



Universidade Federal do ABC

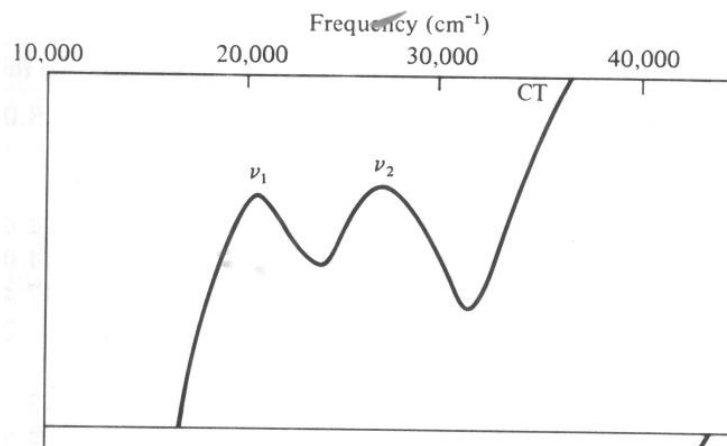


Teoria do orbital molecular, espectros de transferência de carga e intervalência



Universidade Federal do ABC

Utilizando o diagrama de TS para interpretação do espectro eletrônico

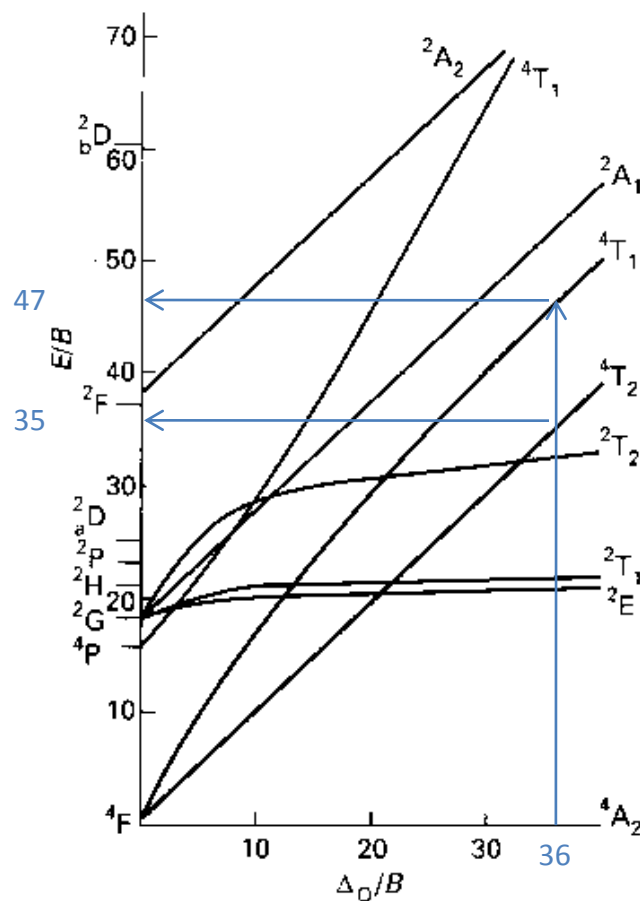


$\nu_1 = 20.500 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_2 = 27.500 \text{ cm}^{-1}$

1. Verificar se o eixo horizontal do espectro está diretamente proporcional à energia (ν)
2. Determinar a razão entre as energias dos máximos de absorção (ν_2/ν_1)
3. Escolher o diagrama de TS adequado ao íon metálico.
4. Encontrar duas "linhas" no diagrama cujas relações das alturas seja igual a ν_2/ν_1 .
5. Determinar os valores de E/B para cada transição eletrônica.
6. Determinar Δ_0 , B e C para o composto.

d^3 with $C = 4.5B$





- Verificamos como interpretar alguns dos espectros eletrônicos dos compostos de coordenação
- Diagramas de Tanabe-Sugano
 - Δ ou $10Dq$
 - Parâmetros de Racah

Efeito nefelauxético

Configuration	Ion	<i>B</i>	<i>C</i>
$3d^2$	Ti ²⁺	718	2629
	V ³⁺	861	4165
	Cr ⁴⁺	1039	4238
$3d^3$	Sc ⁺	480	
	V ²⁺	766	2855
	Cr ³⁺	918	3850
$3d^4$	Mn ⁴⁺	1064	
	Cr ²⁺	830	3430
	Mn ³⁺	1140	3675
$3d^5$	Mn ²⁺	960	3325
$3d^6$	Fe ²⁺	1058	3901
	Co ³⁺	1100	
$3d^7$	Co ²⁺	971	4366
$3d^8$	Ni ²⁺	1041	4831
$4d^3$	Mo ³⁺	610	
$4d^6$	Rh ³⁺	720	
$4d^7$	Rh ²⁺	620	4002
$4d^8$	Pd ²⁺	683	2620
$5d^2$	Os ⁶⁺	780	

- Efeito nefelauxético (expansão de núvem)
 - Evidência indireta que os elétrons são compartilhados entre ligante e metal.

ligante	h	Metal	k
F ⁻	0.8	Mn(II)	0.07
H ₂ O	1.0	V(II)	0.1
urea	1.2	Ni(II)	0.12
NH ₃	1.4	Mo(III)	0.15
en	1.5	Cr(III)	0.20

ligante	h	Metal	k
ox	1.5	Fe(III)	0.24
Cl ⁻	2.0	Rh(III)	0.28
CN ⁻	2.1	Ir(III)	0.28
Br ⁻	2.3	Co(III)	0.33
N ₃ ⁻	2.4	Pt(IV)	0.6
I ⁻	2.7	Pd(IV)	0.7



Teoria de orbitais moleculares para compostos de coordenação

- Orbitais moleculares de compostos de coordenação são as combinações dos orbitais *d* com orbitais atômicos dos ligantes
- ORBITAIS DEVEM TER SIMETRIA ADEQUADA

O_h ($m\bar{3}m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	s $x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	d $z^2, (x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	d (xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z) p
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	



Ligações σ

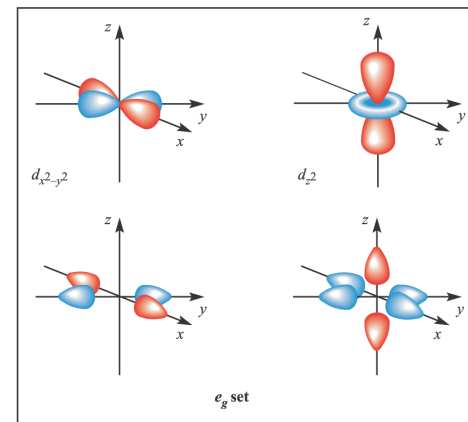
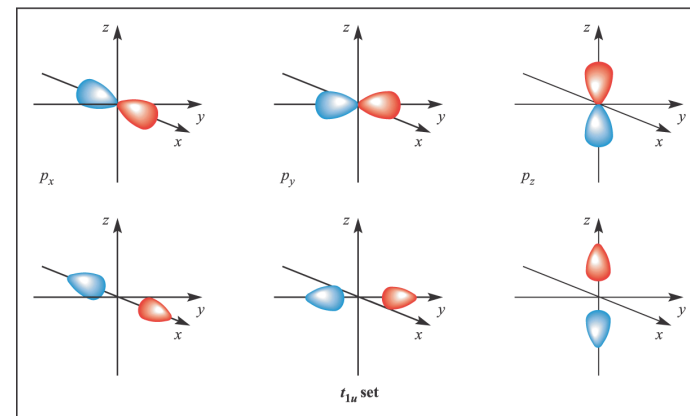
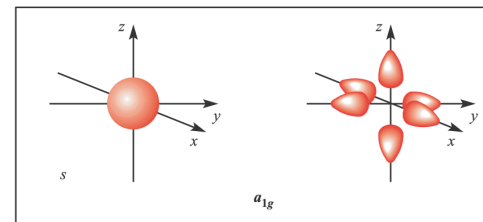
- Orbitais do metal e do ligante deve ter uma sobreposição positiva com o orbital do ligante dirigido ao eixo de ligação.

– Consideração Direcional

- a_{1g} = esférico
- t_{1u} e e_g = lóbulos centrados nos eixos
- t_{2g} = lóbulos entre os eixos

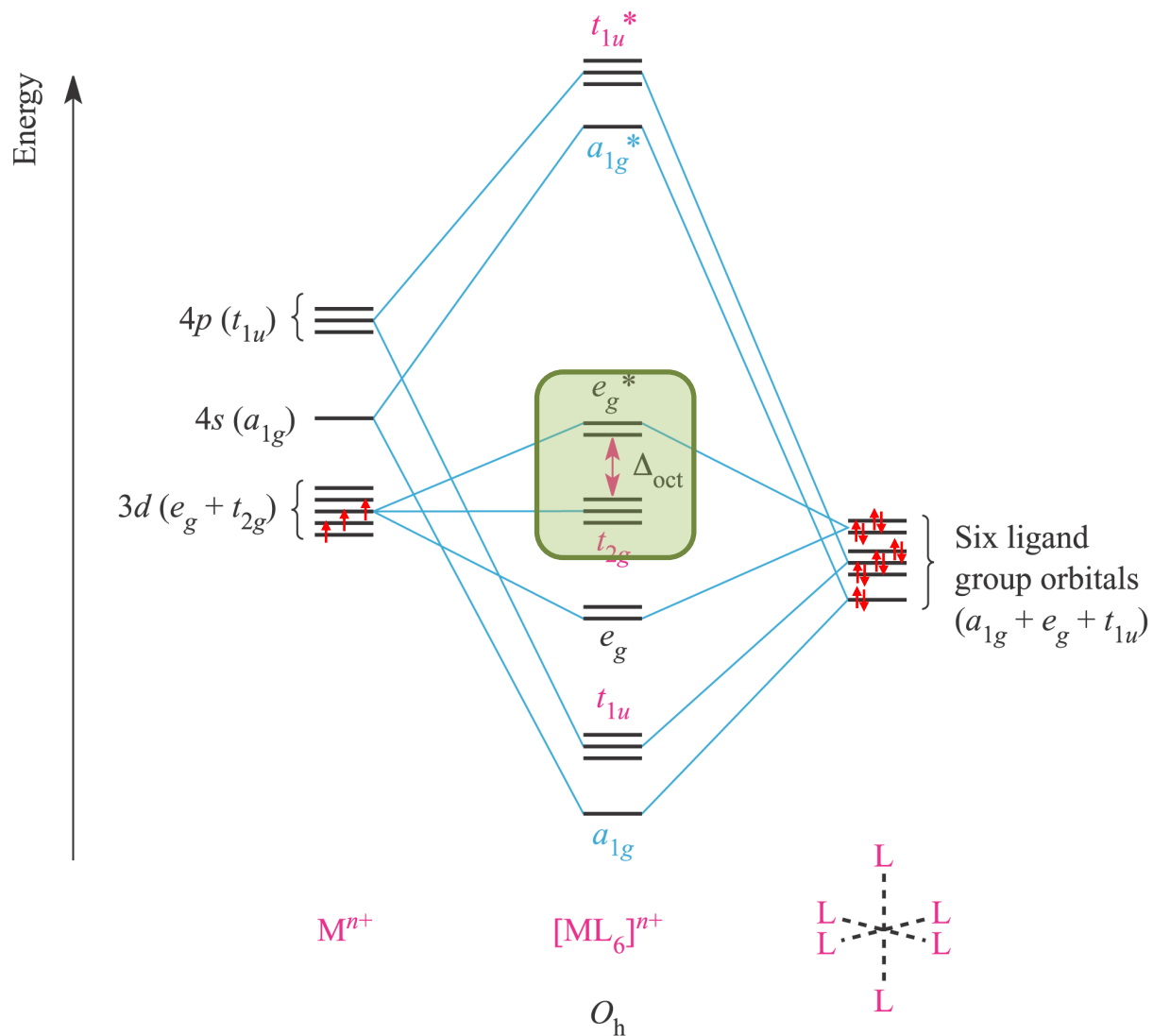


- Ligações σ para compostos Oh utilizam orbitais a_{1g} , t_{1u} e e_g





Ligações σ

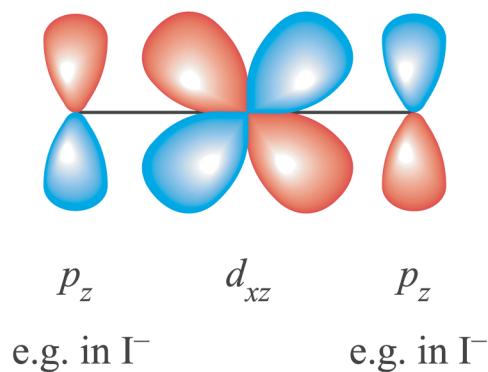




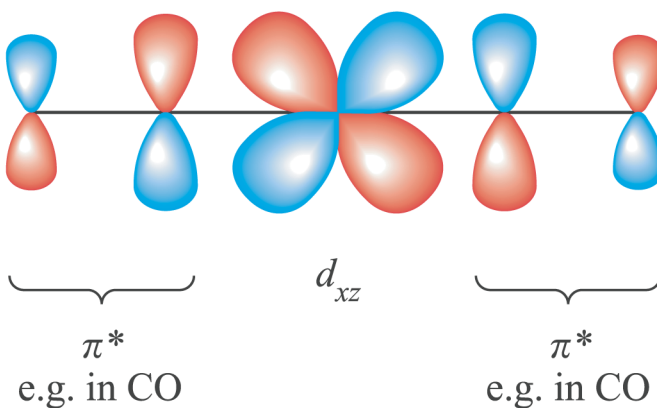
Universidade Federal do ABC

Ligações π

- Ligação π



(a)



(b)

Orbitais capazes de ter interação com complexos Oh: t_{2g} , t_{1u} , t_{2u} , t_{1g}

Orbitais do metal capazes de ter interação: t_{2g} , t_{1u}

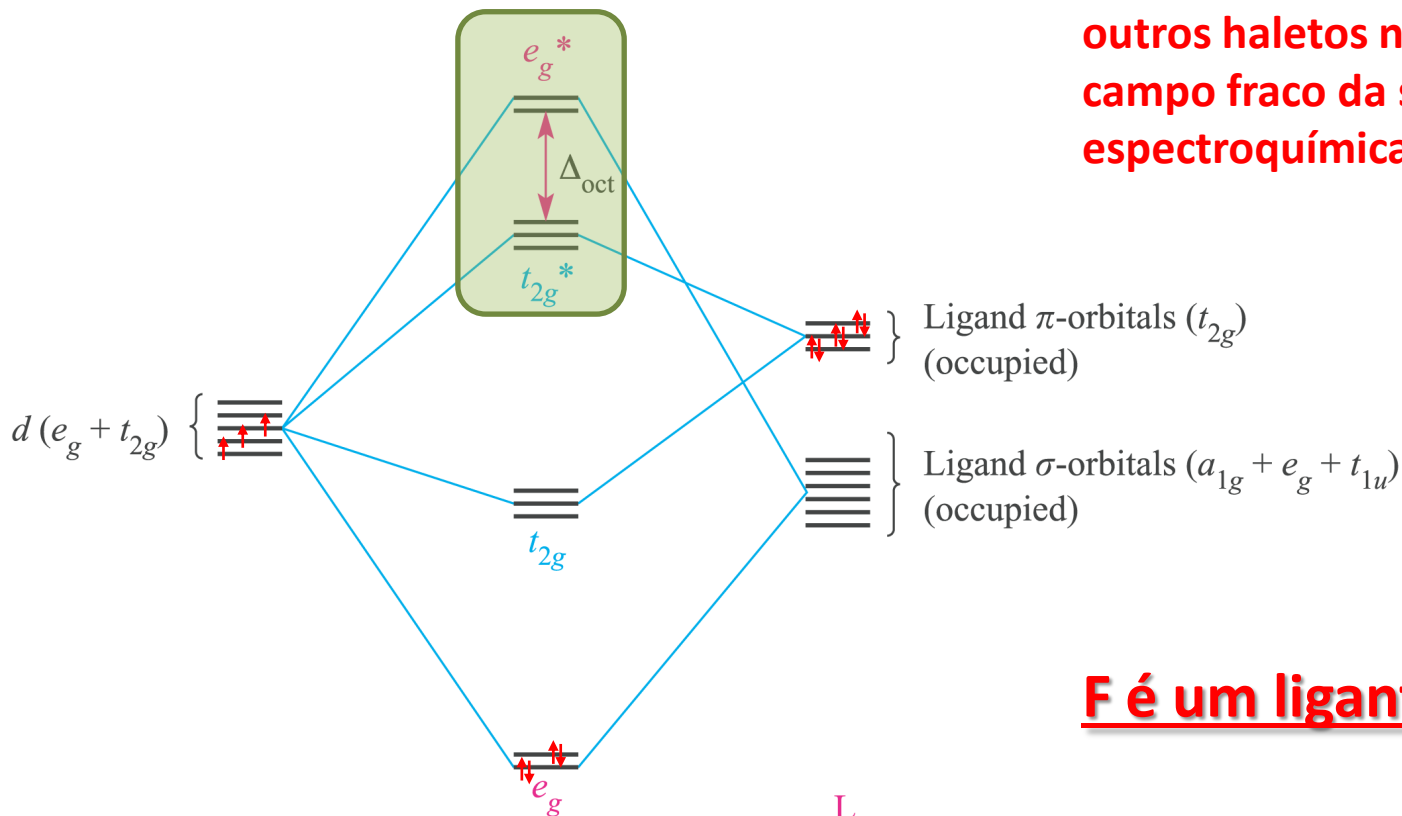
Orbital t_{1u} do metal já está envolvido em ligações σ

Ligações π ocorrerão pelos orbitais t_{2g} do metal



Ligações π – Caso 1: F

Energy

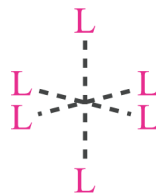


Esta é a razão de encontrar o F e outros haletos na extremidade de campo fraco da série espectroquímica

F é um ligante π doador

M^{n+}

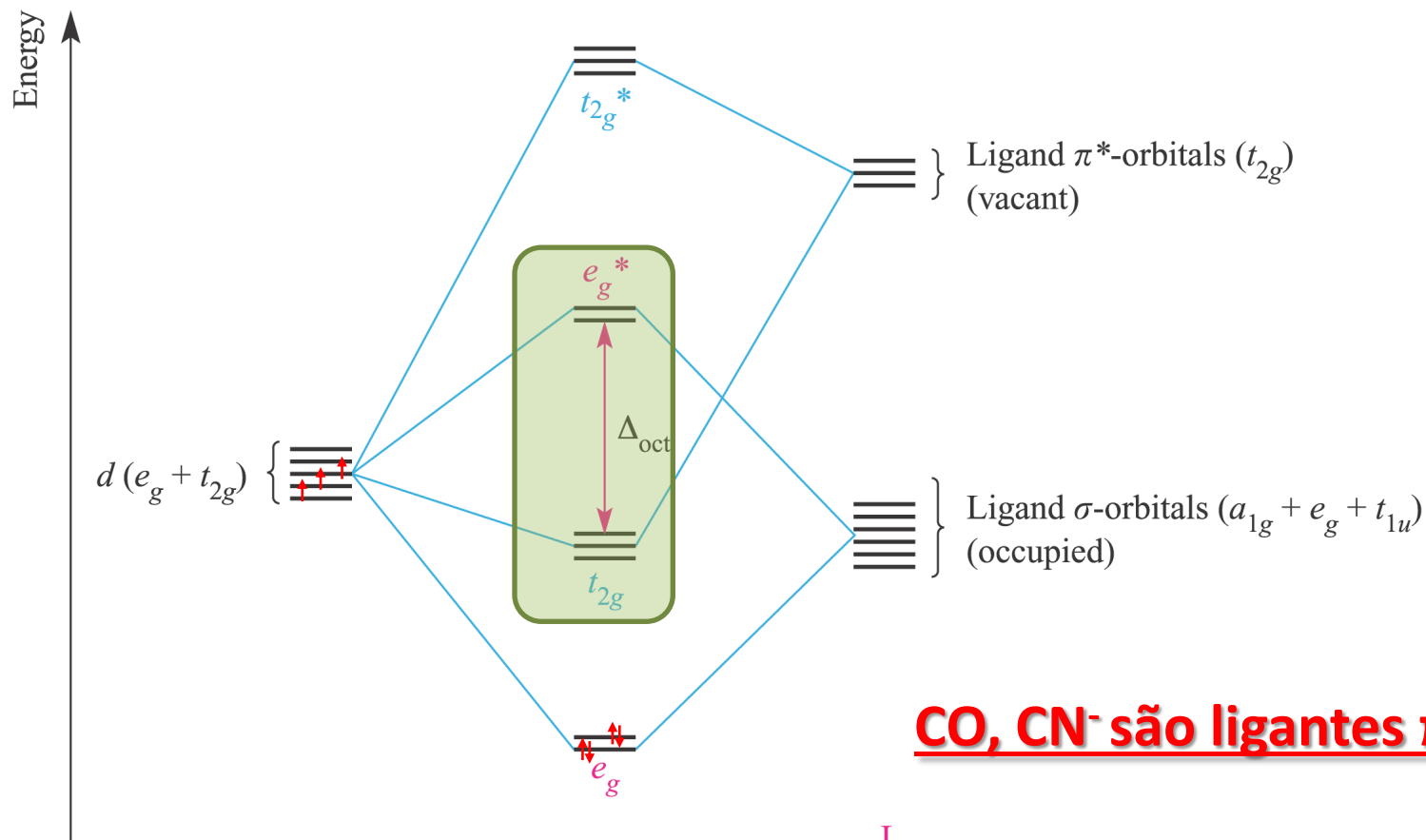
$[ML_6]^{n+}$



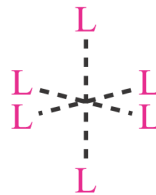
O_h



Ligações π – Caso 2: CO



CO, CN⁻ são ligantes π aceptores





Ligante com caráter π aceptor/doador

Série espectroquímica

π aceptor

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{C}_6\text{H}_5^- > \text{CH}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{bpy, phen}$

Campo forte

σ

$\text{en} \sim \text{py} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{O}^{2-} > \text{ox}^{2-}$

Campo intermediário

π doador

$\text{ureia, OH}^- > \text{F}^-, \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Campo fraco



Teoria de Orbitais Moleculares

- Racionaliza as características observadas na série espectroquímica;
- Engloba as proposições da Teoria de Ligação de Valência e Teoria de Campo Ligante;
- É uma teoria mais ampla para explicar as ligações químicas em compostos de coordenação e organometálicos.



Universidade Federal do ABC

Espectros eletrônicos de transferência de carga

- Alta absorvidade molar

- Exemplos:



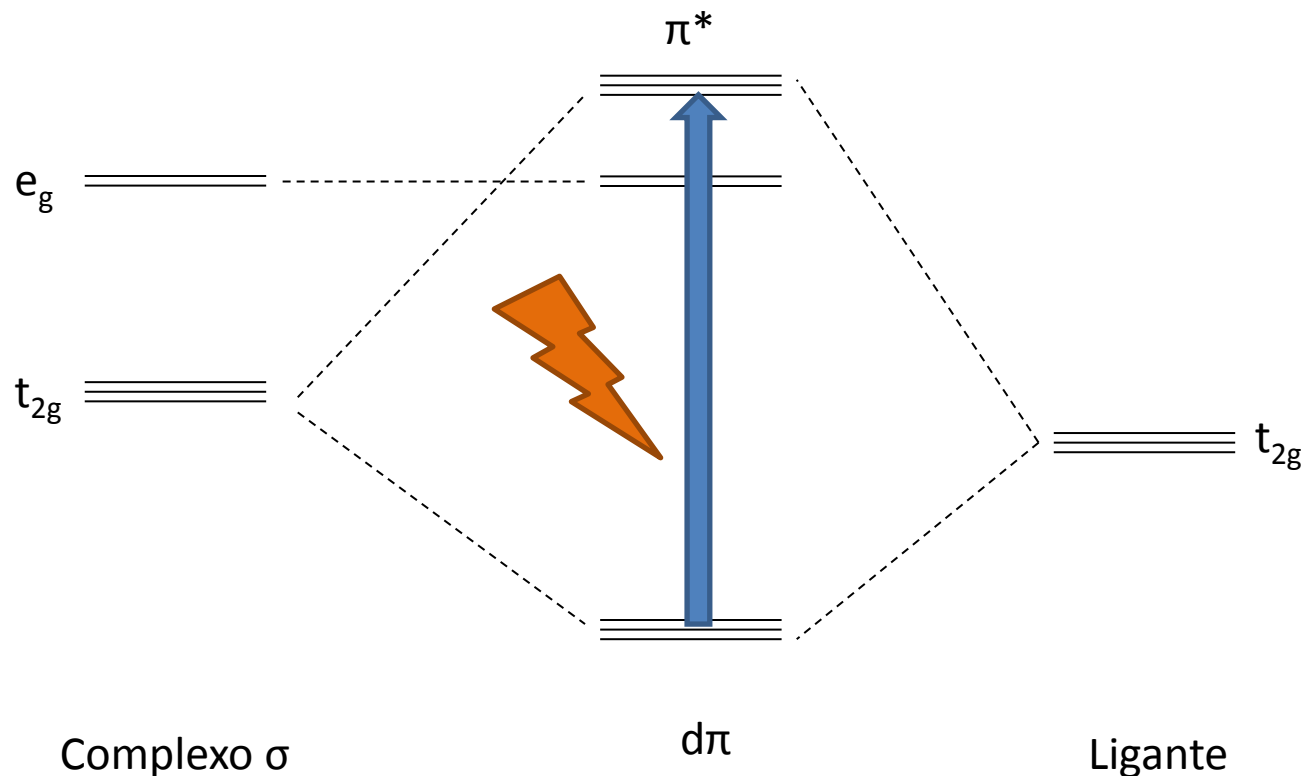
Depende principalmente do estado de oxidação do metal



Universidade Federal do ABC

Espectros eletrônicos de transferência de carga

- Orbitais moleculares



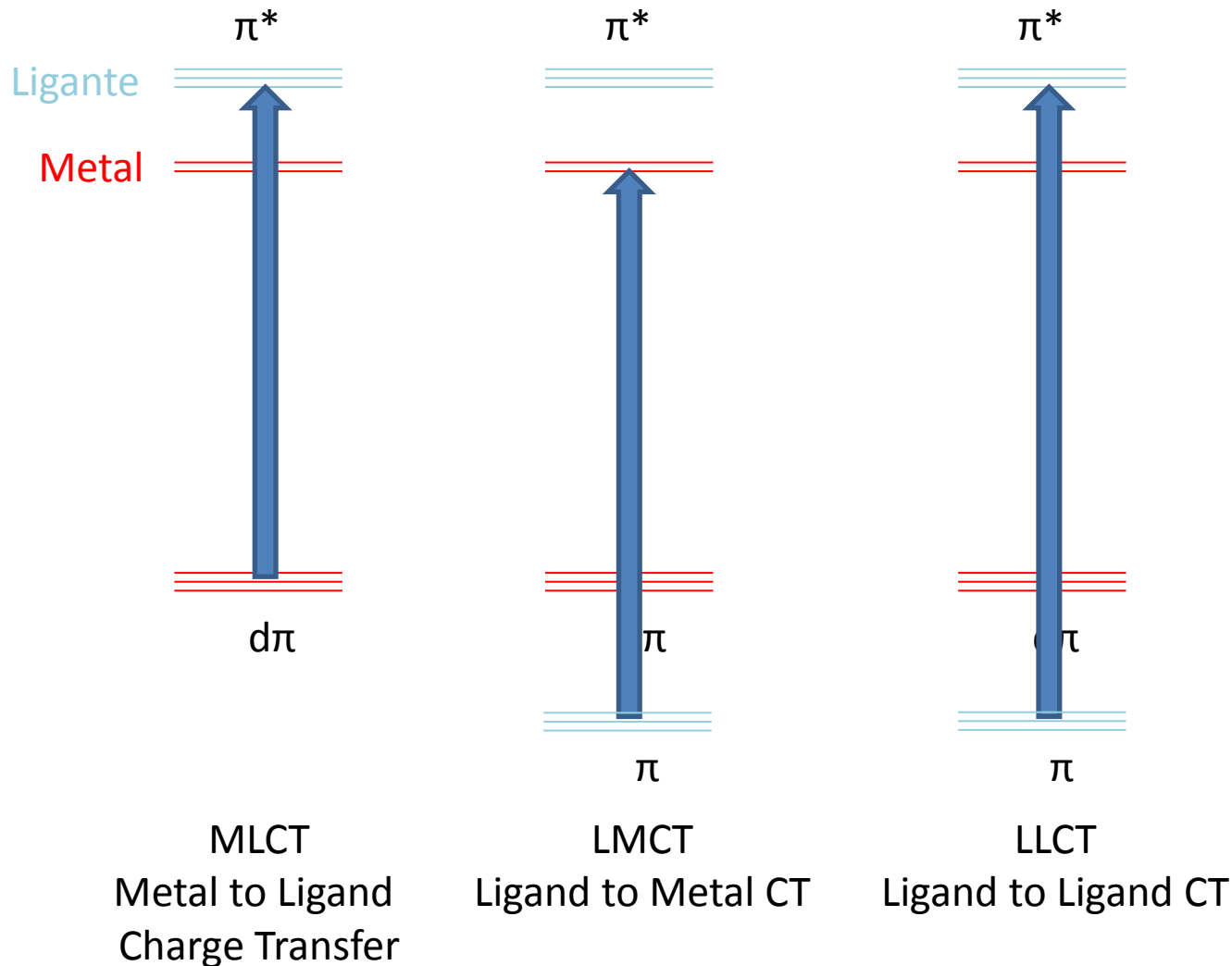
$$\Delta l \pm 1; \Delta S = 0$$

Transições eletrônicas totalmente permitidas



Universidade Federal do ABC

Espectros eletrônicos de transferência de carga





Universidade Federal do ABC

Transições de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT)

- Transições de transferência de carga envolvem:
 - Potencial formal de oxidação
 - Potencial formal de redução

Energia da transição reflete a facilidade em ocorrer tais processos

Máximos de absorção determinados para complexos *fac*-[ClRe(CO)₃(L)]

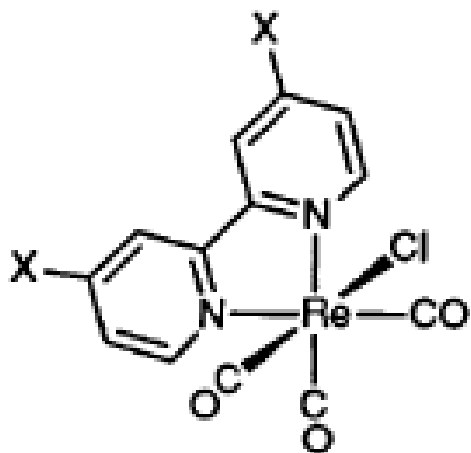
Ligante	Meio, T / K	Máximo de absorção	
		$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	λ / nm
5-Me-1,10-phen	Benzeno, 298	25,65	390
	CH ₂ Cl ₂ , 298	26,32	380
	CH ₃ OH, 298	27,05	370
5-Br-1,10-phen	Benzeno, 298	25,32	395
	CH ₂ Cl ₂ , 298	25,84	387
	CH ₃ OH, 298	26,88	372

Solvatocromismo = Variação do comprimento de onda em função da alteração da polaridade do solvente



Universidade Federal do ABC

Dependência da energia da transição em função dos ligantes



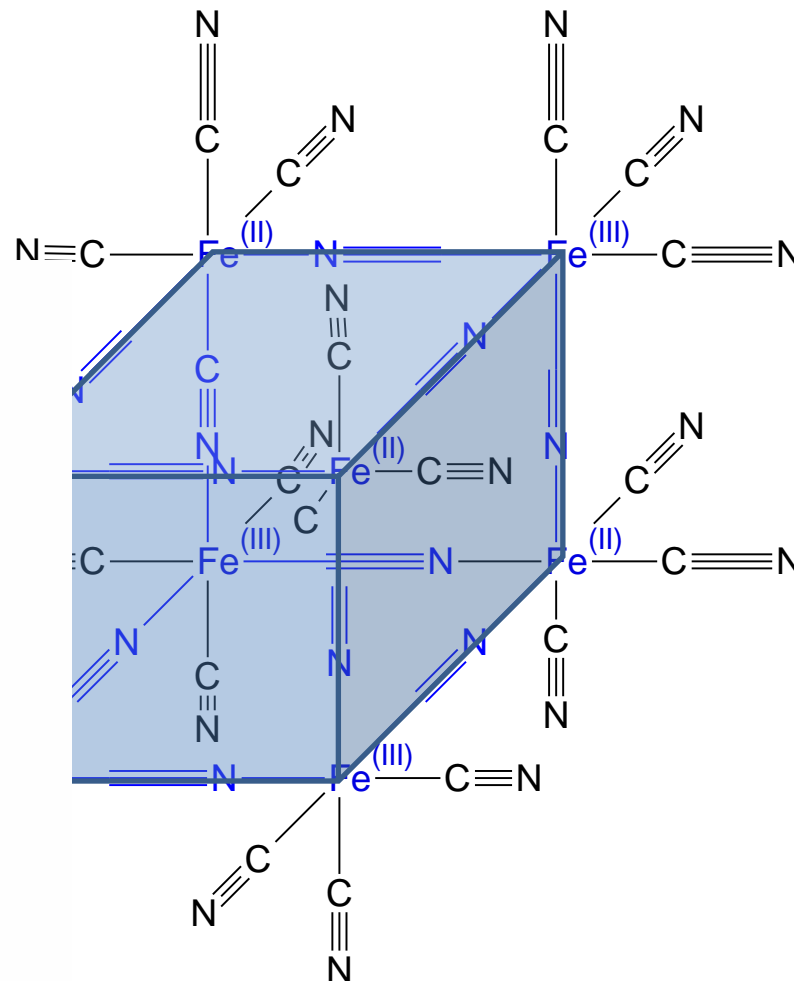
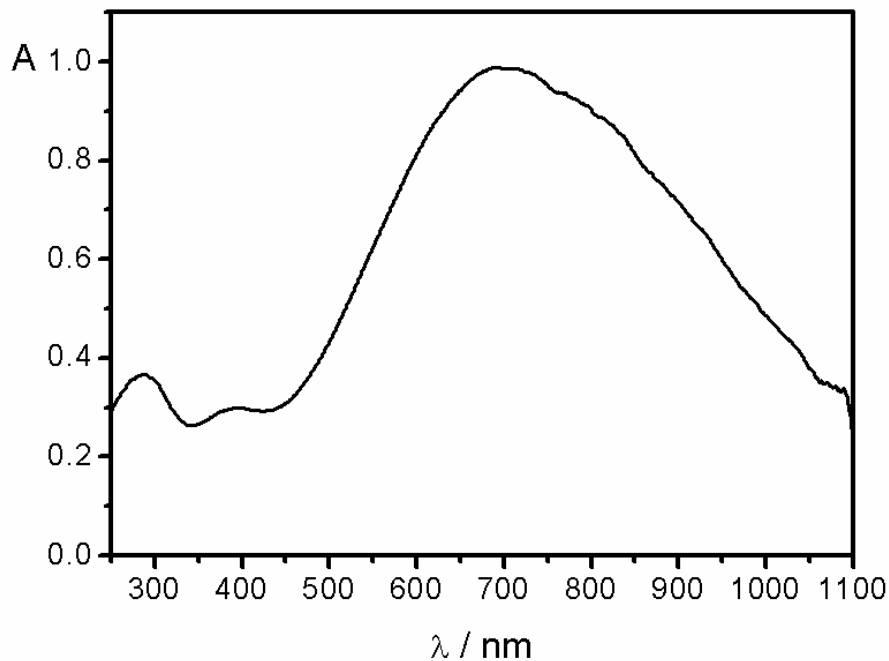
R	λ / nm
NH ₂	350
OCH ₃	356
NHCOCH ₃	364
CH ₃	364
NEt ₂	367
H	370
Ph	384
Cl	390
CO ₂ Et	412
NO ₂	448

Alteração do grau aceptor eletrônico do ligante



Universidade Federal do ABC

Transição de intervalência - Primeiro caso

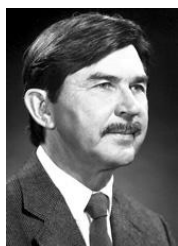
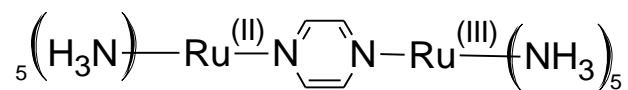




Universidade Federal do ABC

Um sistema mais simples

Complexos de Creutz-Taube



H. Taube - 1983

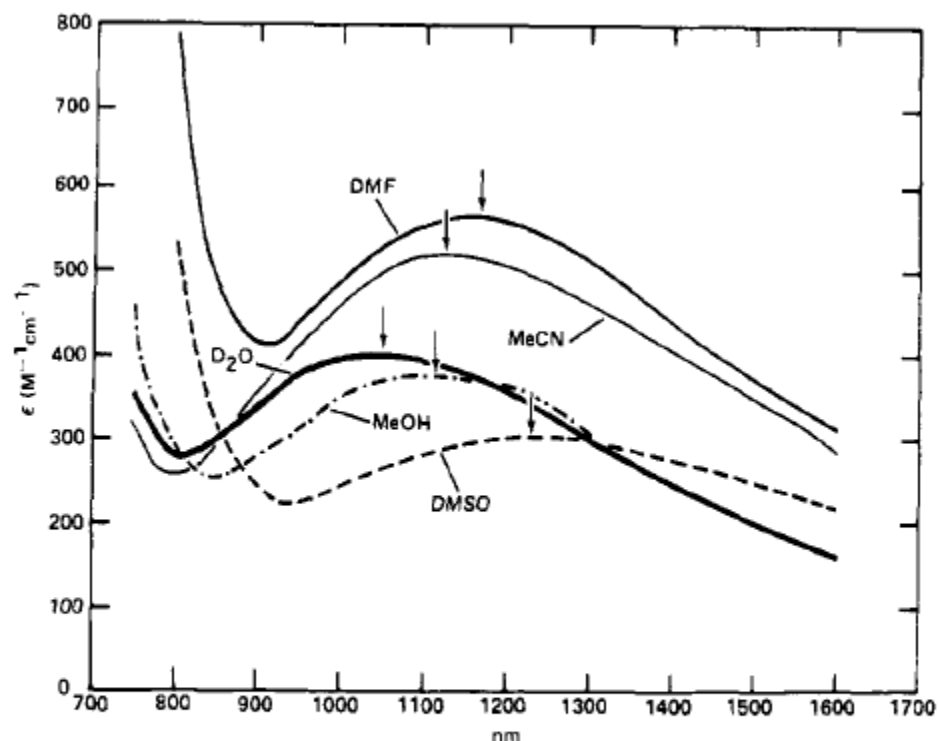
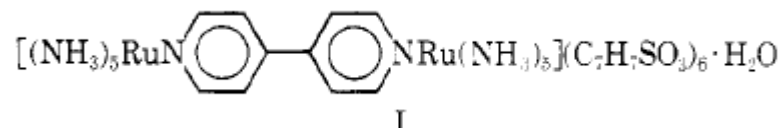
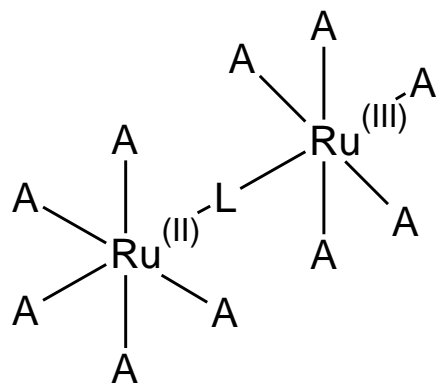


Figure 1. The near-infrared band for the [2+,3+] species in various solvents. Molar extinction coefficients are calculated assuming that, when equal amounts of [2+,2+] and [3+,3+] are mixed, half of the material is present as [2+,3+].





Universidade Federal do ABC



<i>L</i>	K_c	<i>IVCT</i> (nm)	$\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$
	4×10^6	1562	5×10^7
	4×10^7	1661	$> 2 \times 10^8$
	3×10^5	1399	41
	20	1030	880
	9.8	890	165
	6.7	810	30
	26	920	1010
	14	960	760
	14	920	640
	—	—	< 10
	—	855	70