

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA  
Química Inorgânica II (IQG-364) - Prof. Roberto Faria

última atualização: 29/04/2025

RECOMENDAÇÃO: Baixar a planilha que se encontra no material suplementar do artigo do Niece (2012), DOI:10.1021/ed300281d, para facilitar as operações com as tabelas de caracteres.

ATENÇÃO: Nas provas não será permitido o uso de calculadora gráfica, somente calculadora com mostrador apenas numérico; também não será permitido o uso de *tablet*, celular e Tabela Periódica.

PARTE 1

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- 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.

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

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

6- Utilizando a Tabela 1 (ver ao final) 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 quadrático. Para o caso de campo forte, calcule as energias de estabilização para as geometrias f) tetraédrica; g) octaédrica e h) cúbica.

7- Sabendo que  $[\text{ReF}_8]^{2-}$  tem uma estrutura de antiprisma quadrático, explique, com base nos valores das energias dos orbitais  $d$  fornecidos na Tabela 1, porque essa estrutura é mais estável do que uma coordenação cúbica para o Re(VI)?

8- Com base nos valores dados na Tabela 1, 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.

9- Com base nos valores da Tabela 1, explique porque o  $\text{Ni}^{2+}$  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 ficar coordenado na estrutura quadrática plana,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (spin baixo), e não nas geometrias octaédrica ou tetraédrica.

10- Explique, em detalhes, as diferentes tendências e os diferentes valores para os raios iônicos dos metais de transição,  $\text{M}^{2+}$ , 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).

11- 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?

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

13- Descreva, dê exemplos e explique como os seguintes fatores afetam o valor de  $\Delta_0$ : 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.

14- 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 Figura 1 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.

15- Explique, com base na variação da energia de estabilização do campo cristalino (para calcular, use os dados da Tabela 1), porque os complexos octaédricos de  $\text{Ni}^{2+}$  são mais inertes que os complexos octaédricos de  $\text{Cr}^{2+}$ . 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):

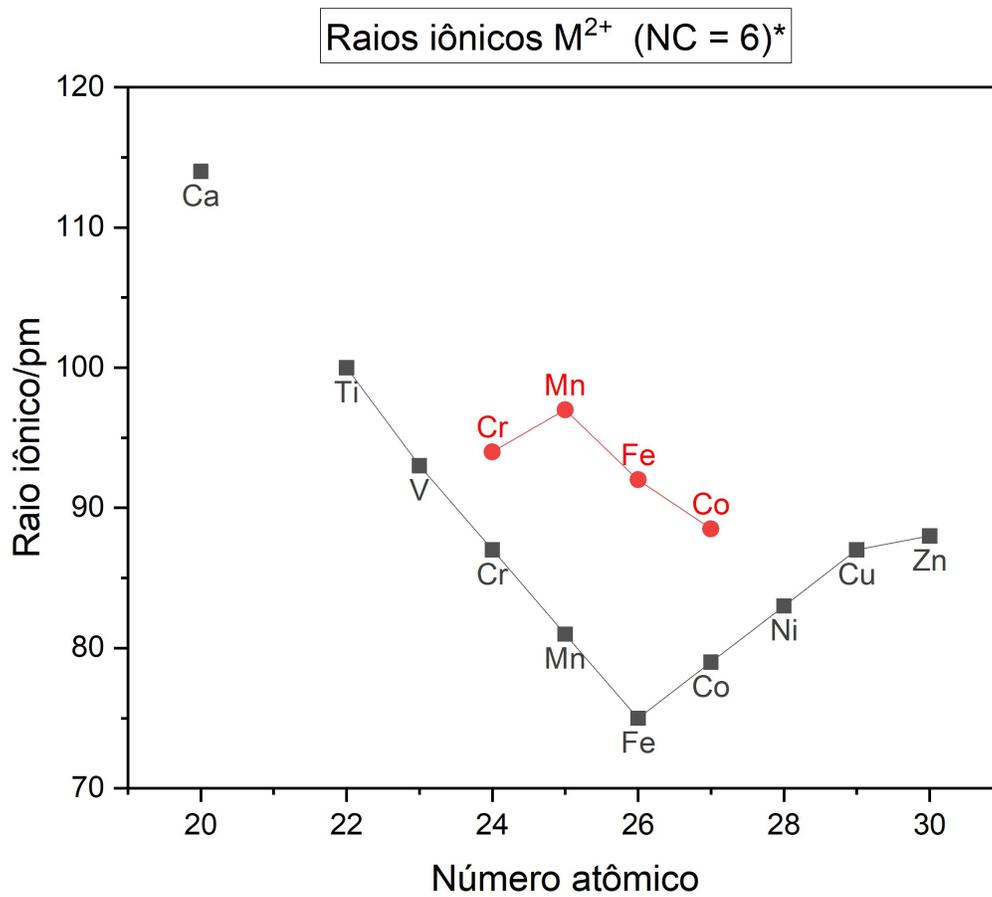
a) mecanismo associativo, com mudança de geometria octaédrica (NC = 6) para bipirâmide pentagonal (NC = 7);

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).

Tabela 1. Valores de energia ( $Dq$ ) para os orbitais d, segundo a Teoria do Campo Cristalino, para diferentes geometrias de coordenação.

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 $Dq$
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 $Dq$



\*Shanon, R. D. *Acta Crystallogr A*32:751 (1976)

Figura 1. Valores dos raios iônicos para íons  $M^{2+}$ .

## PARTE 2

1- 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) 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). Para qual íon a ligação  $\pi$  entre o metal e o ligante é mais forte?

b) Absorção no infravermelho para a ligação C-O ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PCl}_3)_3$  (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). Para qual íon a ligação  $\pi$  entre o metal e a carbonila é mais forte?

2- Explique como cada um dos conjuntos de dados abaixo de distância de ligação em pm (obtidos por difração de raios X) justificam a existência de ligação  $\pi$  entre o metal e certos ligantes nos compostos de coordenação:

(1)  $[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$ ; (2)  $[\text{Cr}(\text{P}(\text{OPh})_3)(\text{CO})_5]$ ; (3) *trans* $[\text{Cr}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2(\text{CO})_4]$

ligação	(1)	(2)	(3)
Cr-P	242,2	230,9	225,2
Cr-CO(trans ao P)	184,4	186,1	-
Cr-CO(trans ao CO)	188,0	189,6	187,8
C-O (trans ao P)	115,4	113,6	-
C-O (trans ao CO)	114,7	113,1	114,1

Analise as seguintes comparações: a)  $242,2 \times 230,9$ ; b)  $184,4 \times 186,1$ ; c)  $230,9 \times 225,2$ ; d)  $115,4 \times 114,7$ ; e)  $189,6 \times 187,8$ .

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

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

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

$\text{J} = 265$ , para átomos de P trans a outro átomo de P, ou seja, para situação  $\text{R}_3\text{P-M-PR}_3$ ;

$\text{J} = 225$ , 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;

$\text{J} = 2400$ , para átomos de P trans a outro átomo de P, ou seja, para situação  $\text{R}_3\text{P-M-PR}_3$ ;

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

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

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

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

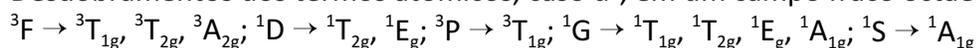
4- Embora a maioria dos compostos de coordenação de metais de transição sejam fortemente coloridos, alguns não o são. Para cada um dos casos a seguir, explique a falta de cor intensa: a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$  é incolor (ao contrário do  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  que é azul intenso); 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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  é rosa claro mas o  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  é azul intenso).

5- 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)  $\text{CN}^-$ .

6- Considerando o diagrama de correlação para um composto de coordenação octaédrico de um metal  $d^2$  com ambos os elétrons nos orbitais  $e_g$ : a) empregando a tabela de caracteres do grupo  $O_h$ , mostre que os termos, para uma condição de campo forte são  $(A_{1g}, E_g, A_{2g})$ ; b) considerando todos os microestados possíveis, mostre que a multiplicidade de spin dos termos só pode ser  $(^3A_{1g}, ^1E_g, ^1A_{2g})$  ou  $(^1A_{1g}, ^1E_g, ^3A_{2g})$ ; c) considerando o desdobramento dos termos em um campo octaédrico fraco para o caso  $d^2$ , indicado abaixo, justifique porque os termos corretos são  $(^1A_{1g}, ^1E_g, ^3A_{2g})$  e indique o termo de menor energia. Justifique detalhadamente todas as suas respostas.

Desdobramentos dos termos atômicos, caso  $d^2$ , em um campo fraco octaédrico:



7- 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)?

8- 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  $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$  do que para as outras transições também permitidas por spin; b) Explique porque no caso de uma configuração  $d^3$ , a transição  $^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$  não apresenta baixa intensidade.

9- As soluções de sulfato de cobre em água possuem uma coloração azul devido à presença do íon complexo  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , octaédrico. Ao se adicionar solução aquosa de  $\text{NH}_3$ , a coloração azul torna-se mais intensa. Considerando que os complexos formados por substituição do ligante água por  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{OH}_2)_{6-x}]$ , também são octaédricos, explique o aumento da intensidade da coloração azul.

10- a) Determine  $\Delta_o$ ,  $B'$  e  $\beta$  a partir dos valores dos máximos das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ); b) Compare com os valores calculados a partir de tabelas; c) Qual dos complexos é mais covalente? (Valor de  $B$  para o  $\text{Ni}^{2+} = 1042 \text{ cm}^{-1}$ )

	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$\nu_1$	10.750	8.500
$\nu_2$	17.500	13.800
$\nu_3$	28.200	25.300

11- Observe os espectros de absorção dos íons  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  fornecidos no material enviado por e-mail. Note as escalas utilizadas para os coeficientes de absorção molar de cada composto. a) Explique porque as bandas do íon hexa-aqua têm  $\epsilon$  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 o diagrama de Tanabe-Sugano  $d^5$  e o diagrama de correlação  $d^5$  octaédrico e tetraédrico]

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

Usando esses três diagramas, explique:

a) como um ligante de campo fraco (por exemplo  $\text{F}^-$ ) 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  $\text{CO}$ ) irá produzir um espectro UV-VIS de campo forte.

b) Explique também como esses dois tipos de ligantes irão produzir os casos de spin alto e spin baixo, respectivamente.

c) Identifique com setas as transições eletrônicas responsáveis pelas bandas de transferência de carga, tanto no caso dos ligantes  $\pi$  receptores quanto no caso dos ligantes  $\pi$  doadores.

Considerando o diagrama para o caso de ligantes de campo fraco (ligantes  $\pi$  doadores), explique:  
d) Por que as bandas de transferência de carga são, geralmente, mais largas do que as bandas de transições  $d-d$ ?

e) Por que as bandas de transferência de carga de maior energia ( $\nu_2$ ), são geralmente mais largas?

f) Sabendo que os valores de número de onda indicados abaixo são de bandas de transferência de carga explique porque  $\nu_1$  e  $\nu_2$  diminuem de frequência quando os ligantes são, sucessivamente,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ .

	$\nu_1 / \text{cm}^{-1}$	$\nu_2 / \text{cm}^{-1}$
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	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

13- 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  $\Delta_t$ .

14- 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 seqüência 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  $T_2$ .

15- 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  $\sigma$  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 orbitais moleculares, incluindo as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , para um composto de coordenação tetraédrico; b) Indique neste diagrama as transições eletrônicas responsáveis pela cor intensa.

16- Sugira uma rota sintética que leve à obtenção de:

- $\text{cis}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  a partir do  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- $\text{cis}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  a partir do  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
- $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  a partir do  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  a partir do  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

17- Sugira uma rota sintética que leve à obtenção de:

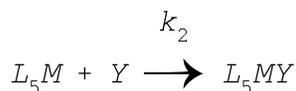
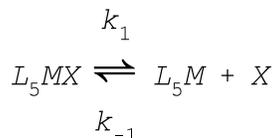
- $\text{cis}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]$  a partir de  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

18- Sugira uma rota sintética que leve à obtenção de:

- $\text{cis}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)]$  a partir  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
- $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)]$  a partir  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

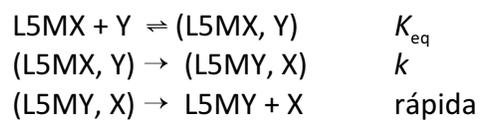
19- Do ponto de vista dos mecanismos de substituição de ligante em compostos de coordenação dois mecanismos principais são propostos: Mecanismo Dissociativo, podendo ser do tipo d ou Id, e Mecanismo Associativo, podendo ser do tipo A ou Ia. Para cada um desses mecanismos é proposta uma lei de velocidade obtida pelo uso da Teoria do Estado Estacionário, conforme indicado a seguir. Deduza cada uma das expressões das leis de velocidade.

Mecanismo D:



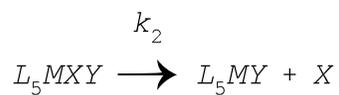
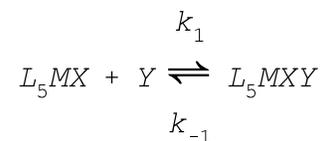
$$v_{el} = \frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [L_5MX] [Y]}{k_{-1} [X] + k_2 [Y]}$$

Mecanismo I<sub>d</sub>:



$$V_{el} = \frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{kK[L_5MX]_t[Y]}{1 + K[Y]}$$

Mecanismo A:



$$V_{el} = \frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{k_1k_2[L_5MX][Y]}{k_{-1} + k_2}$$

Ref.: DOUGLAS, B. E.; McDANIEL, D. H.; ALEXANDER, J. J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3a. ed., John Wiley: Nova Iorque, 1994. pg. 489 et seq.

### PARTE 3

1- Desenhe as estruturas de Lewis para os seguintes ligantes aromáticos:

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| b) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$    | $\eta^5\text{-ciclopentadienila(-)}$   |
| c) $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$      | $\eta^6\text{-benzeno}$                |
| d) $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$    | $\eta^7\text{-ciclo-heptatrienila(+)}$ |
| e) $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{2-}$ | $\eta^8\text{-ciclo-octatetraeno(2-)}$ |
| f) $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3^+$    | $\eta^3\text{-ciclopropeno(+)}$        |
| a) $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4^{2-}$ | $\eta^4\text{-ciclobutadieno(2-)}$     |

2) Defina o que são metallocenos.

3) Descreva dois métodos de síntese para o ferroceno.

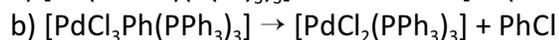
4) Dê cinco exemplos de complexos sanduíche com ligante  $\eta^5\text{-ciclopentadienila(-)}$ .

5) Explique o que são metallocenos angulares e dê cinco exemplos, desenhando as estruturas tridimensionais.

6) Determine os grupos de pontos do ferroceno eclipsado e estrelado.

7) a) Desenhe o diagrama de orbitais moleculares do ferroceno eclipsado, indicando as representações irredutíveis de todos os orbitais atômicos dos ligantes, do metal e dos orbitais moleculares; b) Substituindo o Fe(II) por Co(II), explique porque o cobaltoceno de Co(II) tem grande tendência a se oxidar a cobaltoceno de Co(III).

8) Verifique se as reações abaixo são reações de adição oxidativa ou eliminação redutiva, justificando. Não deixe de calcular os estados de oxidação do metal antes e depois da reação.



9) Proponha o número de ligantes carbonila nos complexos abaixo. Considere a regra dos 18 elétrons como guia.

