

1º teste – 22 de Novembro de 2018

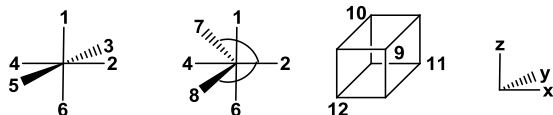
Duração: **1,5 horas**. Leia todo o enunciado antes de começar a responder.

Justifique as respostas. Responda apenas nos espaços assinalados.

	I	II	
a	2,5	0,5	
b	1,0	2,5	
c	1,2	0,5	
d	1,3	---	---
T	6,5	3,5	

I

a) Usando o Método de Sobreposição Angular, calcule as energias de activação para a reacção de substituição de brometo por iodeto no complexo $\text{trans-[Pt(PEt}_3)_2(\text{R})\text{Br]}$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), considerando um mecanismo associativo e um mecanismo dissociativo. Indique, em cada caso, se o complexo se deve comportar como inerte ou lábil e qual o mecanismo mais provável, tendo em conta os valores experimentais indicados na tabela da alínea b). Justifique as aproximações feitas e apresente os cálculos.



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

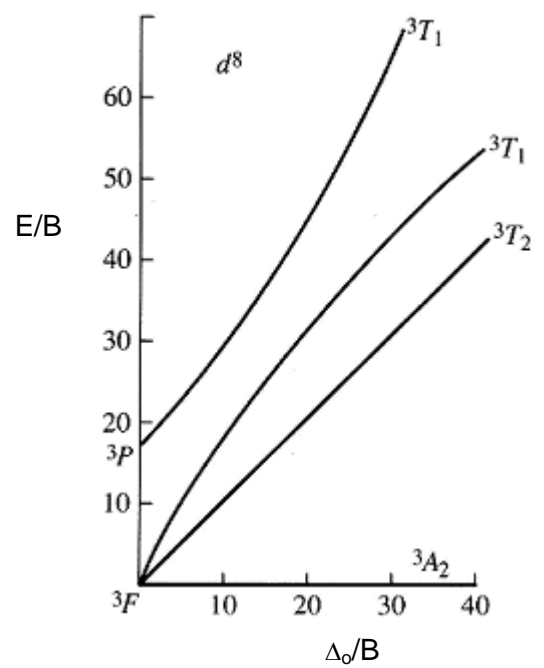
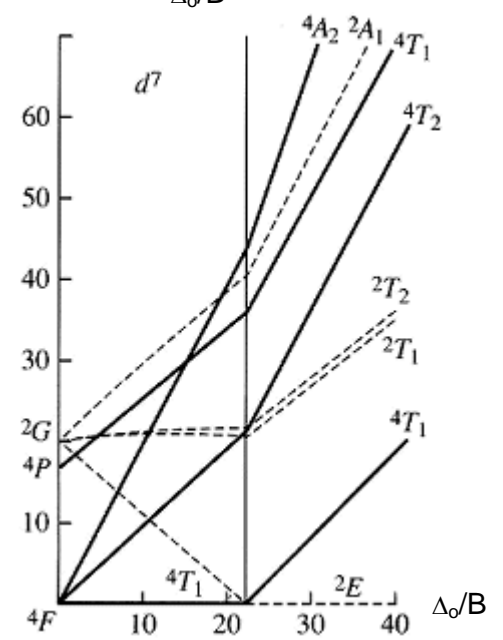
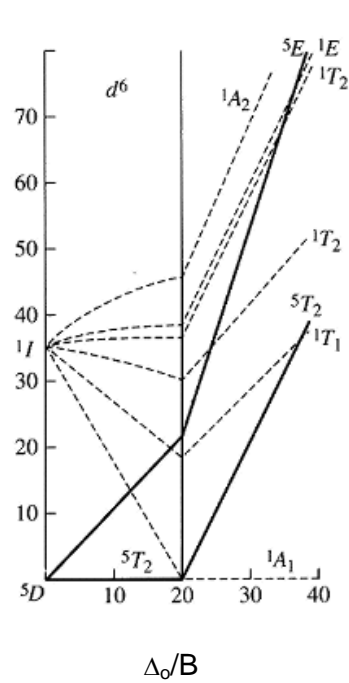
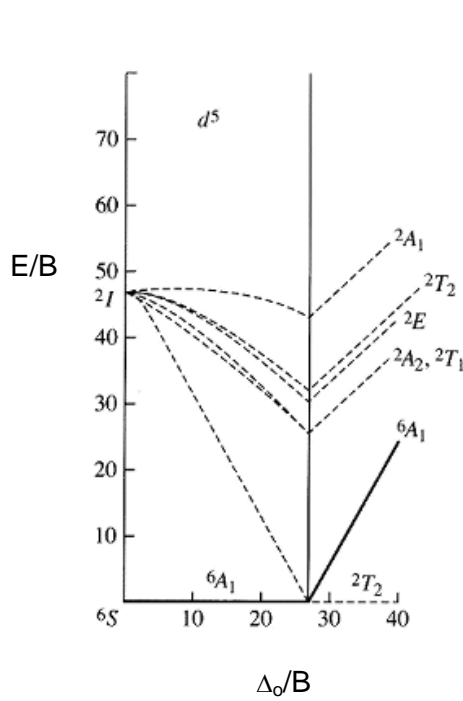
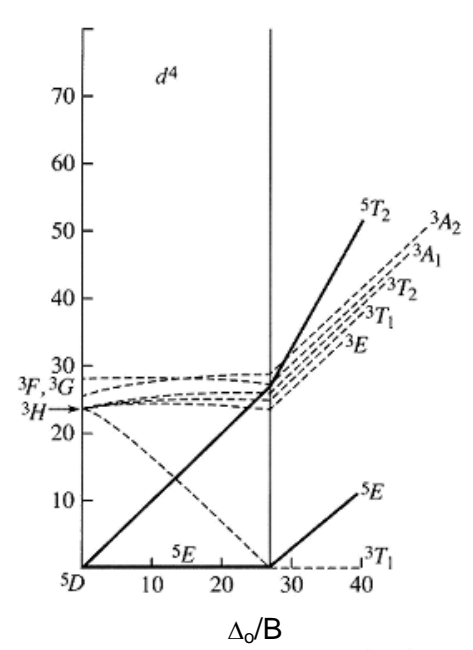
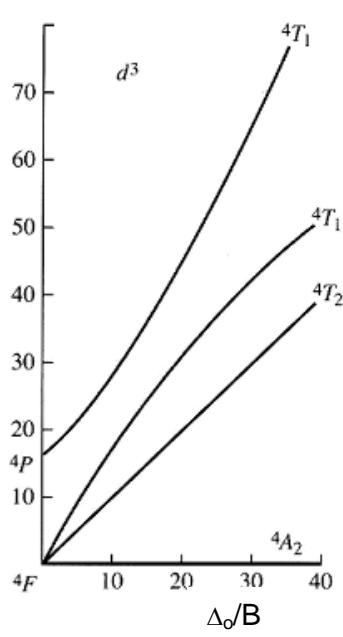
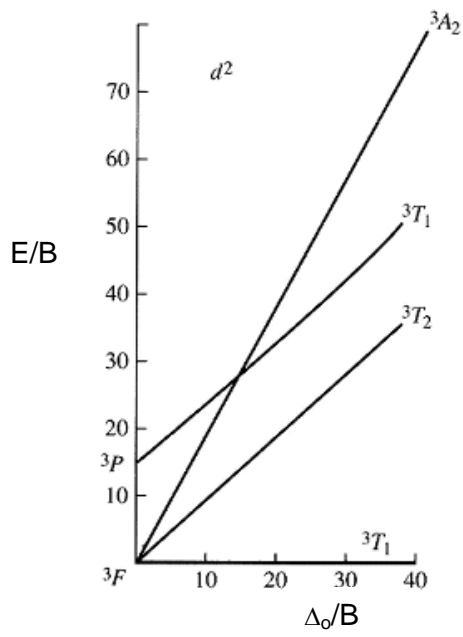
b) Os parâmetros de activação relativos à substituição de brometo por iodeto ou tiureia (SC(NH₂)₂) no complexo *trans*-[Pt(PEt₃)₂(R)Br] (R = 2,4,6-Me₃C₆H₂) em metanol estão indicados na tabela.

Nucleófilo	k	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔV^\ddagger (cm ³ mol ⁻¹)
I ⁻	k ₁	80	-52	-16
I ⁻	k ₂	59	-115	-16
SC(NH ₂) ₂	k ₁	71	-80	-17
SC(NH ₂) ₂	k ₂	43	-130	-11

i) Proponha para esta reacção um mecanismo compatível com estes dados experimentais e represente os vários passos. Justifique.

ii) Compare os dois nucleófilos.

c) Ordene os seguintes complexos por ordem crescente da velocidade de troca de moléculas de água: [V(H₂O)₆]²⁺, [Cr(H₂O)₆]³⁺, [Mg(H₂O)₆]²⁺, [Al(H₂O)₆]³⁺. Justifique.



II

a) Determine os termos que descrevem o estado fundamental para a configuração electrónica d^3 (ião livre, simetria octaédrica e simetria tetraédrica).

b) Usando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado, calcule Δ_{oct} e B (em cm^{-1}) para os complexos $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ e $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, sabendo que apresentam uma banda no UV e duas bandas de absorção no visível, a 23900 e 17500 cm^{-1} para o primeiro, e 28500 e 21800 cm^{-1} para o segundo. Justifique os cálculos feitos. Assinale no diagrama de Tanabe-Sugano as transições relevantes.

c) Com base no valor de Δ_{oct} calcule e_{σ} para estes dois complexos. Em que caso será o valor obtido uma melhor aproximação? Justifique.