

### Problemas – Química Organometálica e Catálise

1. Sabendo que cada centro metálico obedece à regra dos 18 electrões, determine o valor de x em cada composto.

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| a) $[W(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(NCMe)_x]^+$ | e) $[Cr(CO)_xBr(\equiv CPh)]$  |
| b) $[Mo(\eta^4-C_6H_6)(CO)_x(P^tBu_3)]$ | f) $[MoI_2(CO)_x(NCMe)_3]$     |
| c) $[Ni(CO)_x]$                         | g) $[Os(CO)_x(\eta^4-C_4H_6)]$ |
| d) $[Rh(acac)(C_2H_4)_x]$               | h) $[V(CO)_x]^-$               |

2. Sabendo que os seguintes compostos obedecem à regra dos 18 electrões, proponha modos de coordenação dos ligandos de hapticidade variável e represente as estruturas dos compostos.

- $[CpMo(C_5H_6)(en)]^+$
- $[Ru(C_6H_6)_2]$
- $[CpRe(C_5H_6)(CO)_2]$
- $[Fe(CO)_3(COT)]$  (COT = ciclooctatetraeno)
- $[FeCp_2]$
- $[MoCp_3Cl]$
- $[Ru(C_6H_6)(CO)_3]$
- $[(C_5H_5)Mo(CO)_3PPh_3]^+$

3. a) Descreva sucintamente a ligação química metal-olefina.

b) Justifique os valores das distâncias C-C nos seguintes compostos, com base na descrição da ligação metal-etileno.

Como variam as frequências de vibração  $\nu_{C=C}$ ?

Composto	d(C=C) / pm
C=C livre	133,7
$K[Pt(\eta^2-C_2H_4)Cl_3]$	137
$[Pt(\eta^2-C_2Cl_4)(PPh_3)_2]$	162
$[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2]$	143

4. No complexo *trans*- $[ReH(CNMe)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$  a frequência de vibração de extensão  $C\equiv N$  é  $1925\text{ cm}^{-1}$  e no ligando livre é  $2120\text{ cm}^{-1}$ .

a) Descreva a ligação entre o ligando  $C\equiv N-Me$  e o rénio. Justifique a variação da frequência de vibração  $C\equiv N$ , considerando apenas a componente de ligação que mais contribui para essa variação. Que sucederia à frequência de vibração  $C\equiv N$  se substituisse o ligando hidreto por um carbonilo?

b) Qual a geometria do complexo e o preenchimento dos níveis d?

c) Represente a geometria do complexo e dos seus isómeros.

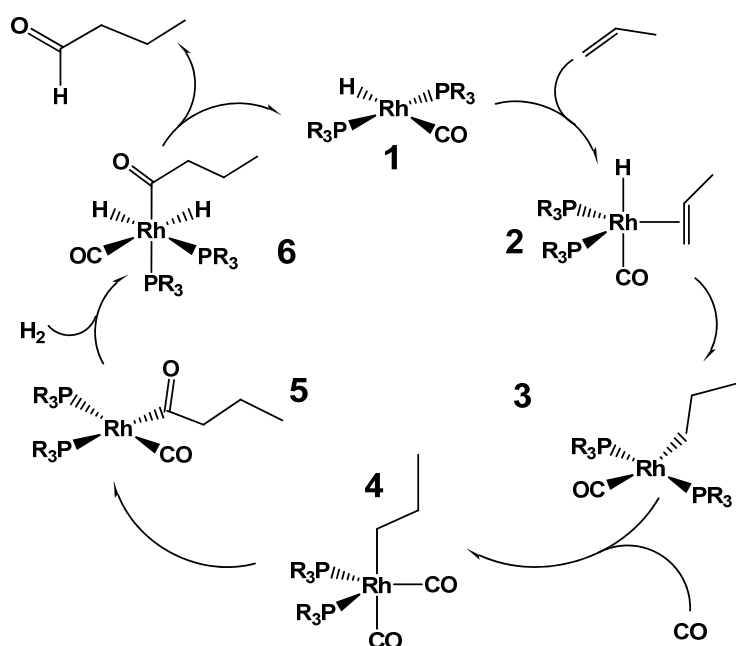
5. a) Descreva sucintamente a ligação química metal-carbonilo.

b) Preveja a força relativa da ligação  $C\equiv O$  nos compostos  $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3PPh_3]^+$  e  $[(\eta^6-C_6H_6)Mo(CO)_3]$ , assim como nos dois tipos de CO do complexo  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)]_2(\mu-CO)_2\}$ .

c) Dos três compostos anteriores, qual deve reagir com um reagente electrófilo? Porquê? Sugira um reagente e indique o produto da reacção.

d) De entre os mesmos compostos, qual deve ser mais susceptível a ataque nucleófilo? Justifique e indique o produto formado.

6. a) Considere o complexo  $[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{CH}]$ . Indique o desdobramento dos níveis d, o seu preenchimento e calcule o momento magnético do complexo. Verifique se obedece à regra dos 18 electrões.
- b) Que tipos de reacções podem levar à quebra da ligação Re-Re no  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ? Dê exemplos.
7. Indique um método de preparar um complexo de carbonilo e dê um exemplo concreto.
8. Preveja os produtos das seguintes reacções e classifique-as. Indique o número de coordenação, o estado de oxidação formal e o número de electrões de valência do metal no reagente e no produto da reacção.
- $[\text{Ni}(\text{CO})_4] + \text{PPh}_3 \rightarrow$
  - $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] + \text{Br}_2 \rightarrow$
  - $[\text{Os}(\text{CO})_5] + \text{H}_2 \rightarrow$
  - $[\text{Mo}(\text{CO})_6] + \text{MeLi} \rightarrow$
  - $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$
  - $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)] + \text{PPh}_3 \rightarrow$
9. A figura seguinte representa um processo catalítico industrial em fase homogénea, que utiliza um complexo de ródio como catalisador.



- Escreva a equação global da reacção, identifique o catalisador e diga qual o processo descrito neste ciclo catalítico.
- Indique os estados de oxidação, configurações electrónicas e número de electrões de valência (NEV) de todos os compostos de coordenação.
- Quais as reacções que ocorrem nos passos 1-2, 2-3, 4-5, 5-6 e 6-1?