

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA
Química de Coordenação (IQG-241) - Prof. Roberto Faria

última atualização: 14/07/2022

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.

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 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 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 tendências dos valores dos raios iônicos mostrados na Figura 1 (ver ao final) para os metais de transição, M^{2+} , com base na Teoria do Campo Cristalino.

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 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 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.

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, M^{2+} (ver Figura 1 ao final da lista); c) Potenciais de oxidação de complexos $[\text{CoL}_6]^{2+}$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, ox^- , 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.

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 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):

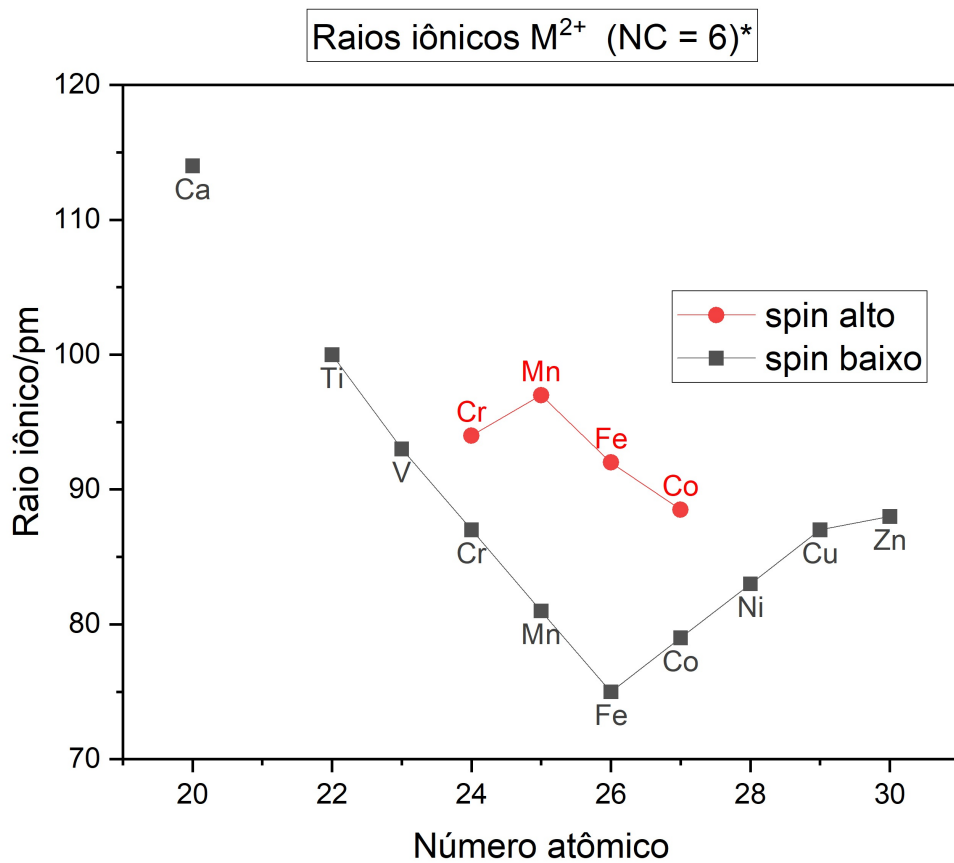
a) mecanismo associativo, com mudança de geometria octaédrica (NC = 6) para bipirâmide pentagonal (NC = 7);

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).

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 π entre o metal e certos ligantes nos compostos de coordenação.

a) 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). Para qual íon a ligação π entre o metal e o ligante é mais forte?

b) Absorção no infravermelho para a ligação C-O (cm^{-1}): $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PCl}_3)_3$ (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). Para qual íon a ligação π 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 π entre o metal e certos ligantes nos compostos de coordenação:

(1) $[\text{Cr}(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_5]$; (2) $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\emptyset)_3)(\text{CO})_5]$; (3) *trans* $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\emptyset)_3)_2(\text{CO})_4]$

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}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) $\text{M} = \text{W}(\text{O})$; $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_4$, 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 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 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) F^- ; b) CN^- .

6- 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)?

7- 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.

8- 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 NH_3 , a coloração azul torna-se mais intensa. Considerando que os complexos formados por substituição do ligante água por NH_3 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{OH}_2)_{6-x}]$, também são octaédricos, explique o aumento da intensidade da coloração azul.

9- Sabendo que o espectro de absorção do $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ apresenta 3 bandas centradas em 8.500, 13.800 e 25.300 cm^{-1} , supondo serem todas transições $d-d$, calcule Δ_o , B' e β e compare com os valores calculados a partir de tabelas.

10- $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ apresenta as bandas 264, 310 e 378 nm. Supondo serem todas transições $d-d$, calcule Δ_o , B' e β e compare com os valores calculados a partir de tabelas. (Cuidado!) Note que para o caso d^3 o Huheey dá equações mais complexas para ν_1 , ν_2 e ν_3 na página 448 da 3a. ed.

11- 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 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 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 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 Δ_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 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 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 π receptores quanto no caso dos ligantes π doadores.

Considerando o diagrama para o caso de ligantes de campo fraco (ligantes π 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 (ν_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 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

13- 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 .

14- 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 seqüência 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 .

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 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.

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

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

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

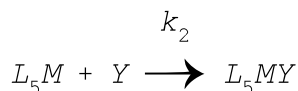
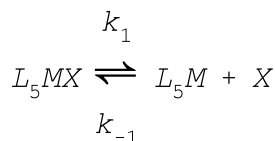
- $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]$ a partir de PPh_3 , NH_3 e $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

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

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

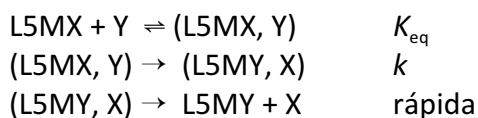
19- Do ponto de vista dos mecanismos de substituição de ligante em compostos de coordenação dois mecanismos principais são propostos: Mecanismo Dissociativo, podendo ser do tipo d ou I_d , e Mecanismo Associativo, podendo ser do tipo A ou I_a . Para cada um desses mecanismos é proposta uma lei de velocidade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

Mecanismo D:



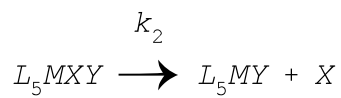
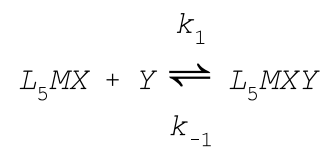
$$V_{el} = \frac{d[L_5MY]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [L_5MX] [Y]}{k_{-1} [X] + k_2 [Y]}$$

Mecanismo I_d :



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

Mecanismo A:



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

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.