

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
IQU-708 - QUÍMICA INORGÂNICA AVANÇADA
Prof. Roberto Faria
4ª Lista de Exercícios - Compostos de coordenação

Última atualização 14/05/2025

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 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ tem cinco elétrons desemparelhados. Explique essas observações experimentais usando:
a) teoria de ligação de valência; b) teoria do campo cristalino.

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

3- Preveja, pelo uso de tabelas, quantos elétrons desemparelhados teremos para cada um dos seguintes compostos de coordenação: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

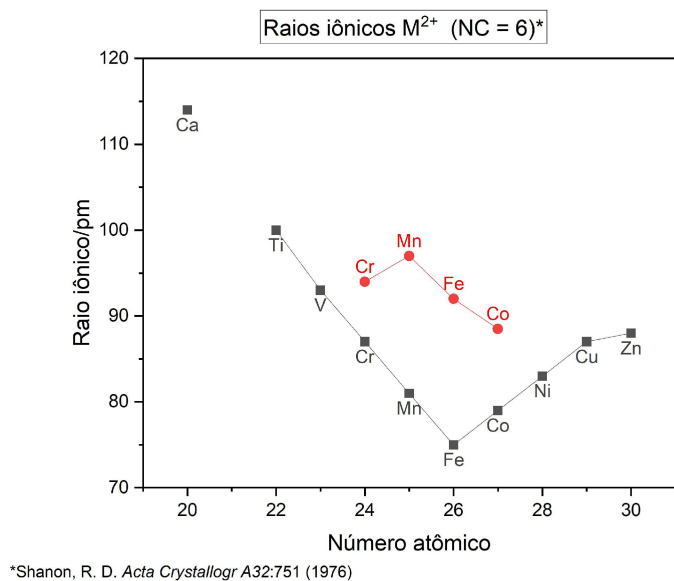
4- Para cada um dos seguintes casos, explique em detalhes como os resultados experimentais justificam a existência da chamada Energia de Estabilização do campo cristalino (EECC): a) Energias do retículo cristalino dos cloretos dos metais Ca ao Zn; b) Raios iônicos dos metais de transição do primeiro período de transição, M^{2+} ; c) Potenciais de oxidação de complexos $[\text{CoL}_6]^{2+}$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, ox^{2-} , phen, EDTA, en, NH_3 , CN^- , sendo os potenciais iguais a -1,83; -0,57; -0,42; -0,37; -0,18; -0,11; +0,83 V, respectivamente.

5- 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) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, octaédrico, é rosa pálido (ao contrário do $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, tetraédrico, que é azul intenso); c) $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, quadrático plano, e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, octaédrico, formam cristais incolores quando combinados com cátions também incolores; d) Ambos os complexos de Mn^{2+} com água e cloreto, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, octaédrico, e $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, tetraédrico, são rosa claro (diferente do que ocorre com os complexos correspondentes

de Co^{2+} , para os quais o $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ é rosa claro mas o $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ é azul intenso).

6- 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 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_3\text{F}_3]$ são azuis. Explique, qualitativamente, essa diferença de cor.

7- Explique, em detalhes, as diferentes tendências e os diferentes valores para os raios iônicos dos metais de transição, M^{2+} , mostrados no gráfico abaixo, com base na Teoria do Campo Cristalino. a) os elementos Cr, Mn, Fe e Co possuem dois valores de raios iônicos; b) a diminuição dos valores dos raios iônicos menores (linha de cor preta inferior) do Ca até o Fe; c) o aumento do raio do Cr para o Mn na linha vermelha superior; d) a diminuição do raio na sequência Mn, Fe, Co, Ni na linha vermelha superior, incluindo o Ni como fazendo parte desta sequência; e) o aumento do raio na sequência Fe, Co, Ni, Cu e Zn, na linha inferior (cor preta).



8- 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 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: $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{MnF}_6]^{3-}$?

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

10- 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 : a) na condição de campo fraco, nas seguintes geometrias: 1) tetraédrica; 2) quadrático plano; 3) octaédrica; 4) cúbica; 5) antiprisma quadrático; b) na condição de campo forte, calcule as energias de estabilização para as geometrias 6) tetraédrica; 7) octaédrica; 8) cúbica; 9) antiprisma quadrático; c) Sabendo que $[\text{ReF}_8]^{2-}$ tem uma estrutura de antiprisma quadrático, 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 quadrático	-5,34 Dq	-0,89 Dq	-0,89 Dq	3,56 Dq	3,56 Dq

11- 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 $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (spin alto) e $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (spin alto) preferem a simetria octaédrica.

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

13- Explique, com base na variação da energia de estabilização do campo cristalino, porque os

complexos octaédricos de Ni^{2+} são mais inertes que os complexos octaédricos de Cr^{2+} . Considere ambos os complexos e campo fraco e as três possibilidades seguintes de mecanismo com as respectivas mudanças de geometria e Número de Coordenação (NC):

a) mecanismo associativo, com mudança de geometria octaédrica (NC = 6) para bipirâmide pentagonal (NC = 7);

b) mecanismo dissociativo, com mudança de geometria octaédrica (NC = 6) para bipirâmide trigonal (NC = 5);

c) mecanismo dissociativo, com mudança de geometria octaédrica (NC = 6) para pirâmide de base quadrada (NC = 5).

Estrutura	dz^2	dx^2-y^2	dxy	dxz	dyz
bipirâmide pentagonal	4,93 Dq	2,82 Dq	2,82 Dq	-5,28 Dq	-5,28 Dq
bipirâmide trigonal	7,07 Dq	-0,82 Dq	-0,82 Dq	-2,72 Dq	-2,72 Dq
pirâmide de base quadrada	0,86 Dq	9,14 Dq	-0,86 Dq	-4,57 Dq	-4,57 Dq
octaédrica	6,00 Dq	6,00 Dq	-4,00 Dq	-4,00 Dq	-4,00 Dq

14- 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?

15- Explique porque todos os espinélios de Cr^{3+} , $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, são normais.

16- Explique a diminuição da frequência de absorção no infravermelho para a ligação N-O (cm^{-1}) para a sequência de compostos a seguir:

$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{hedta})(\text{NO})]$ 1890 cm^{-1}

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{hedta})(\text{NO})]^-$ 1635 cm^{-1}

$[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{hedta})(\text{NO})]^{2-}$ 1383 cm^{-1}

onde hedta é o ligante etilenodiaminatetra-acetato protonado com 1 hidrogênio, com carga -3.

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

a) frequências de absorção no infravermelho para a ligação C-O (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 α : $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PCl}_3)_3$ (1989); $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PPhCl}_2)_3$ (1943); $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PPh}_2\text{Cl})_3$ (1885); $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3$ (1835).

18- Explique como os dados abaixo de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P justificam a existência de ligação π entre o metal e certos ligantes nos compostos de coordenação.

Valores de J em cps (constante de acoplamento entre ^{31}P e o metal):

a) $\text{M} = \text{W}(0)$; $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_4$, octaédrico;

J = 265, para átomos de P trans a outro átomo de P, ou seja,

para situação $\text{R}_3\text{P-M-PR}_3$;

J = 225, para átomos de P trans a carbonila, ou seja, para situação $\text{R}_3\text{P-M-CO}$;

b) $\text{M} = \text{Pt}(\text{II})$; $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, quadrático plano;

J = 2400, para átomos de P trans a outro átomo de P, ou seja,

para situação $\text{R}_3\text{P-M-PR}_3$;

J = 3520, para átomos de P trans ao Cl, ou seja, para situação $\text{R}_3\text{P-M-Cl}$.

c) Situação $\text{R}_3\text{P-M-PR}_3$;

J = 265, $\text{M} = \text{W}(0)$, $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_4$, octaédrico;

J = 2400, $\text{M} = \text{Pt}(\text{II})$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, quadrático plano

19- 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) F^- ; b) CN^- .

20- a) Explique porque no caso de um composto de coordenação d^2 octaédrico espera-se uma intensidade mais baixa para a transição permitida por spin $^3\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{A}_{2g}$ do que para as outras transições também permitidas por spin; b) Explique porque no caso de uma configuração d^3 , a transição $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ não apresenta baixa intensidade.

21- Considerando um composto de coordenação octaédrico, mostre que os termos para uma condição de campo forte em um diagrama de correlação para a configuração d^2 , na qual um elétron encontra-se nos orbitais t_{2g} e o outro nos orbitais e_g , são $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^1T_{1g}$ e $^1T_{2g}$. Qual é o termo de menor energia (justificando)?

22- Considere o diagrama de correlação para um composto de coordenação octaédrico com um metal d^3 . Considerando a condição de campo forte, a aplicação do produto direto $E_g \otimes E_g \otimes E_g$ leva a uma representação redutível que se decompõe em $3E_g + A_{1g} + A_{2g}$ para uma configuração eletrônica de estado excitado onde os 3 elétrons ocupam os orbitais e_g . Determine a multiplicidade de spin de cada termo espectroscópico.

23- As soluções de sulfato de cobre em água possuem uma coloração azul devido à presença do íon complexo $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, octaédrico. Ao se adicionar solução aquosa de NH_3 , a coloração azul fica torna-se mais intensa. Considerando-se que os complexos formados por substituição do ligante água por NH_3 , $[Cu(NH_3)_x(OH_2)_{6-x}]^{2+}$, também são octaédricos, explique o aumento da intensidade da coloração azul.

24- Determine Δ_o , B' e β a partir dos valores dos máximos das bandas (cm^{-1}). Qual dos complexos é mais covalente? (Valor de B para o $Ni^{2+} = 1042\text{ cm}^{-1}$)

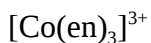
	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$
ν_1	10.750	8.500
ν_2	17.500	13.800
ν_3	28.200	25.300

25- Determine Δ_o , B' e β a partir dos valores dos máximos das bandas (cm^{-1}) e compare com os valores calculados a partir de tabelas, para os seguintes complexos octaédricos.

	$[Cr(CN)_6]^{3-}$	$[Cr(en)_3]^{3+}$	$[Cr(ox)_3]^{3-}$	$[CrF_6]^{3-}$
ν_1	26455	21800	12500	14900
ν_2	32258,1	28500	23900	22700
ν_3	37878,8	-	-	34400

Cuidado! Se o valor de B' for absurdo, considere a possibilidade de que alguma das bandas não seja $d-d$ e sim de transferência de carga.

26- Para o complexo abaixo, determine Δ_o , B' e β a partir dos valores dos máximos das bandas (cm^{-1}) e compare com os valores calculados a partir de tabelas. Note que a carga elevada do Co^{3+} torna o complexo de campo forte.



ν_1 21550

ν_2 29600

27- Observe os espectros de absorção dos íons $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ e $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ que podem ser obtidos em diferentes livros ou artigos. Note as escalas utilizadas para os coeficientes de absorção molar de cada composto. a) Explique porque as bandas do íon hexa-aqua têm ϵ muito menores do que as bandas do íon tetrabrometo (tetraédrico); b) Explique porque as bandas do íon tetrabrometo, embora mais intensas que as do íon hexa-aqua, ainda são bandas de baixa intensidade; c) Utilizando um diagrama de Tanabe-Sugano, indique qual transição eletrônica é responsável por cada uma das bandas observadas no espectro do íon hexa-aqua; d) Explique a razão pela qual algumas das bandas observadas no espectro do $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ são largas e outras finas. [Consulte os diagramas de Tanabe-Sugano e de correlação para d^5 , octaédrico e tetraédrico]

28- Monte três diagramas de orbitais moleculares completos para simetria octaédrica, sendo um para o caso de campo fraco (ligantes π doadores), outro para o caso de campo forte (ligantes π receptores) e um outro para o caso de ligantes que não possam participar do sistema π . Forneça o máximo de detalhes nos seus diagramas, indicando as representações irredutíveis dos orbitais do metal isolado, dos ligantes e dos orbitais moleculares formados. Indique também a diferença de energia correspondente ao Δ_o . Identifique as transições eletrônicas $d-d$ e as transições responsáveis pelas bandas de transferência de carga nos três diagramas. Usando esses diagramas, explique:

a) porque as bandas de transferência de carga são, geralmente, mais largas do que as bandas de transições $d-d$;

b) porque a banda de transferência de carga de maior energia (ν_2) é geralmente mais larga do que a

banda de transferência de carga de menor energia (ν_1) para os casos de ligante π doador e também para o caso de ligante sem sistema π .

c) sabendo que as frequências indicadas abaixo são de bandas de transferência de carga explique porque ν_1 e ν_2 diminuem de frequência quando os ligantes são, sucessivamente, Cl^- , Br^- e I^- .

	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / 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

29- O complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, spin baixo, vermelho intenso, torna-se azul intenso ao ser oxidado para $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, também spin baixo. O ligante phen é um ligante que produz um campo forte o suficiente para levar ambos os complexos para a condição de spin baixo. Explique a mudança de cor causada pela oxidação do Fe(II) para Fe(III), indicando as transições responsáveis pelas cores em ambos os complexos.

30- Considere o íon permanganato, MnO_4^- , tetraédrico. a) Sabendo que os orbitais σ dos ligantes pertencem às simetrias A_1 e T_2 e os orbitais π dos ligantes às simetrias E , T_1 e T_2 , construa o diagrama dos seus orbitais moleculares incluindo as ligações σ e π ; 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 cm^{-1} , calcule o valor de Δ_t .

31- Os íons isoeletrônicos, tetraédricos, VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e MnO_4^- possuem bandas de transferência de carga intensas. Os comprimentos de onda dessas bandas aumentam nessa sequência, sendo o 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 σ dos ligantes pertencem às simetrias A_1 e T_2 e os orbitais π dos ligantes às simetrias E , T_1 e T_2 .

32- O sulfeto de cádmio, CdS , possui uma cor amarelo intensa e uma estrutura em que os íons

metálicos estão em ambiente tetraédrico. a) Sabendo que os orbitais σ dos ligantes pertencem às simetrias A_1 e T_2 e os orbitais π dos ligantes às simetrias E , T_1 e T_2 , construa o diagrama dos orbitais moleculares, incluindo as ligações σ e π , para um composto de coordenação tetraédrico; b) Indique neste diagrama as transições eletrônicas responsáveis pela cor intensa.