

Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

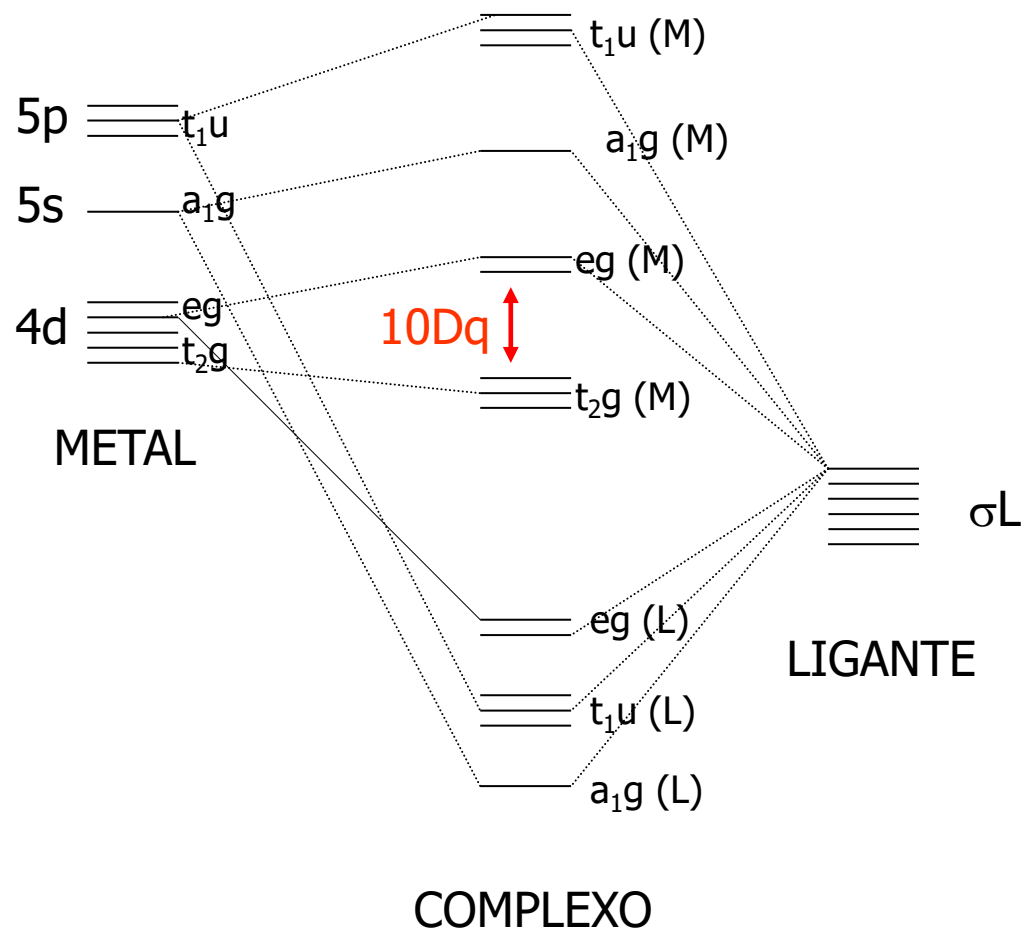
Atribuição de espectros eletrônicos

DISCRIMINAR ENTRE DIFERENTES TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

- Transições d-d, ou de campo ligante ou centradas no metal
- Transições $\pi\pi^*$ intra-ligantes
- Transições de transferência de carga
- Transições de intervalência
- Transições em $\delta\delta^*$ em clusters

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

1. CAMPO LIGANTE (ligand field) ou d-d ou centrada no metal (MC)



CARACTERÍSTICAS:

- ϵ baixo pois são proibidas por Laporte
- E típica: $\sim 350 \text{ nm} - 600 \text{ nm}$

implicam **PARÂMETRO NEFELAUXÉTICO:**

$\sim$ medida da deslocalização eletrônica no íon quando este forma um complexo

A deslocalização aumenta em média a separação e⁻ - e⁻, portanto diminui a repulsão!!!

nefelauxético = do grego "expansão da nuvem"

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

1. CAMPO LIGANTE (ligand field) ou d-d ou centrada no metal (MC)

PARÂMETRO NEFELAUXÉTICO (β):

$\sim$ medida da deslocalização eletrônica no íon quando este forma um complexo

A deslocalização aumenta em média a separação $e^- - e^-$, portanto diminui a repulsão!!!

Como ocorre? Quando os orbitais moleculares OCUPADOS tem grande contribuição dos ligantes permitindo que os elétrons se afastem do núcleo metálico por um determinado intervalo de tempo

REFLETE O GRAU DE COVALÊNCIA DA LIGAÇÃO OU MISTURA ORBITAL COM O LIGANTE!!

$\beta = \frac{B \text{ complexo}}{B \text{ íon}}$ menor β , menor repulsão, maior deslocalização

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

1. CAMPO LIGANTE (ligand field) ou d-d ou centrada no metal (MC)

PARÂMETRO NEFELAUXÉTICO (β):

$\beta = \frac{B \text{ complexo}}{B \text{ íon}}$ menor β , menor repulsão, maior deslocalização

$F^- < H_2O < NH_3 < CN^- < Cl^- < Br^-$

NA PRÁTICA:

1. $>$ deslocalização: remoção de densidade eletrônica do centro metálico, $<$ energia dos orbitais de caráter metálico, faz variar a energia da transição
2. $<$ ocupação eletrônica, $<$ E dos orbitais, $<$ repulsão intereletrônica
3. $>$ ocupação, $>$ E dos orbitais, $>$ repulsão intereletrônica, ocupação de orbitais antiligantes: a ocupação pode ser simulada por doação/remoção de DENSIDADE ELETRÔNICA pelos ligantes!!!

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

1. CAMPO LIGANTE (ligand field) ou d-d ou centrada no metal (MC)

PARÂMETRO NEFELAUXÉTICO (β):

> ocupação, > E dos orbitais, > repulsão intereletrônica, ocupação de orbitais antiligantes: a ocupação pode ser simulada por doação/remoção de DENSIDADE ELETRÔNICA pelos ligantes!!!

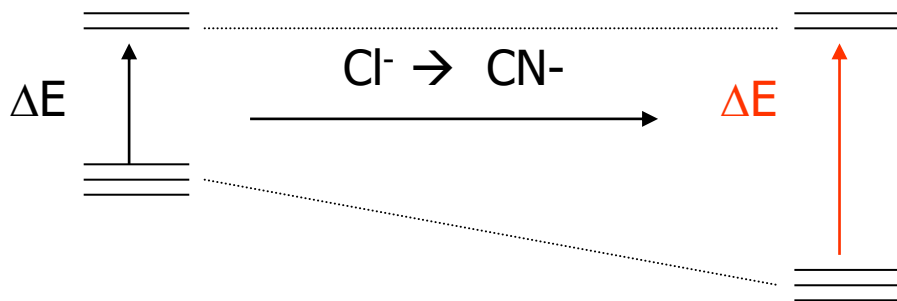
Exemplo: CN^- prevalece caráter π -aceptor

Cl^- prevalece caráter σ -doador

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})\text{Cl}]^+ \lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})\text{CN}]^+ \lambda_{\text{máx}} = 451 \text{ nm}$

Conclusão: remoção de densidade eletrônica diminui a energia dos orbitais $d\pi$ do metal!



TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

2. INTRA LIGANTE (IL)

- ocorrem entre orbitais moleculares de caráter exclusivamente de ligante
- alta E (geralmente < 300 nm para as $\pi - \pi^*$)
- alto ε (totalmente permitidas), $\pi - \pi^*$ ou $n - \pi^*$
- $S \rightarrow S^*$: transições puras, não tem acoplamento spin-orbita, portanto não envolvem estado tripleto, só por sensibilização, nunca por absorção direta.

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

3. TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Transição eletrônica entre orbitais de natureza DIFERENTE ($M \rightarrow L$ ou $L \rightarrow M$), que promove a transferência TEMPORÁRIA da carga. O evento é assistido pela luz. **SIMULA**, nesse intervalo de tempo, uma reação **redox**.

OXIDAÇÃO: $M \rightarrow L$; REDUÇÃO: $L \rightarrow M$

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

3. TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA – CARACTERÍSTICAS:

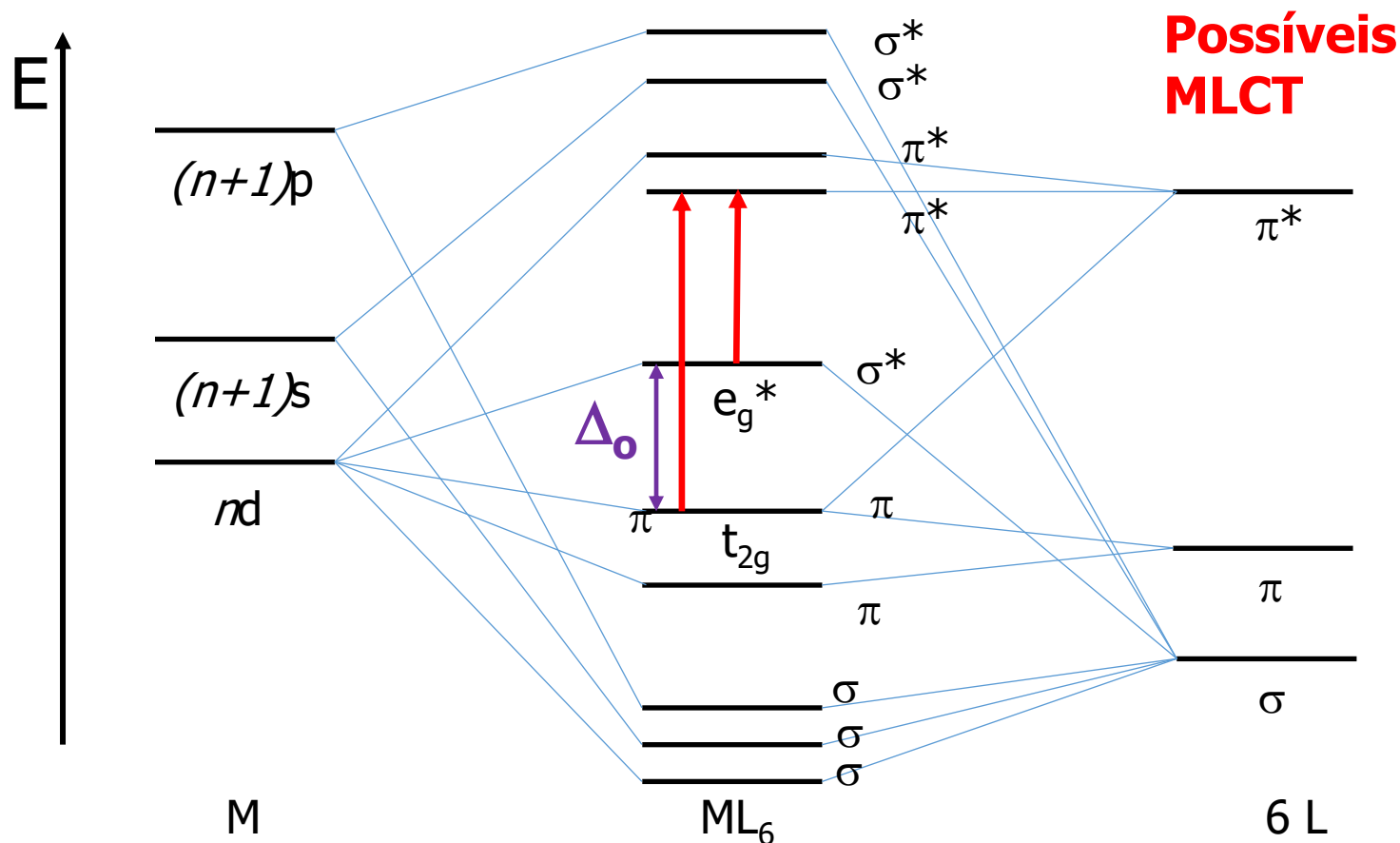
- $E \rightarrow$ normalmente no visível, dá cor aos compostos de coordenação, porém dependem das características dos ligantes.
- $\epsilon > 1000 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$, pois são totalmente permitidas.
- geralmente apresentam **solvatocromismo**, pois implicam em separação de carga e, portanto, dependem da polaridade do solvente.

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

3. TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA METAL-LIGANTE

Primeiro caso: **ligante π -aceptor**: orbitais **d** abaixo dos orbitais π^* vazios dos ligantes.
 $M - L \rightarrow M^+ - L^-$

Ex. $[Fe(II)-bpy(bpy)_2] \xrightarrow{h\nu} [Fe(III)-bpy(bpy)_2]^*$ $\lambda = 510 \text{ nm}$



TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

3. TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA METAL-LIGANTE

- comum para metais com baixo estado de oxidação
- comum para ligantes imínicos como piridina e seus derivados
- comum para ligantes π -aceptores fortes, como CN^-
- ocorre quando o metal é fácil de oxidar (alta $E_{d\pi}$) e o ligante fácil de reduzir (baixa E_{π^*})

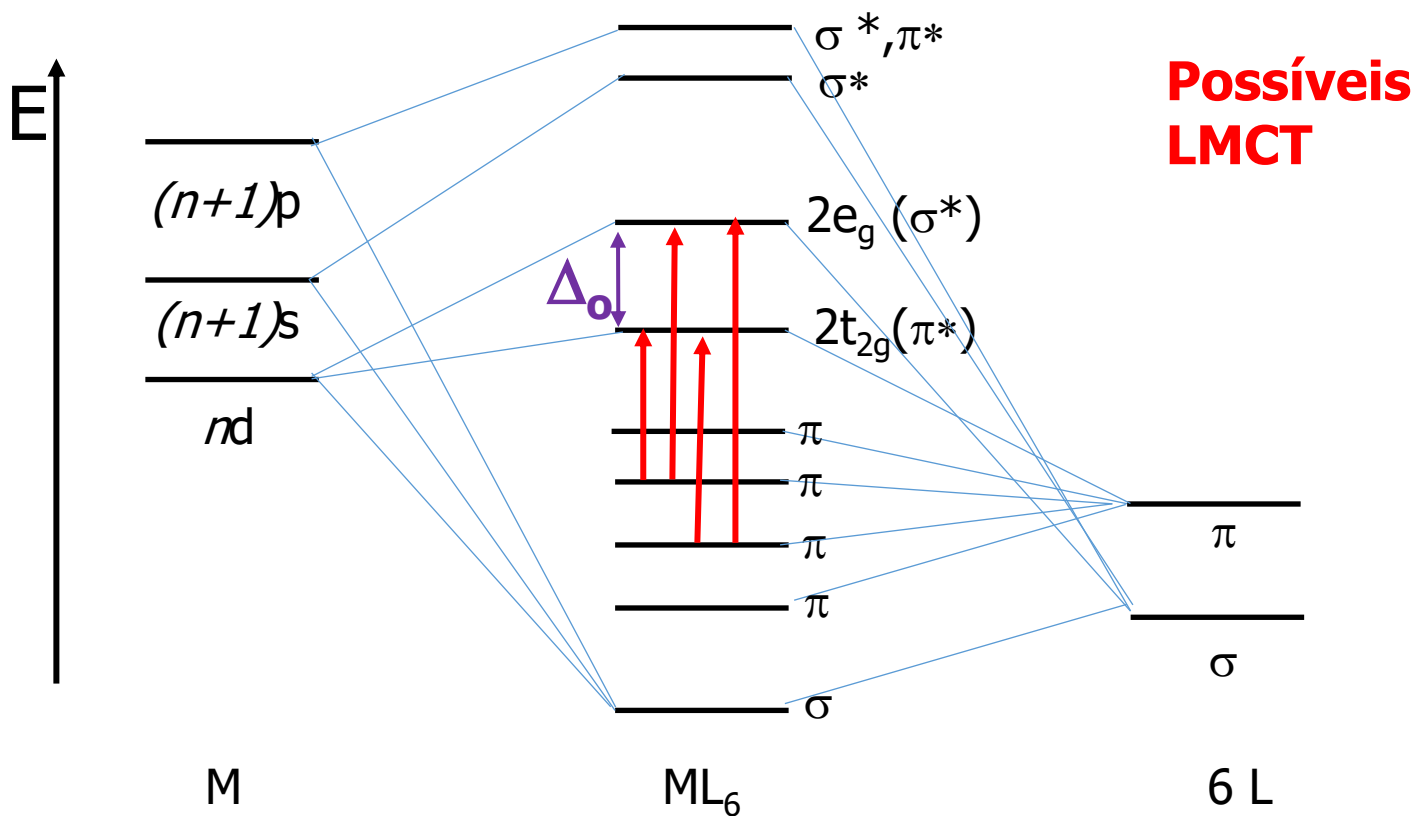
TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA LIGANTE-METAL

Segundo caso: ligante π -doador orbitais d acima dos orbitais π dos ligantes.



$h\nu$



TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

3. TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA LIGANTE-METAL

- comum para metais de transição com estado de oxidação alto
- metal fácil de reduzir (baixa $E_{d\pi}$) e o ligante fácil de oxidar (alta E_{π})

GENERICAMENTE:

M doador: alta densidade eletrônica / baixo estado de oxidação

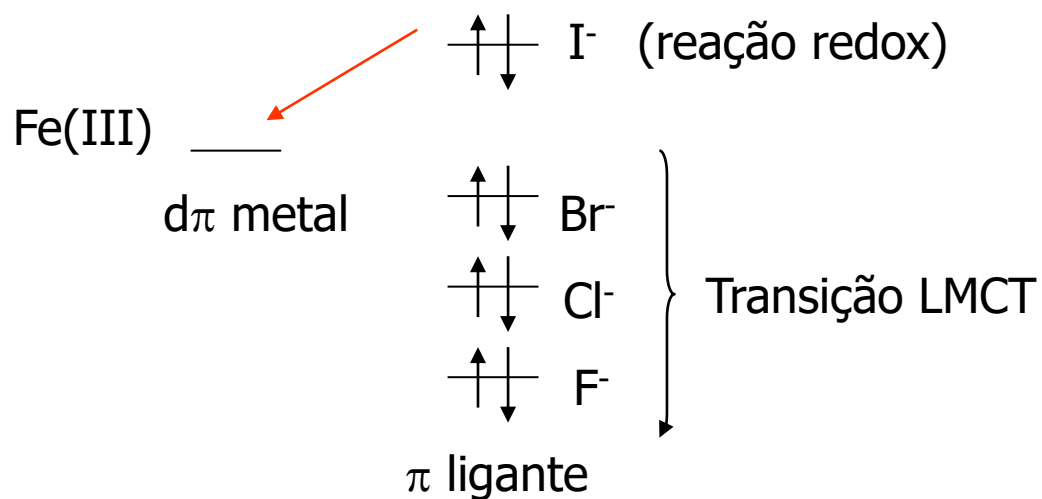
M aceptor: baixa densidade eletrônica / alto estado de oxidação

Há situações que **simulam** as condições acima!!!

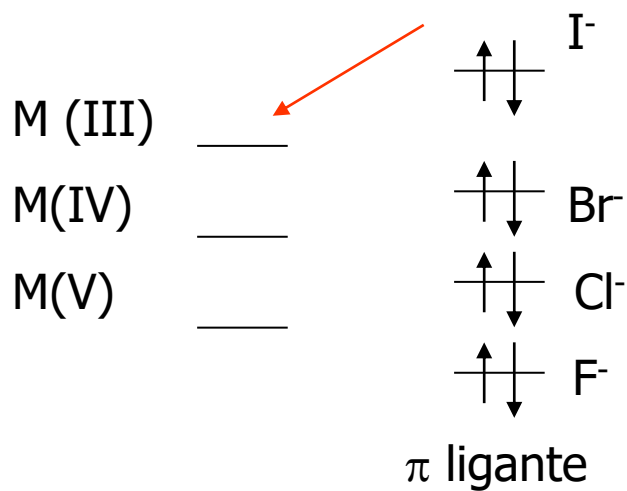
GENERICAMENTE:

M doador: alta densidade eletrônica / baixo estado de oxidação

M acceptor: baixa densidade eletrônica / alto estado de oxidação



Segundo exemplo: quanto maior o estado de oxidação do metal, maior sua energia de ionização e, alternativamente, maior sua afinidade eletrônica. Isso altera a energia dos orbitais d.



* Só ligantes muito eletronegativos (ricos em densidade eletrônica) estabilizam metais em estado de oxidação altos, pois DOAM densidade eletrônica!!!! Ex. MnO_4^- ; carga formal +7, carga efetiva 0,7!!!!!!

TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

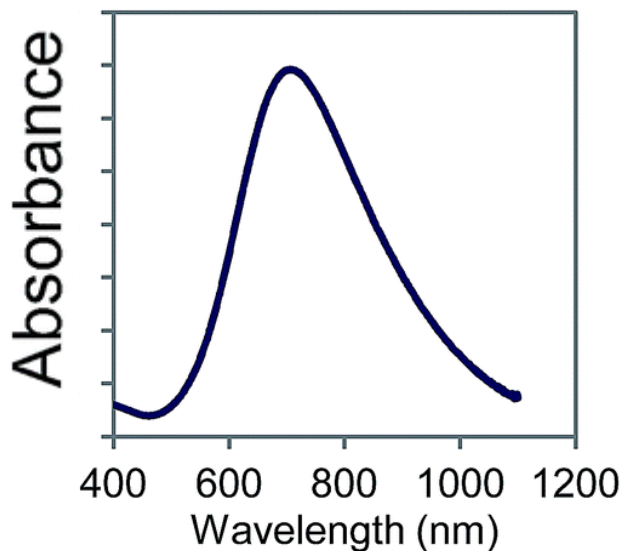
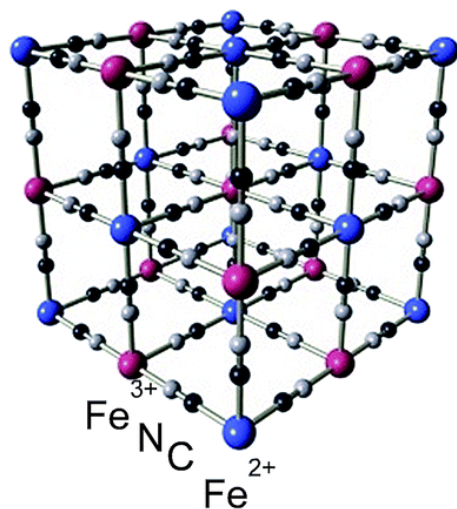
4. Transição de Intervalência (IT) ou transferência de carga centrada no metal (MM)

- ocorre para complexos pelo menos binucleares, de **valência mista**.
- ocorre entre dois centros metálicos
- geralmente de baixa energia. Por que? Embora os centros metálicos tenham nox diferentes, a transição ocorre entre orbitais de mesma natureza, portanto a diferença de energia é baixa.

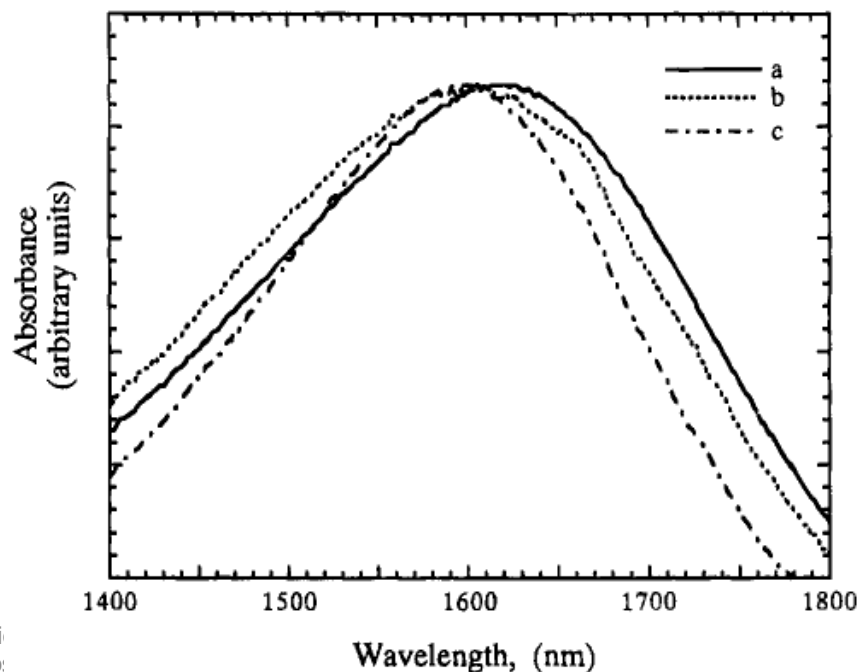
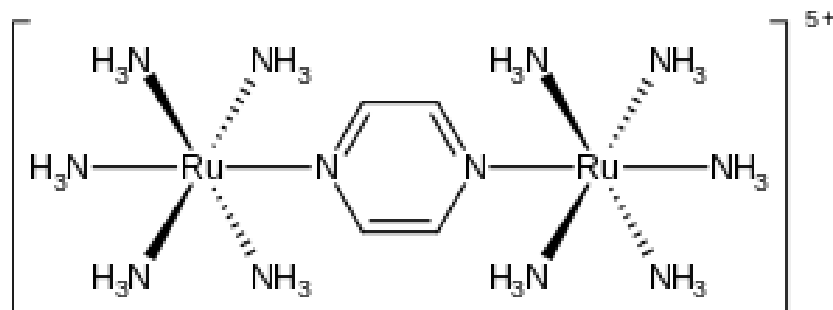
TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Transição de Intervalência (IT), exemplos:

Azul da prússia



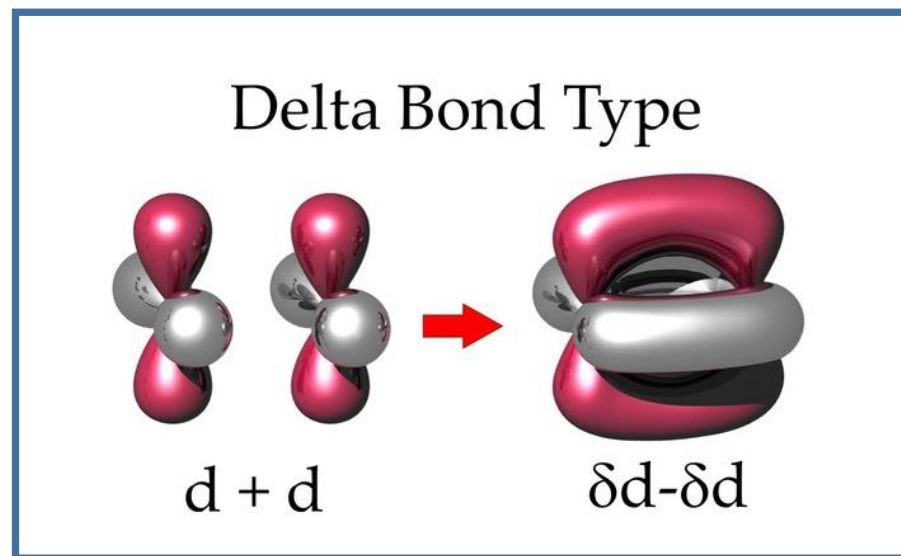
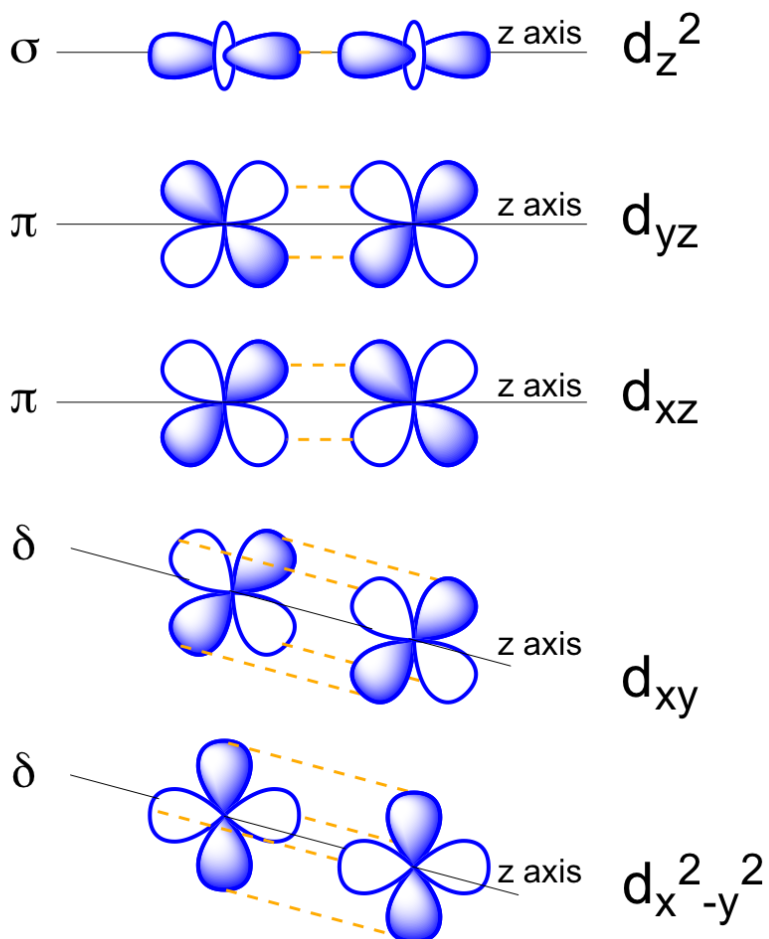
íon de Creutz – Taube



TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

5. Transição em "clusters"

- termo que significa agregado. Geralmente se refere a transições em compostos onde há ligação metal-metal direta.

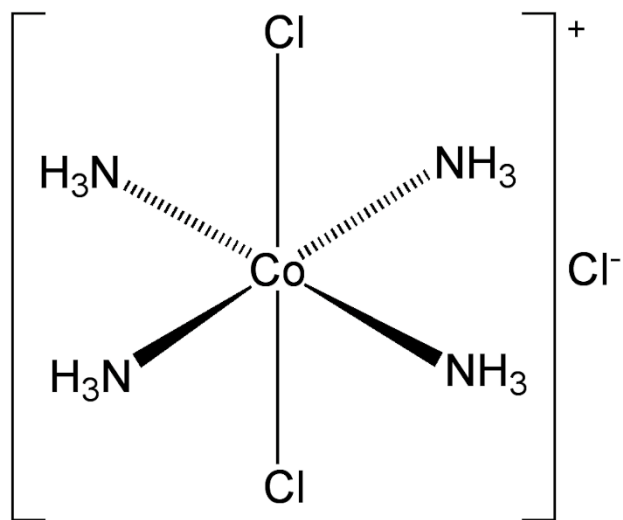


Ex. $[\text{Re}_2(\text{Cl})_8]$: **banda forte em 650 nm; muito intensa para ser d-d, então MM $\delta - \delta^*$!**

NÃO CONFUNDIR d-d COM M-M!!!

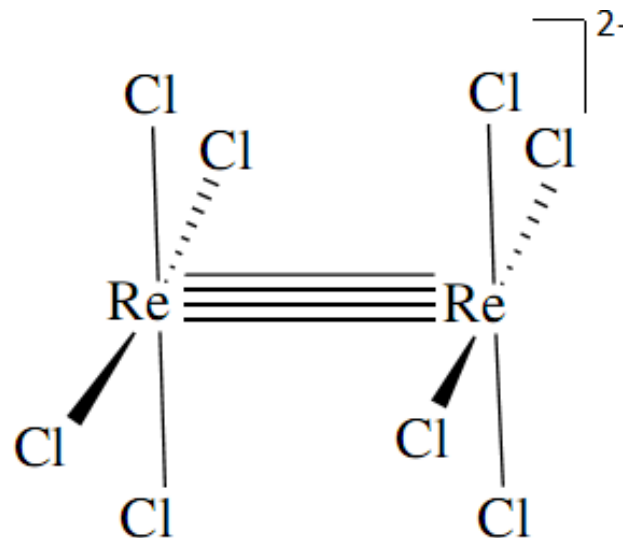
TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

COMPLEXO MONONUCLEAR



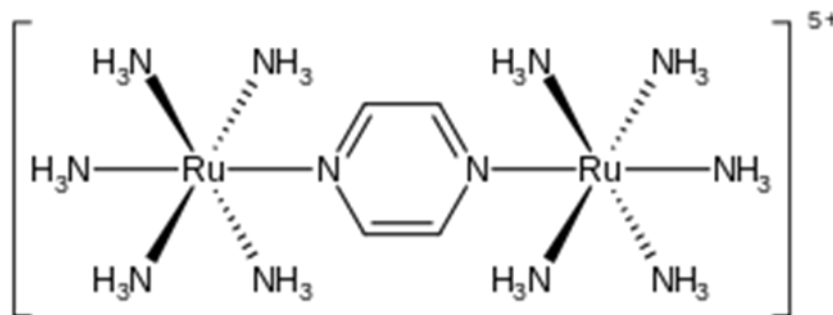
Transição dd

CLUSTER (LIGAÇÃO METAL-METAL)



Transição $\delta\delta^*$

COMPLEXO LIGADO EM PONTE



Transição de intervalência