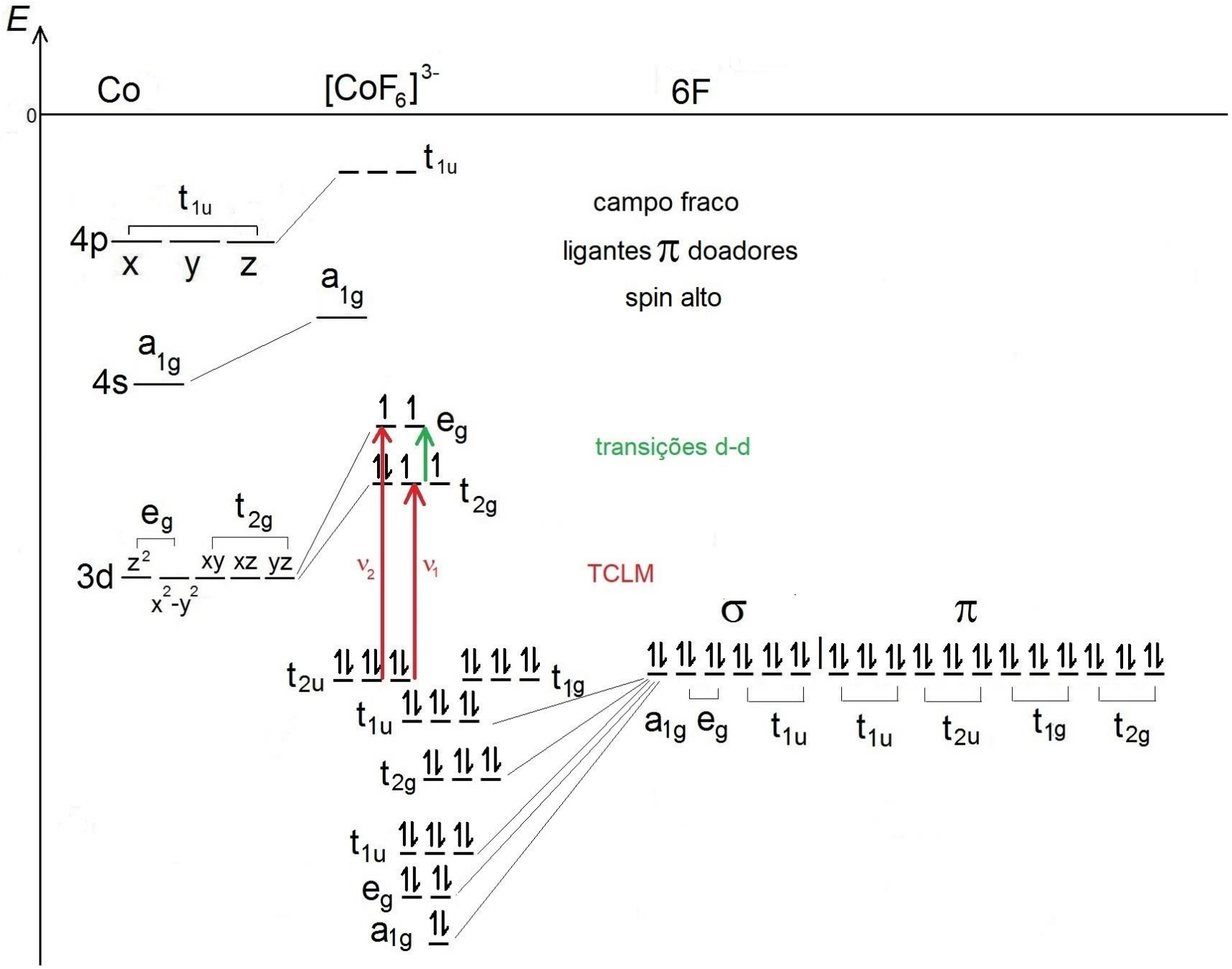
Ligantes π doadores

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}	$\nu_2 - \nu_1$
$[Ru^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[Ru^{III}Cl_6]^{3-}$	d^5	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[Os^{IV}Br_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[Os^{IV}I_6]^{2-}$	d^4	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^6	—	38.200	
$[Pt^{IV}Br_6]^{2-}$	d^6	—	27.000 a 33.000	
$[Pt^{IV}I_6]^{2-}$	d^6	—	20.000 a 30.000	



Bandas de Transferência de Carga ligante → metal TCLM

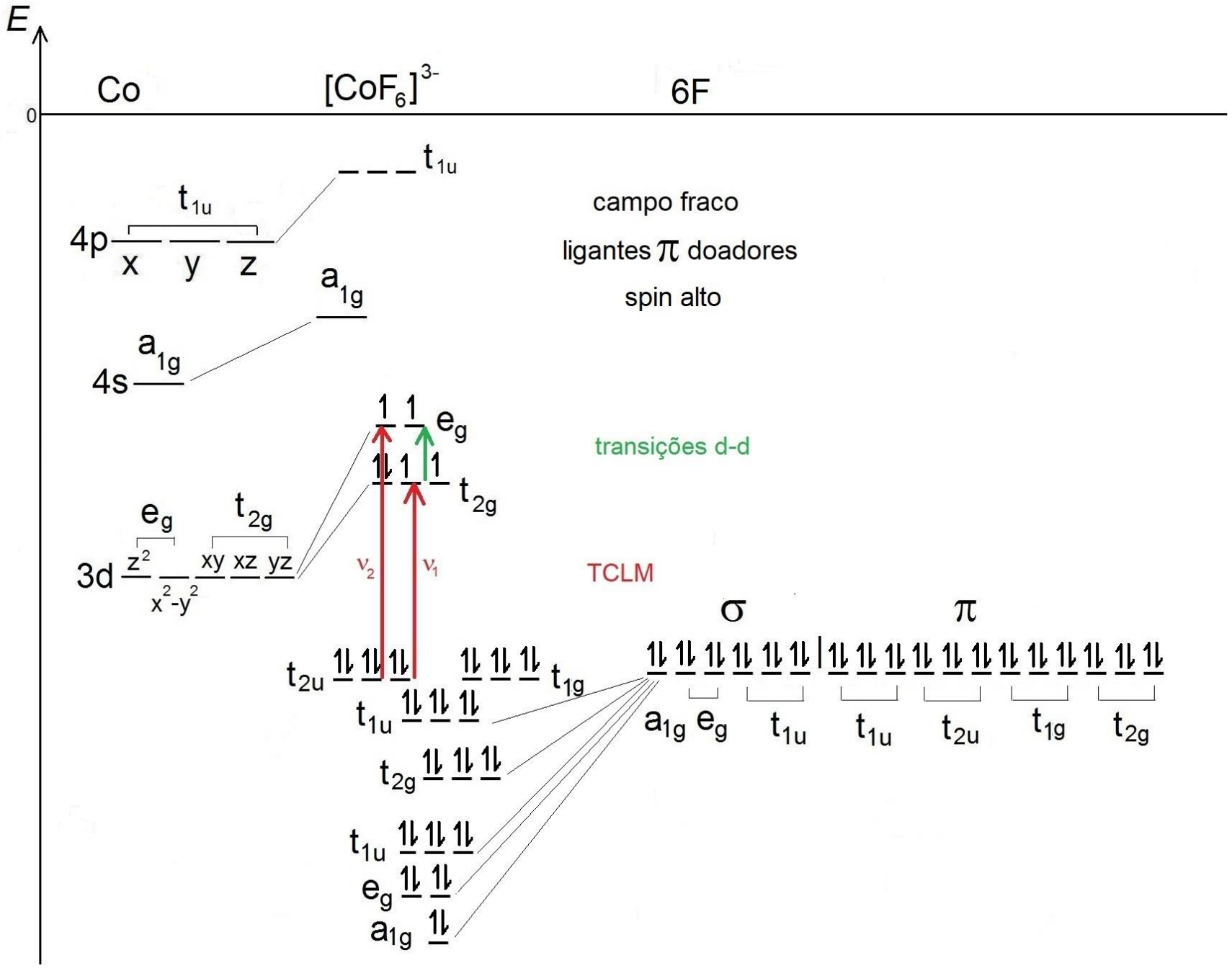
Ligantes π doadores

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}	$\nu_2 - \nu_1 = \Delta_o$
$[Ru^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000	17.750
$[Ru^{III}Cl_6]^{3-}$	d^5	25.500 a 32.500	43.600	14.600
$[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^4	24.000 a 30.000	47.000	20.000
$[Os^{IV}Br_6]^{2-}$	d^4	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000	17.000
$[Os^{IV}I_6]^{2-}$	d^4	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000	16.000
$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$	d^6	—	38.200	
$[Pt^{IV}Br_6]^{2-}$	d^6	—	27.000 a 33.000	
$[Pt^{IV}I_6]^{2-}$	d^6	—	20.000 a 30.000	



Bandas de Transferência de Carga ligante → metal TCLM

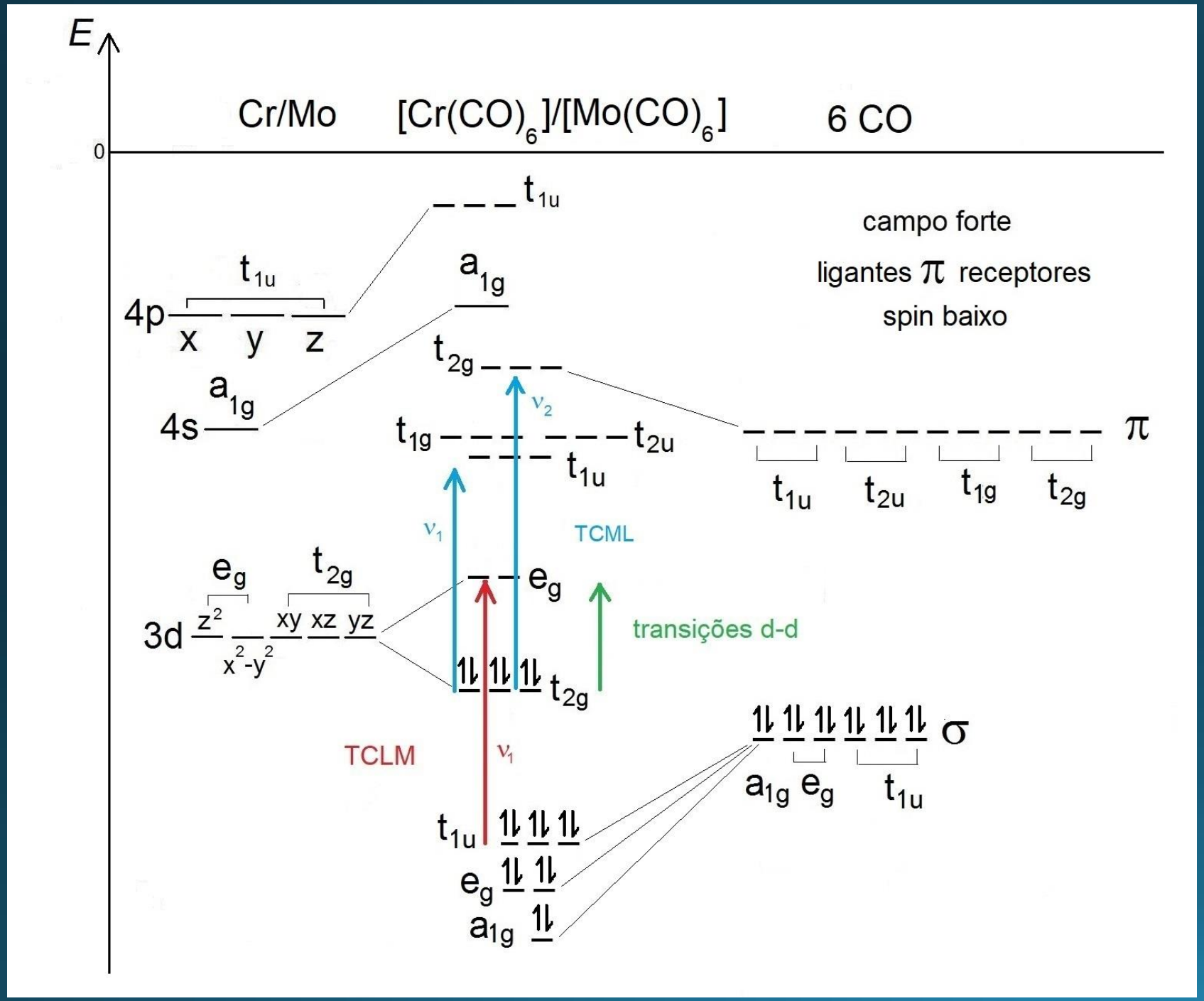
Ligantes π doadores

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

- O aumento do estado de oxidação do metal aumenta a diferença $\nu_2 - \nu_1 = \Delta_0$
- 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, consequentemente, aumentando o Δ_0

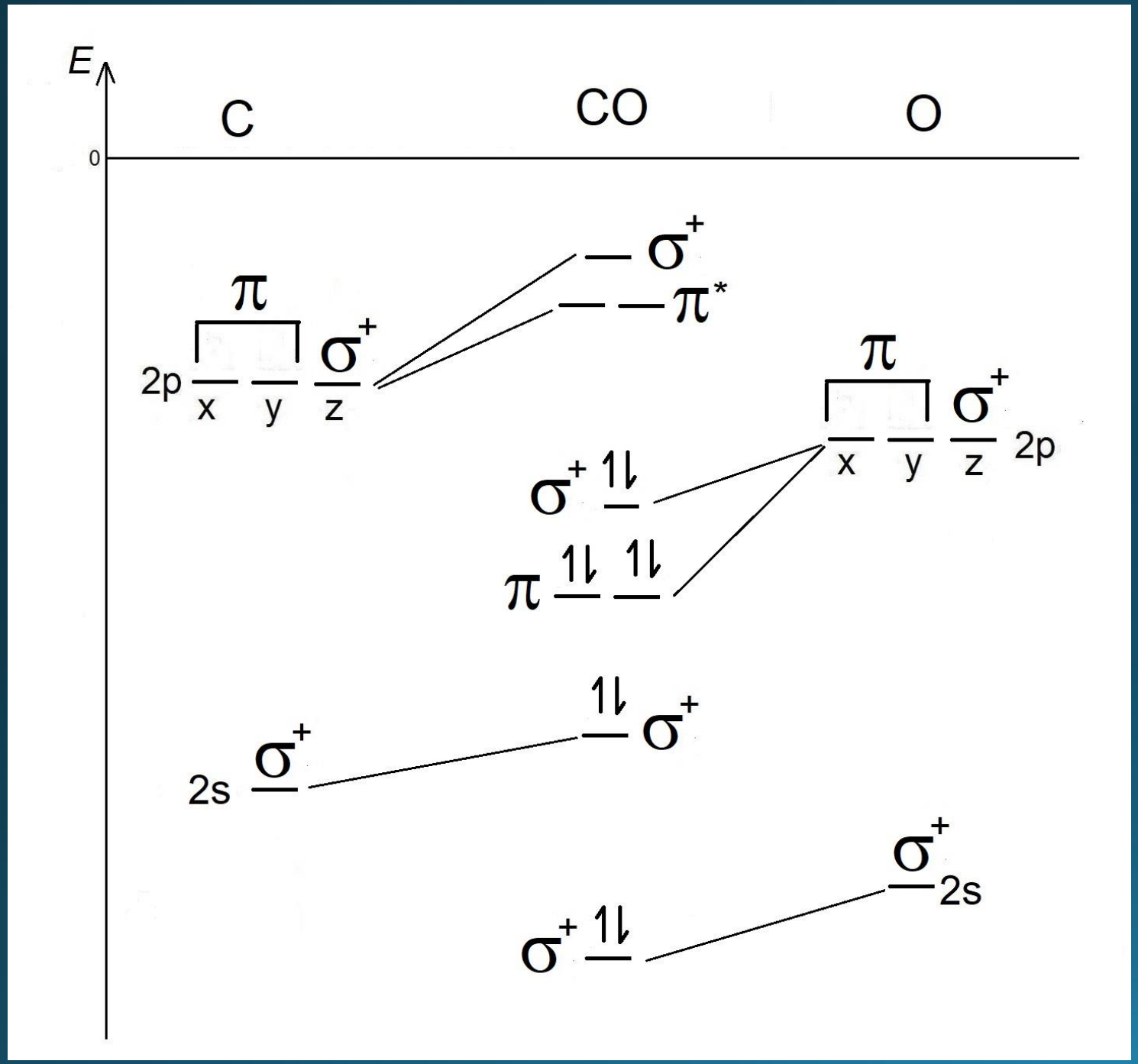
Bandas de Transferência de Carga

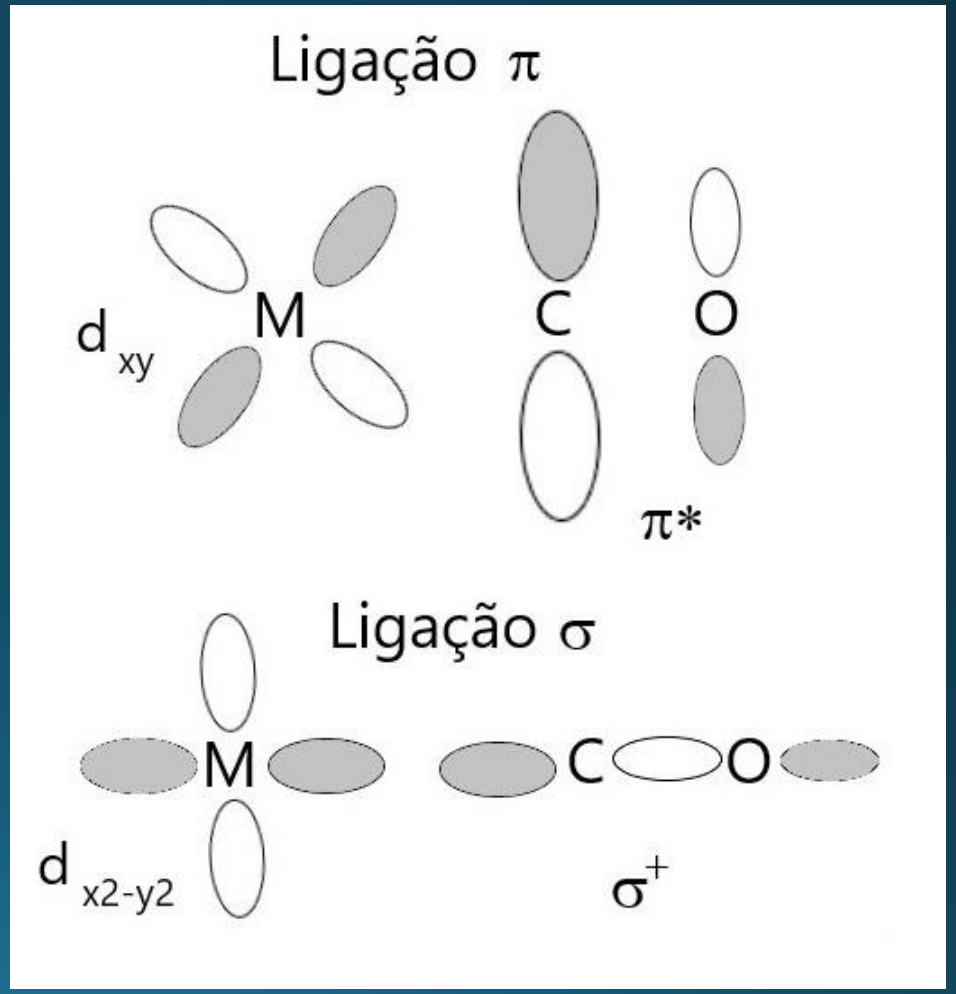
Ligantes π receptores



Bandas de Transferência de Carga metal → ligante TCML

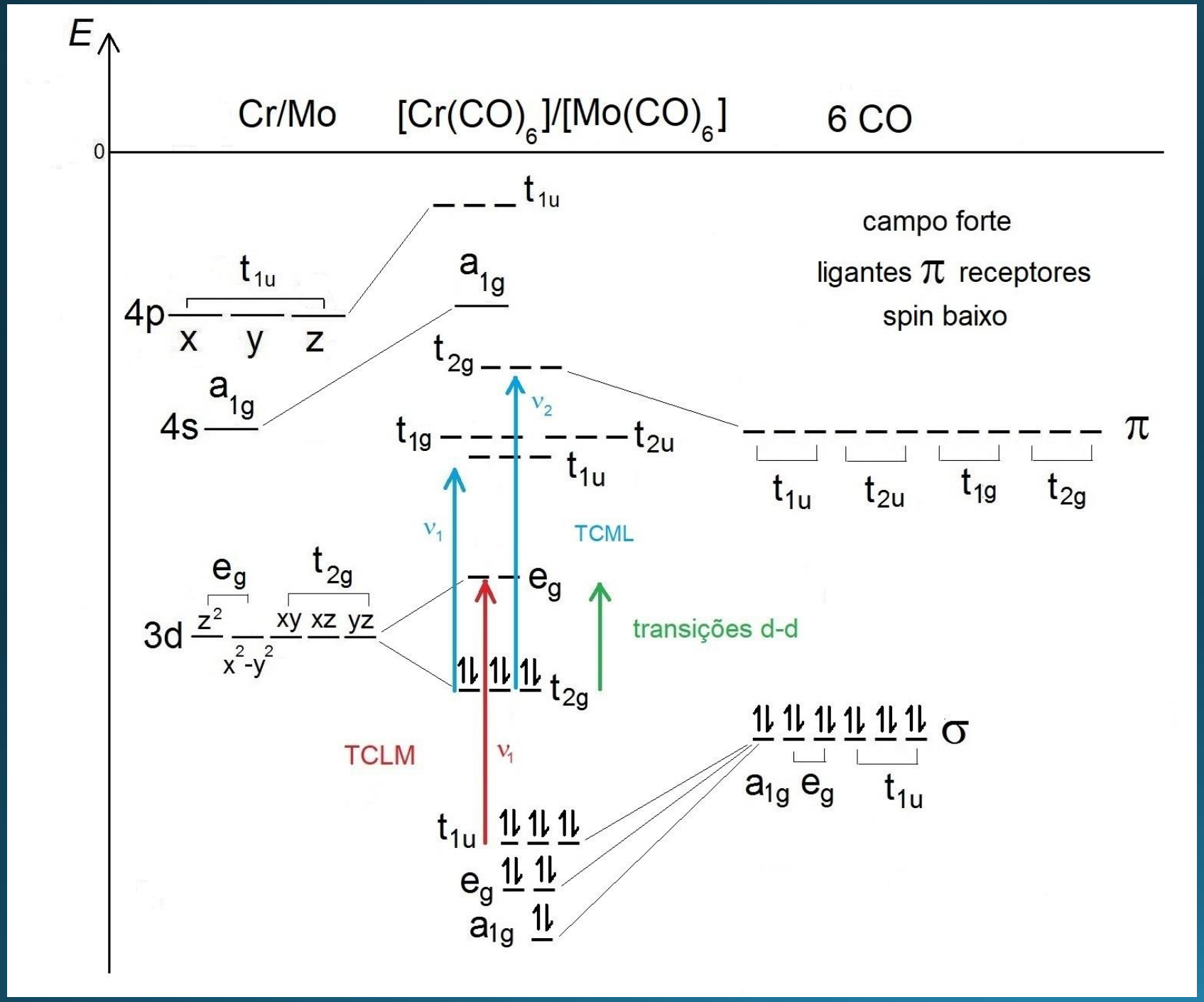
Ligantes π receptores


E
0
C
CO
O
π
σ+
2p
x
y
z
σ+
π*
π
σ+
x
y
z
2p
σ+
π
σ+
2s
σ+
σ+
2s
σ+


Ligação π
d xy
M
C
O
π*
Ligação σ
M
C
O
d x2-y2
σ+

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π receptores

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



Bandas de Transferência de Carga metal → 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.