

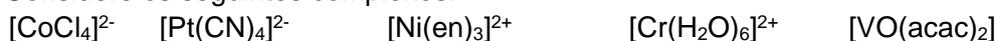
Complexos - 2

Tabela - Energia relativa das orbitais **d** para várias geometrias (unidades Dq)

NC	Estrutura	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	... ^a	-3,14	5,14	-3,14	0,57	0,57
2	Linear ^a	-6,28	10,28	-6,28	1,14	1,14
3	Triangular ^b	5,46	-3,21	5,46	-3,86	-3,86
4	Tetraédrica	-2,67	-2,67	1,78	1,78	1,78
4	Quadrangular plana ^b	12,28	-4,28	2,28	-5,14	-5,14
5	Bipirâmide trigonal ^c	-0,82	7,07	-0,82	-2,72	-2,72
5	Pirâmide quadrangular ^c	9,14	0,86	-0,86	-4,57	-4,57
6	Octaédrica	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00
7	Bipirâmide pentagonal ^c	2,82	4,93	2,82	-5,28	-5,28
8	Cubo	-5,34	-5,34	3,56	3,56	3,56
8	Antiprisma quadrangular	-5,34	-0,89	-0,89	3,56	3,56

^a ligandos segundo o eixo dos zz^b ligações no plano xy^c base no plano xy

1. Considere os seguintes complexos:



- Indique o estado de oxidação formal e a configuração electrónica dos elementos centrais.
- Indique a geometria mais provável, o desdobramento e o preenchimento dos níveis d.
- Calcule os momentos magnéticos.
- Quais dos complexos deverão apresentar uma distorção permanente devido ao efeito de Jahn-Teller. Porquê?
- Quais os isómeros do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$? Represente-os.
- Com base nos valores da tabela, discuta as preferências estruturais do complexo $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Qual das geometrias é preferida do ponto de vista estereoquímico? E do ponto de vista electrónico? Discuta o resultado dos dois efeitos.

2. Considere os seguintes complexos:



- Indique o estado de oxidação formal e a configuração electrónica dos elementos centrais.
- Indique a geometria mais provável, o desdobramento e o preenchimento dos níveis d.
- Calcule os momentos magnéticos.

3. Considere os seguintes complexos:



- Qual o estado de oxidação formal e a configuração electrónica do elemento central em cada complexo?
- Indique a geometria mais provável, o desdobramento e o preenchimento dos níveis d.
- Calcule o momento magnético dos compostos.
- Calcule a EECL para cada complexo.

4. Considere os seguintes complexos:



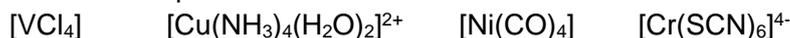
- Qual o estado de oxidação formal e a configuração electrónica do elemento central em cada complexo?
- Indique a geometria mais provável, o desdobramento e preenchimento dos níveis *d*.
- Calcule o momento magnético dos compostos.
- Com base nos valores da tabela, discuta as preferências estruturais do complexo $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$.
- Calcule o momento magnético dos compostos.

5. Considere os seguintes complexos:

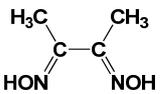


- Qual o estado de oxidação formal e a configuração electrónica do elemento central em cada complexo?
- Indique a geometria mais provável, o desdobramento e preenchimento dos níveis *d*.
- Calcule o momento magnético dos compostos.
(EDTA = $\{(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2\}^{4-}$)

6. Considere os complexos:



Com base na sua estrutura electrónica (níveis de energia e distribuição de electrões *d*) discuta a possibilidade de se observar uma distorção permanente devido ao efeito de Jahn-Teller.

7. O complexo $[\text{Co}(\text{py})(\text{HDMG})_2\text{Me}]$ é um modelo da coenzima B₁₂. $\text{H}_2\text{DMG} =$  (H₂DMG = dimetilglioxima). Indique a geometria mais provável, o desdobramento e preenchimento dos níveis *d* e desenhe a sua estrutura. Verifique se o complexo obedece à regra dos 18 electrões.

8. O momento magnético de um complexo octaédrico de Co(II) é 4,0 m.B. e o do complexo $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ é 6,06 m.B. Diga, justificando, quais as respectivas configurações electrónicas ($t_{2g}^n(e_g)^m$).

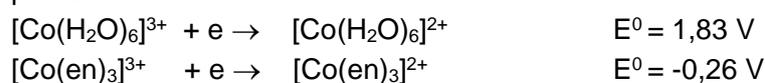
9. Calcule os momentos magnéticos permanentes para os seguintes compostos:



Justifique, indicando a geometria dos compostos e a estrutura electrónica.

10. Os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ têm momentos magnéticos muito diferentes. Explique porquê e calcule-os. Discuta a ordem dos ligandos na série espectroquímica.

11. Utilizando a Teoria da Campo Cristalino interprete os potenciais redox dos dois seguintes pares de iões:



12. As soluções de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ são ácidas. Sugira uma explicação.