



QUÍMICA INORGÂNICA II

2009/2010

1ª data – 15 de Junho de 2010

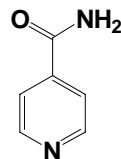
Duração: 3 horas. Leia todo o enunciado antes de começar a responder. Justifique as respostas.
RESPONDA APENAS NOS ESPAÇOS ASSINALADOS.

I

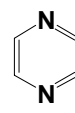
- a) Usando o Método de Sobreposição Angular (tabela no fim do enunciado), verifique se o complexo $[W(CO)_3(NCCH_3)_3]$ é inerte ou lábil na reacção de substituição dum ligando acetoneitrilo. Justifique as aproximações feitas e apresente os cálculos.
- b) Com base nos valores tabelados para a velocidade 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.



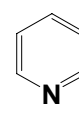
X	k_1 ($M^{-1} s^{-1}$)
Isonicotinamida	30 ± 15
CH_3CN	13 ± 1
SCN^-	$2,7 \pm 0,2$



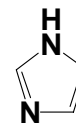
isonicotinamida



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

Com base nos valores de k_1 e de ΔS^\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.

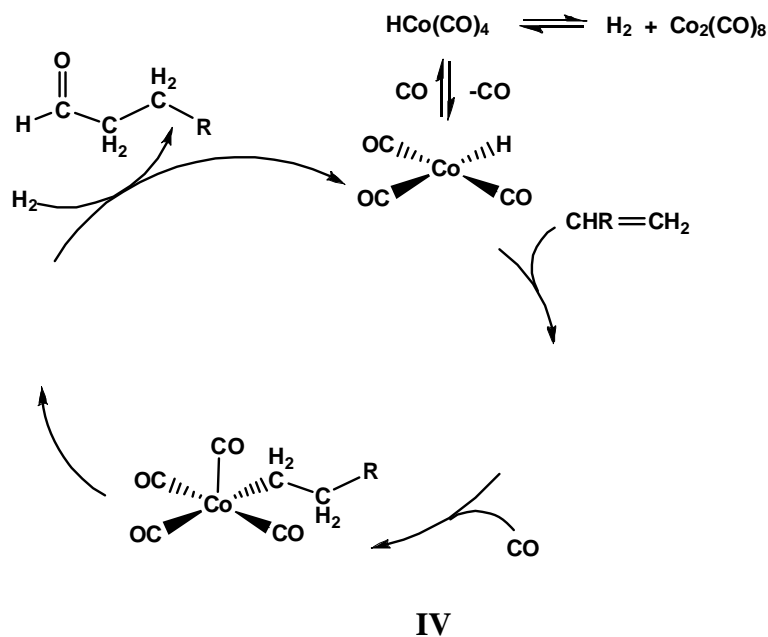
- c) Considere a reacção entre $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ e $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Indique as características electrónicas dos dois complexos, os produtos da reacção e proponha o mecanismo mais provável para a reacção. A velocidade deverá ser baixa ou elevada?
- 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 Δ_{oct} e B (em cm^{-1}) para o complexo. Calcule ainda o valor de e_{σ} 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 H_2 e de 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'**.



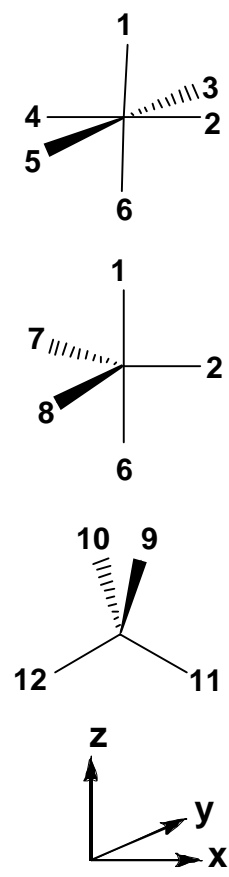
Discuta a ligação do O_2 ao centro metálico da hemoglobina e da hemeritrina, indicando as geometrias de coordenação e referindo o efeito sobre o estado de oxidação formal do metal.

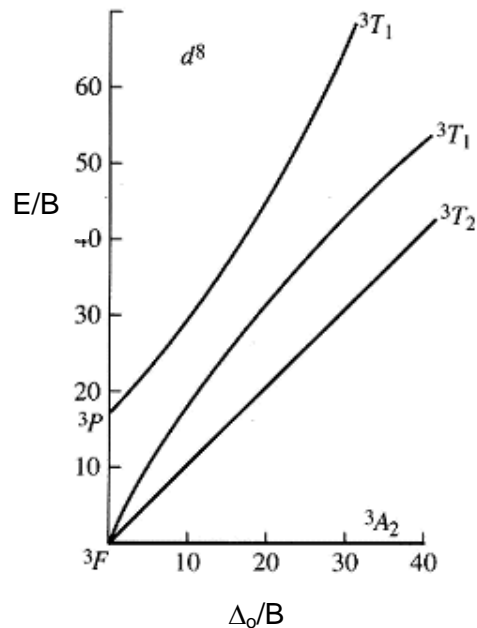
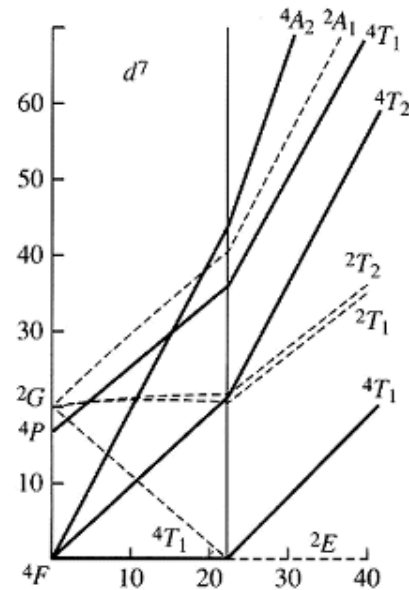
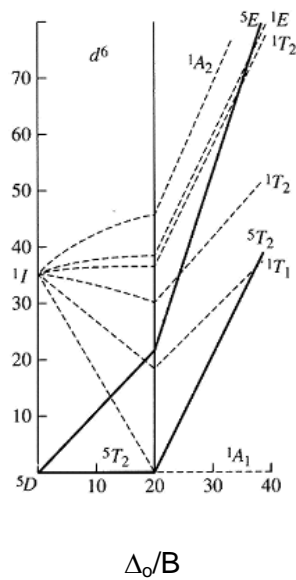
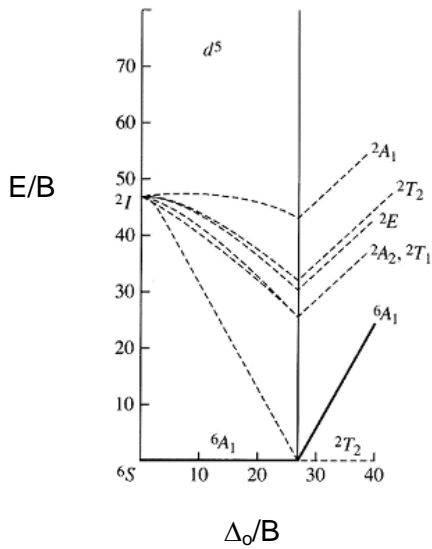
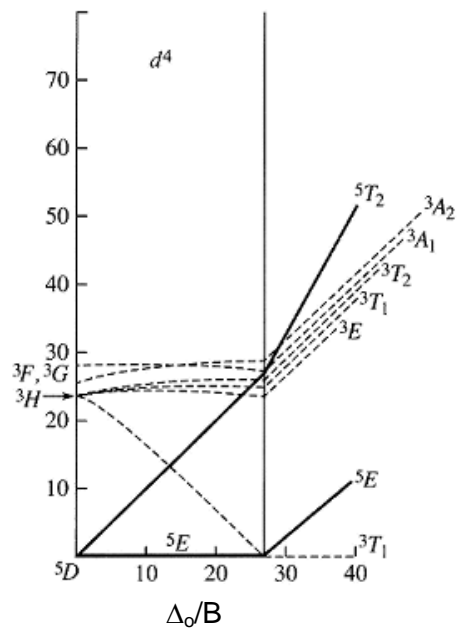
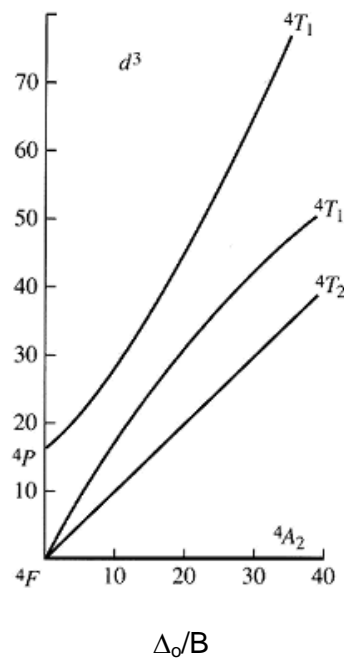
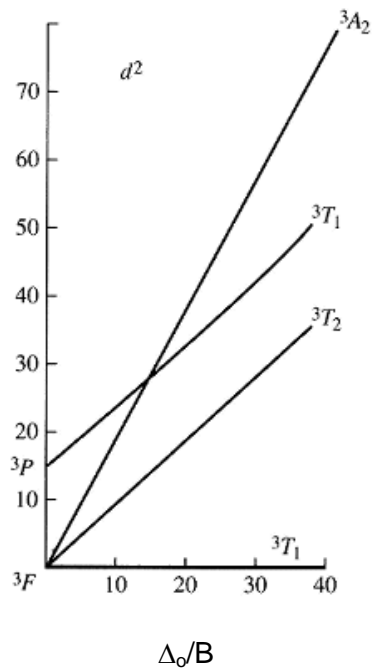
V

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 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0
2 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
3 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	0	1	1
4 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
5 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	0	1	1
6 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0
7 σ	1/4	3/16	0	0	9/16
π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
8 σ	1/4	3/16	0	0	9/16
π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
9 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
10 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
11 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
12 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	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