



## QUÍMICA INORGÂNICA II

2009/2010

1ª data – 15 de Junho de 2010

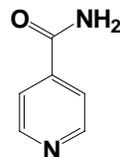
Duração: 3 horas. Leia todo o enunciado antes de começar a responder. Justifique as respostas.  
RESPONDA APENAS NOS ESPAÇOS ASSINALADOS.

### I

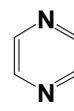
- a) Usando o Método de Sobreposição Angular (tabela no fim do enunciado), verifique se o complexo  $[W(CO)_3(NCCH_3)_3]$  é inerte ou lábil na reacção de substituição dum ligando acetoneitrilo. Justifique as aproximações feitas e apresente os cálculos.
- b) Com base nos valores tabelados para a velocidade da reacção de substituição de água no complexo octaédrico  $[Ru(EDTA)(H_2O)]^{2-}$  ( $k_1$ ), proponha um mecanismo para esta reacção e escreva a equação da reacção.



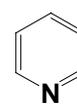
X	$k_1$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )
Isonicotinamida	$30 \pm 15$
$CH_3CN$	$13 \pm 1$
$SCN^-$	$2,7 \pm 0,2$



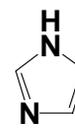
isonicotinamida



pirazina



piridina



imidazole

No caso do complexo  $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$ , os dados termodinâmicos para a mesma reacção de substituição são os seguintes:

X	$k_1$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$\Delta S^\ddagger$ ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )
Pirazina	$20000 \pm 1000$	$-20 \pm 3$
Isonicotinamida	$8300 \pm 600$	$-19 \pm 3$
Piridina	$6300 \pm 500$	-
Imidazole	$1860 \pm 100$	-
$SCN^-$	$270 \pm 20$	$-18 \pm 3$
$CH_3CN$	$30 \pm 7$	$-24 \pm 4$

Com base nos valores de  $k_1$  e de  $\Delta S^\ddagger$ , discuta se o mecanismo deve ser igual ou diferente do observado acima. Indique nos dois casos o estado de oxidação formal e a configuração electrónica do elemento central.

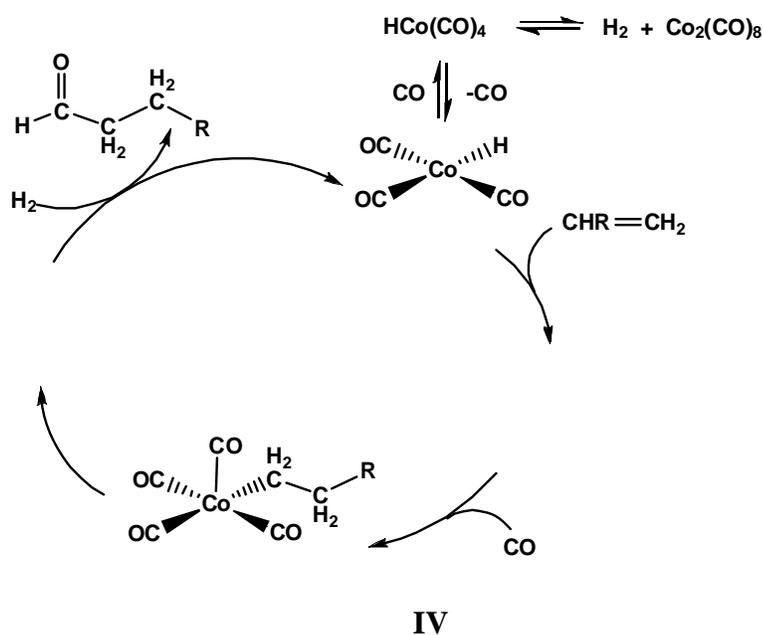
- c) Considere a reacção entre  $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  e  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Indique as características electrónicas dos dois complexos, os produtos da reacção e proponha o mecanismo mais provável para a reacção. A velocidade deverá ser baixa ou elevada?
- d) Determine os termos que descrevem o estado fundamental do complexo  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  e do ião  $\text{Ni}(\text{II})$  livre. Qual o termo que descreveria o estado fundamental dum complexo tetraédrico do mesmo ião?
- e) No espectro electrónico do complexo  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  observaram-se duas bandas, a 550 e 325 nm, não tendo sido observada a banda de menor energia. Utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado, preveja as transições e calcule  $\Delta_{\text{oct}}$  e  $B$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para o complexo. Calcule ainda o valor de  $e_{\sigma}$  para este complexo e discuta a qualidade do valor calculado.

## II

- a) Descreva uma ligação W-carbonilo no complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3]$ , indicando as orbitais que participam na ligação e traçando um diagrama de orbitais moleculares esquemático (representar os níveis ocupados e as duas orbitais moleculares ligantes). Que acontece à distância  $\text{C}\equiv\text{O}$  e à frequência de vibração  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  após a complexação do carbonilo ao tungsténio? Indique quais os isómeros apresentados pelo complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3]$  e represente as suas estruturas.
- b) Se se substituir dois carbonilos por duas trifenilfosfinas (L) no complexo  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ , que acontece à distância  $\text{C}\equiv\text{O}$ , à frequência de vibração  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  e à distância W-C? Qual o estado de oxidação e a configuração electrónica do metal no  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ? Dos possíveis isómeros do produto  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{L})_2]$ , qual deve ser o mais estável?
- c) Qual o produto da reacção de  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  com MeLi? Descreva o mecanismo da reacção. Como formaria o complexo carbénico?
- d) Qual o produto da reacção de  $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$  com dois equivalentes sucessivos de hidreto? Que reacção ocorre?
- e) Compare o mecanismo da adição oxidativa de  $\text{H}_2$  e de  $\text{Cl}_2$  ao complexo  $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , indicando quais os produtos formados. Justifique.

## III

- a) Qual o objectivo do ciclo catalítico seguinte? Escreva a reacção global. Qual o interesse deste processo?
- b) Identifique as espécies **B** e **D**.
- c) Qual o estado de oxidação, a configuração electrónica do metal e o número de electrões de valência das espécies **A** e **C**?
- d) Quais as reacções que ocorrem ao passar de **A** para **C** e de **C** para **D**?
- e) O produto **C** não é o único que se pode formar a partir de **B**. Complete o ciclo catalítico introduzindo o intermediário alternativo **C'**.



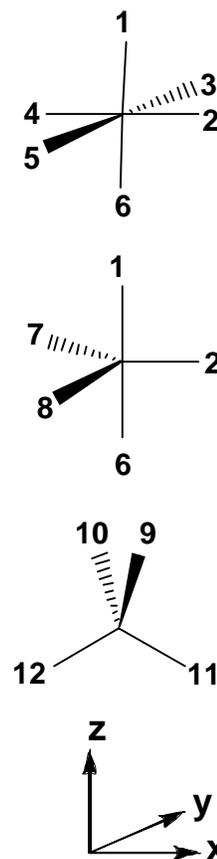
Discuta a ligação do  $\text{O}_2$  ao centro metálico da hemoglobina e da hemeritrina, indicando as geometrias de coordenação e referindo o efeito sobre o estado de oxidação formal do metal.

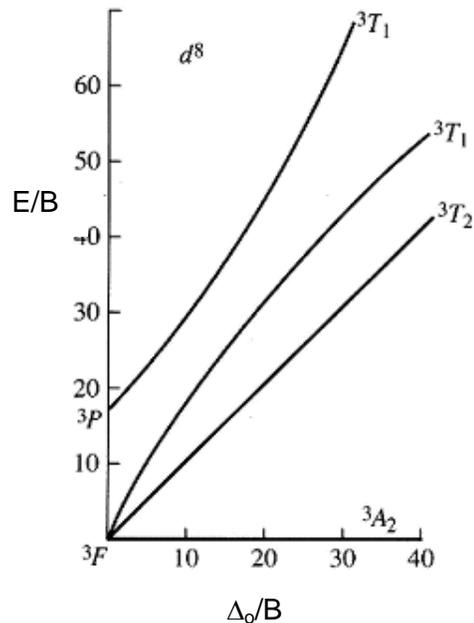
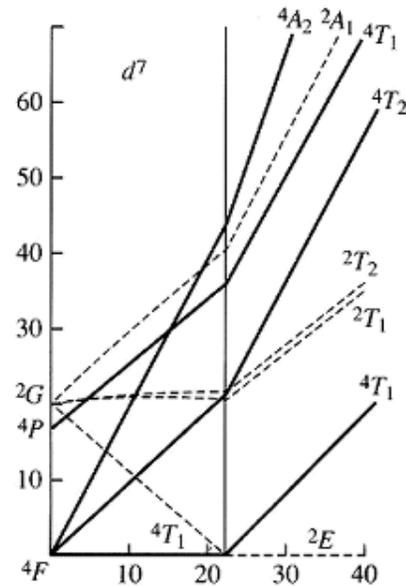
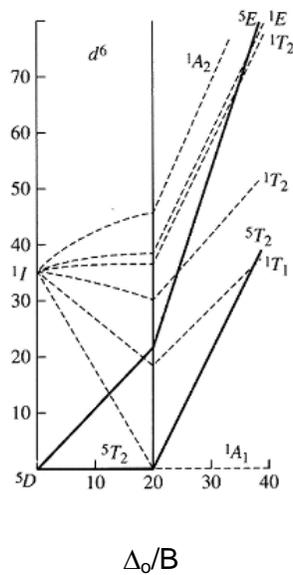
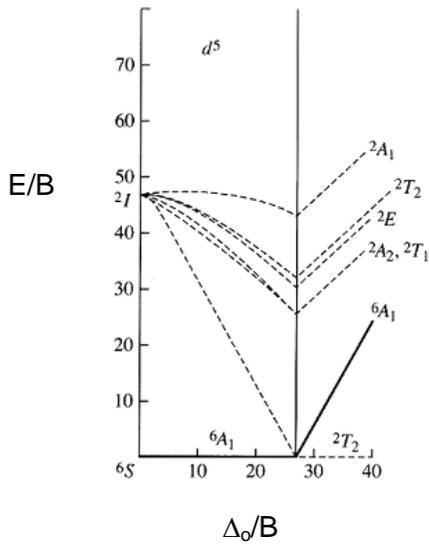
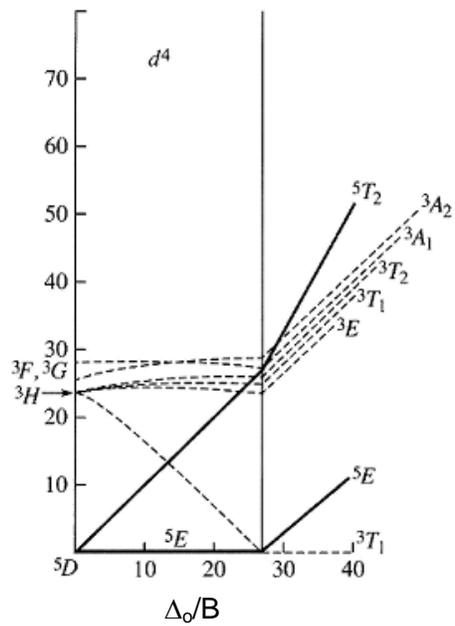
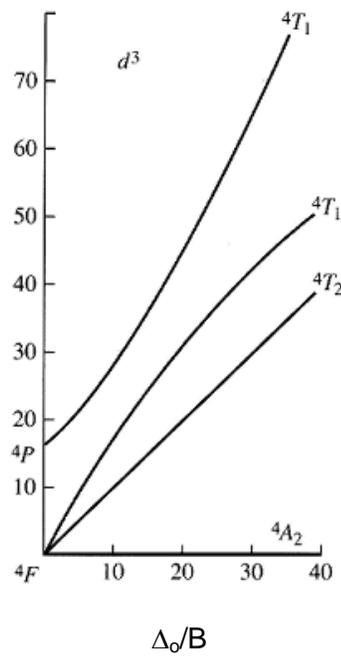
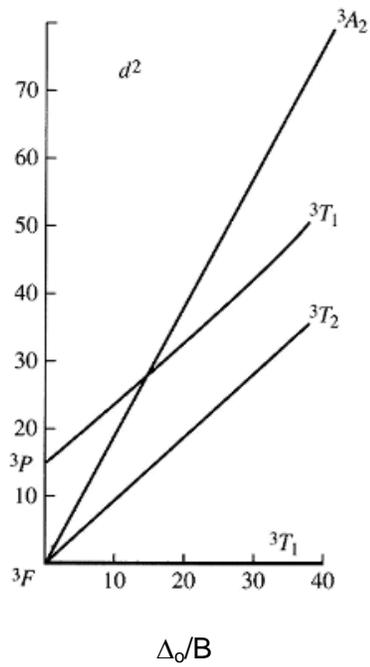
**V**

O composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pode ser preparado por uma via cerâmica e por uma via húmida.

- Diga como prepararia o composto com  $\delta = 0,5$  por via cerâmica, justificando a escolha dos reagentes, a técnica que utilizaria para seguir a evolução da síntese, e a forma como decidiria o final da síntese.
- Escreva a reacção correspondente à obtenção do composto com  $\delta = 0$  a partir do composto anterior ( $\delta = 0,5$ ). Como procederia na prática para efectuar esta síntese?
- Determine o estado de oxidação do cobre para os dois compostos e discuta os valores obtidos.
- Refira, justificando, quais os factores que influenciam a velocidade de reacção no estado sólido.

Posição do ligando	Orbital atômica do elemento central				
	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{xy}$
1 $\sigma$	1	0	0	0	0
$\pi$	0	0	1	1	0
2 $\sigma$	1/4	3/4	0	0	0
$\pi$	0	0	1	0	1
3 $\sigma$	1/4	3/4	0	0	0
$\pi$	0	0	0	1	1
4 $\sigma$	1/4	3/4	0	0	0
$\pi$	0	0	1	0	1
5 $\sigma$	1/4	3/4	0	0	0
$\pi$	0	0	0	1	1
6 $\sigma$	1	0	0	0	0
$\pi$	0	0	1	1	0
7 $\sigma$	1/4	3/16	0	0	9/16
$\pi$	0	3/4	1/4	3/4	1/4
8 $\sigma$	1/4	3/16	0	0	9/16
$\pi$	0	3/4	1/4	3/4	1/4
9 $\sigma$	0	0	1/3	1/3	1/3
$\pi$	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
10 $\sigma$	0	0	1/3	1/3	1/3
$\pi$	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
11 $\sigma$	0	0	1/3	1/3	1/3
$\pi$	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
12 $\sigma$	0	0	1/3	1/3	1/3
$\pi$	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9





Cotação:

(I)	a	b	c	d	e
7,6	=	1,8	+ 2,0	+ 1,4	+ 0,4 + 2,0
(II)	a	b	c	d	e
5,3	=	1,5	+ 1,0	+ 0,8	+ 1,0 + 1,0
(III)	a	b	c	d	e
2,4	=	0,5	+ 0,4	+ 0,4	+ 0,6 + 0,5
(IV)					
1,7					
(V)	a	b	c	d	
3,0	=	1,0	+ 0,7	+ 0,8	+ 0,5