

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



17/03/2024

Espectroscopia UV-vis

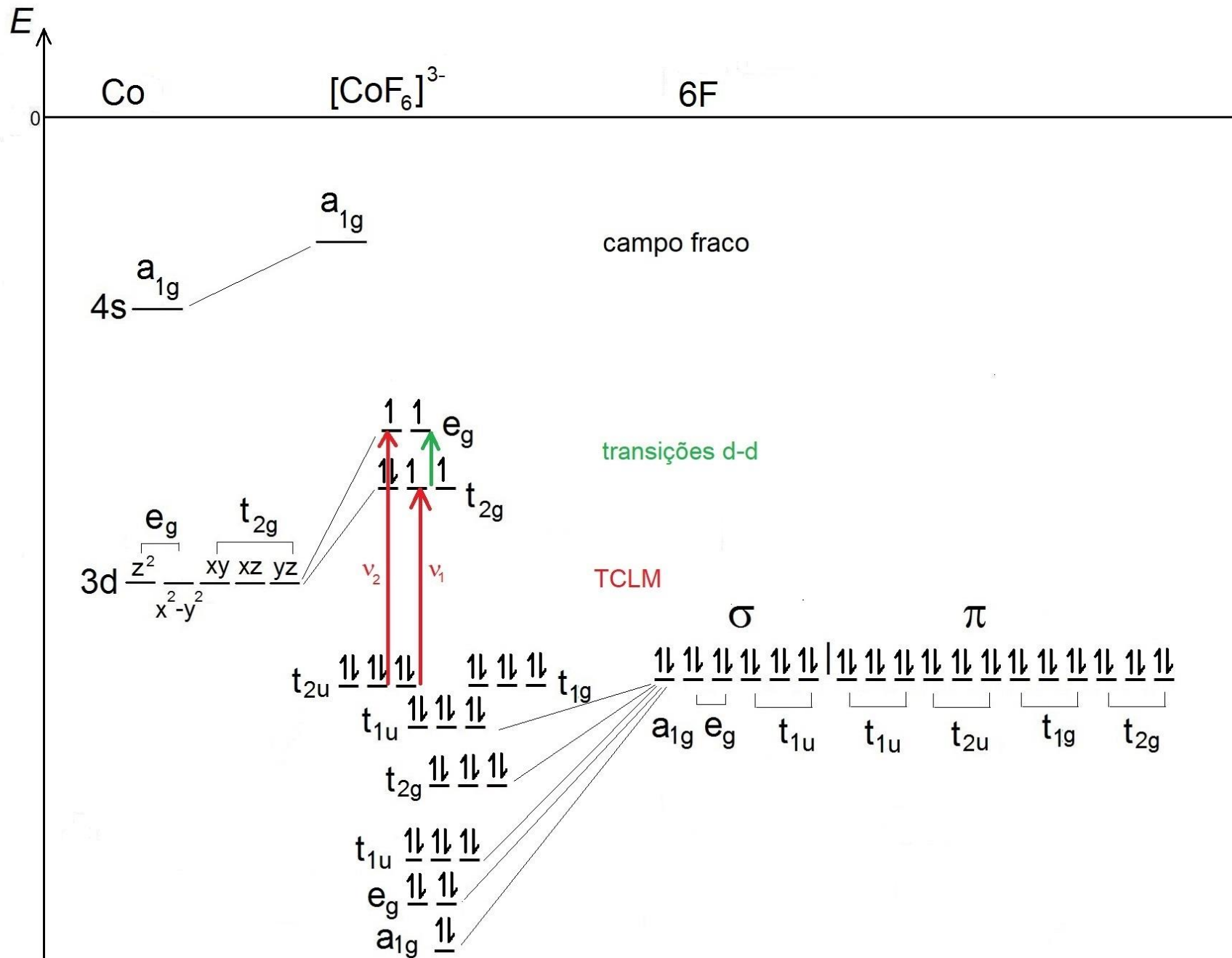
Bandas de Transferência de Carga

- 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

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}
$[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ d^4	17.000 a 24.500	36.000 a 41.000
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ d^5	25.500 a 32.500	43.600
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ d^4	24.000 a 30.000	47.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ d^4	17.000 a 25.000	35.000 a 41.000
$[\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$ d^4	11.500 a 18.500	27.000 a 35.000
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ 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 : $600 < \varepsilon < 7.500$; 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

- 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

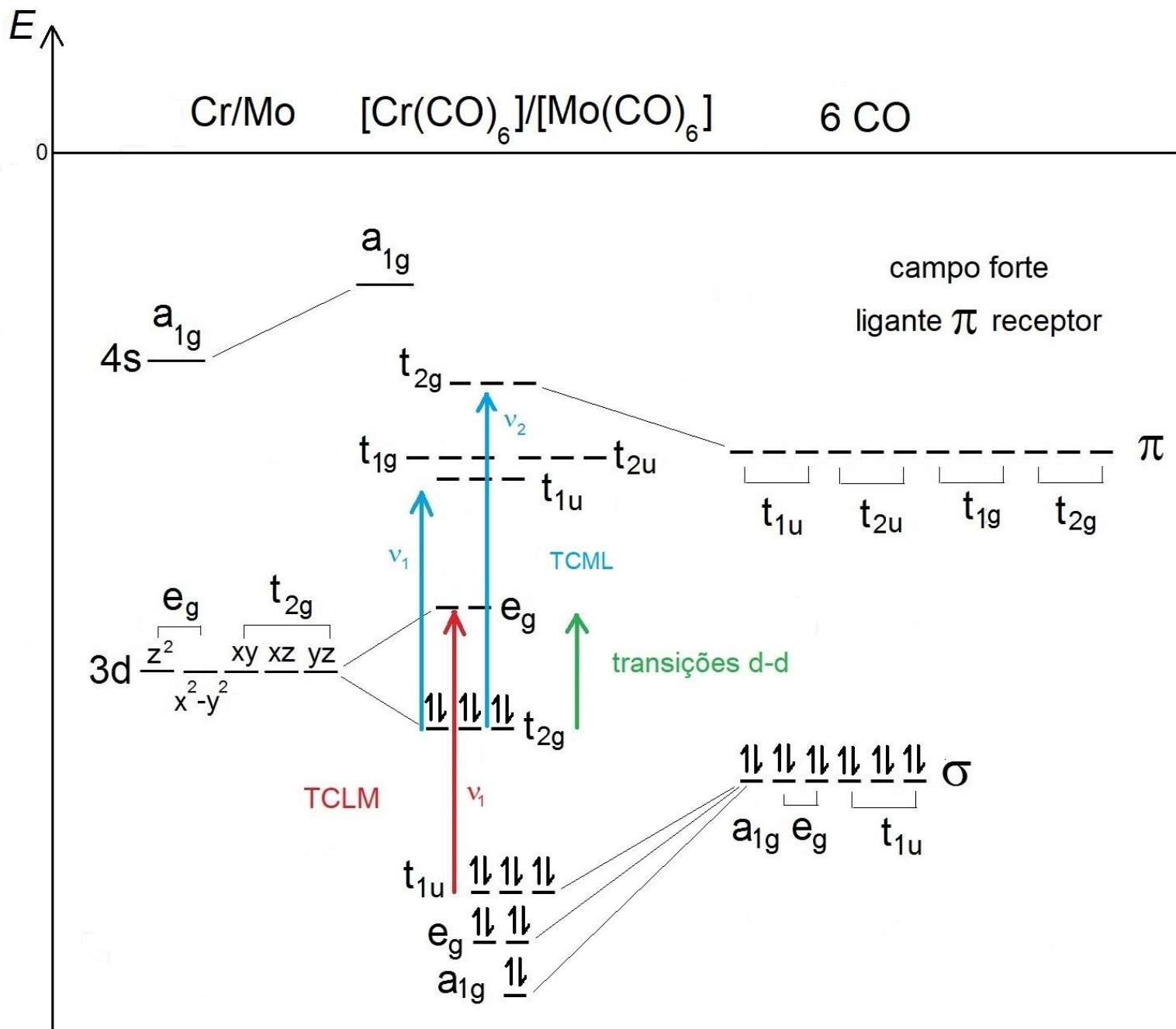
- O aumento do estado de oxidação do metal diminui a energia das bandas de transferência de carga TCLM.
- Este comportamento é função da energia cada vez menor dos orbitais d do metal, que assim se aproximam da energia dos orbitais σ e π dos ligantes π doadores.

Bandas de Transferência de Carga – Ligantes π doadores

- 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 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 → 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.