

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA  
Bioinorgânica (IQG-234) - Prof. Roberto Faria  
3ª lista de exercícios

Química de Coordenação

1- O complexo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  é diamagnético mas o  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  é paramagnético com dois elétrons desemparelhados. Da mesma forma, o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  tem somente um elétron desemparelhado mas o  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  tem cinco elétrons desemparelhados. Explique essas observações experimentais usando: a) teoria de ligação de valência; b) teoria do campo cristalino.

2- Os complexos diamagnéticos de Co(III), tais como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  e  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  são amarelo-alaranjados. Por outro lado, os complexos paramagnéticos  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  e  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  são azuis. Explique, qualitativamente, essa diferença de cor.

3- Descreva o que é o Efeito Jahn-Teller. Enuncie o Teorema de Jahn-Teller. Com base no Efeito Jahn-Teller preveja quais íons  $d^n$  em complexos  $\text{ML}_6$  com estruturas octaédricas são esperados serem distorcidos nos casos de campo forte e de campo fraco. Quais dos íons a seguir são esperados terem suas simetrias distorcidas pelo Efeito Jahn-Teller:  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  ?

4- Apresente quatro evidências experimentais distintas que suportem a existência do Efeito Jahn-Teller, discutindo adequadamente cada caso.

5- Utilizando a Tabela abaixo, calcule as energias de estabilização pela Teoria do Campo Cristalino (em unidades Dq) para compostos de coordenação com metal  $d^1$  a  $d^9$ , no caso de campo fraco, nas seguintes geometrias: a) tetraédrica; b) quadrático plano; c) octaédrica; d) cúbica; e) antiprisma quadrado. Para o caso de campo forte, calcule as energias de estabilização para as geometrias f) tetraédrica; g) octaédrica e h) cúbica. Sabendo que  $[\text{ReF}_8]^{2-}$  tem uma estrutura de antiprisma quadrado, explique por que essa estrutura é mais estável do que uma coordenação cúbica para o Re(VI)?

Estrutura	$dz^2$	$dx^2-y^2$	dxy	dxz	dyz
tetraédrica	-2,67 Dq	-2,67 Dq	1,78 Dq	1,78 Dq	1,78 Dq
quadrático plano	-4,28 Dq	12,28 Dq	2,28 Dq	-5,14 Dq	-5,14 Dq
octaédrica	6,00 Dq	6,00 Dq	-4,00 Dq	-4,00 Dq	-4,00 Dq
cúbica	-5,34 Dq	-5,34 Dq	3,56 Dq	3,56 Dq	3,56 Dq
antiprisma quadrado	-5,34 Dq	-0,89 Dq	-0,89 Dq	3,56 Dq	3,56 Dq

6- Calcule a energia de estabilização do campo cristalino, em cada caso, e explique porque os compostos de coordenação  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  são tetraédricos, todos spin alto, enquanto os compostos  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (spin alto) e  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (spin alto) preferem a simetria octaédrica.

7- Com base na tabela acima, calcule a energia de estabilização do campo cristalino, em cada caso, e explique porque o  $\text{Ni}^{2+}$  complexado com água prefere ficar coordenado octaédricamente,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (com 2 elétrons desemparelhados), e não nas geometrias quadrática plana ou tetraédrica, enquanto quando coordenado com cianeto prefere ficar coordenado na estrutura quadrática plana,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (spin baixo), e não nas geometrias octaédrica ou tetraédrica.

8- Explique porque o  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  tem estrutura de espinélio invertido e não de espinélio normal?

9- Descreva, dê exemplos e explique como os seguintes fatores afetam o valor de  $\Delta_o$ : a) Número de oxidação do metal; b) Número de ligantes e geometria (compare a geometria octaédrica com a tetraédrica); c) Natureza dos ligantes; d) Natureza do metal.

10- Para cada um dos seguintes casos, explique em detalhes como os resultados experimentais justificam a existência da chamada Energia de Estabilização do campo cristalino (EECC): a) Energias do retículo cristalino dos cloretos dos metais Ca ao Zn; b) Raios iônicos dos metais de transição do primeiro período de transição,  $\text{M}^{2+}$  (ver gráfico ao final da lista); c) Potenciais de oxidação de complexos  $[\text{CoL}_6]^{2+}$ , onde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ox}^-$ , phen, EDTA, en,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , sendo os potenciais iguais a -1,83; -0,57; -0,42; -0,37; -0,18; -0,11; +0,83 V, respectivamente.

11- Explique como cada um dos conjuntos de dados abaixo justifica a existência de ligação  $\pi$  entre o metal e certos ligantes nos compostos de coordenação.

a) frequências de absorção no infravermelho para a ligação C-O ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  (1748)  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  (1860);  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (2000);  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  (2090);

b) idem  $\alpha$ :  $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PCl}_3)_3$  (1989);  $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{P}\emptyset\text{Cl}_2)_3$  (1943);  $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{P}\emptyset_2\text{Cl})_3$  (1885);  $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{P}\emptyset_3)_3$  (1835).

12- Embora a maioria dos compostos de coordenação de metais de transição sejam fortemente coloridos, alguns não o são. Para cada um dos casos a seguir, explique a falta de cor intensa: a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$  é incolor (ao contrário do  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  que é azul intenso); b)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , octaédrico, é rosa pálido (ao contrário do  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , tetraédrico, que é azul intenso); c)  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ , quadrado planar, e  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , octaédrico, formam cristais incolores quando combinados com cátions também incolores; d) Ambos os complexos de  $\text{Mn}^{2+}$  com água e cloreto,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , octaédrico, e  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ , tetraédrico, são rosa claro (diferente do que ocorre com os complexos correspondentes de  $\text{Co}^{2+}$ , para os quais o  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é rosa claro mas o  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  é azul intenso).

13- Utilizando um diagrama de Tanabe-Sugano, discuta quais são as transições eletrônicas permitidas pela regra da multiplicidade de spin num composto de coordenação octaédrico  $d^4$  sendo os ligantes a)  $\text{F}^-$ ; b)  $\text{CN}^-$ .

14- Monte dois diagramas de orbitais moleculares completos para simetria octaédrica, sendo um

para o caso de campo fraco (ligantes  $\pi$  doadores) e outro para o caso de campo forte (ligantes  $\pi$  aceptores). Usando esses dois diagramas, explique, por comparação, como um ligante de campo fraco (por exemplo F<sup>-</sup>) irá produzir um espectro de absorção na região do visível-ultravioleta (UV-VIS), envolvendo transições  $d-d$ , típicas de campo fraco enquanto que um ligante de campo forte (por exemplo CO) irá produzir um espectro UV-VIS de campo forte. Explique também como esses dois ligantes irão produzir os casos de spin alto e spin baixo, respectivamente. Forneça o máximo de detalhes nos seus diagramas, indicando as simetrias dos orbitais do metal isolado, dos ligantes e dos orbitais moleculares formados. Indique também a diferença de energia correspondente ao  $\Delta_o$ . Usando esses dois diagramas, identifique também as transições eletrônicas responsáveis pelas bandas de transferência de carga, tanto no caso de ligantes  $\pi$  aceptores quanto no caso de ligantes  $\pi$  doadores. Explique também: a) porque as bandas de transferência de carga são, geralmente, mais largas do que as bandas de transições  $d-d$ ; b) por que as bandas de transferência de carga de maior energia ( $\nu_2$ ), para o caso de ligante  $\pi$  doador, são geralmente mais largas; c) sabendo que as frequências indicadas abaixo são de bandas de transferência de carga explique porque  $\nu_1$  e  $\nu_2$  diminuem de frequência quando os ligantes são, sucessivamente, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>.

	$\nu_1 / \text{cm}^{-1}$	$\nu_2 / \text{cm}^{-1}$
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	24.000 - 30.000	47.000
$[\text{OsBr}_6]^{2-}$	17.000 - 25.000	35.000 - 41.000
$[\text{OsI}_6]^{2-}$	11.500 - 18.500	27.000 - 35.000

15- Considere o íon permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , tetraédrico. a) Sabendo que os orbitais  $\sigma$  dos ligantes pertencem às simetrias  $A_1$  e  $T_2$  e os orbitais  $\pi$  dos ligantes às simetrias E,  $T_1$  e  $T_2$ , construa o diagrama dos seus orbitais moleculares incluindo as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ ; b) Justifique porque a sua cor violeta intensa não pode ser atribuída a transições  $d-d$ ; c) Indique quais devem ser as transições responsáveis pela sua cor; d) Sendo o máximo de suas bandas de absorção em 18.500, 32.200 e 44.400  $\text{cm}^{-1}$ , calcule o valor de  $\Delta_t$ .

16- Os íons isoeletrônicos, tetraédricos,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{MnO}_4^-$  possuem bandas de transferência de carga intensas. Os comprimentos de onda dessas bandas aumentam nessa sequência, sendo o  $\text{MnO}_4^-$  o que tem bandas de maior comprimento de onda. Explique essa sequência com base num diagrama de orbitais moleculares para esses íons, sabendo que os orbitais  $\sigma$  dos ligantes pertencem às simetrias  $A_1$  e  $T_2$  e os orbitais  $\pi$  dos ligantes às simetrias E,  $T_1$  e  $T_2$ .

Raios Iônicos M(2+)  
Shanon, R. D. Acta Crystallogr. A 32:751 (1976)

