

Questões referentes aos cap. 5 e 10 do Miesler & Tarr.

- 1- O hidreto de berílio, BeH_2 , é linear na fase gasosa. **A-** Construa um diagrama de nível de energia orbital molecular para BeH_2 . Inclua esboços dos grupos de orbitais e indique como eles interagem com os orbitais apropriados de Be.

- 2- A partir dos diagramas de orbitais moleculares, prediga quais ligações serão mais curtas:
 a- Li_2^+ ou Li_2 b- F_2 ou F_2^{1-} c- NO ou NO^{1+}

- 3- Prevê-se que o TaH_5 tenha simetria de C_{4v} , com um ângulo axial H-Ta-H calculado de aproximadamente $117,5^\circ$. Utilizando a abordagem de seis etapas descrita na Seção 5.4.2 (Miesler e Tarr), descreva a ligação no TaH_5 com base na combinação de orbitais de grupos e orbitais de átomos centrais de acordo com sua simetria.

- 4- O íon tiocianato, SCN^- , pode formar ligações a metais através de S ou N. Qual é a probabilidade de cianeto, CN^- , formar ligações com metais, através de N bem como C?

- 5- O metileno, CH_2 , desempenha um papel essencial em muitas reações. Uma estrutura possível de metileno é linear. **a.** Construa um diagrama de nível de energia orbital molecular para esta espécie. Inclua esboços dos orbitais do grupo e indique como eles interagem com os orbitais apropriados do carbono. **b.** Você esperaria que o metileno linear fosse diamagnético ou paramagnético?

- 6- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é um forte agente oxidante capaz de oxidar a água, mas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é estável em solução aquosa. Racionalize essa observação comparando a diferença na EECL para cada par de complexos oxidados e reduzidos (ou seja, as diferenças na EECL entre $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e entre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$). A Tabela 10.6 fornece dados sobre os complexos aquosos; o para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é 10.200 cm^{-1} e o para o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é de 24.000 cm^{-1} . Os complexos de Co(III) são complexos spin baixo e os complexos de Co(II) são de spin alto.

- 7- Explique a ordem das magnitudes de Δ_{oh} para os seguintes complexos de Cr(III) em termos das propriedades de doador e aceitador sigma e pi dos ligantes.

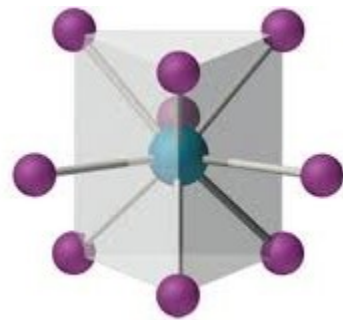
Ligand	F^-	Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
$\Delta_o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	15,200	13,200	17,400	21,600	21,900	33,500

- 8- O oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio; o flúor é mais eletronegativo do que os outros halogênios. O fluoreto é um ligante de campo mais forte que os outros

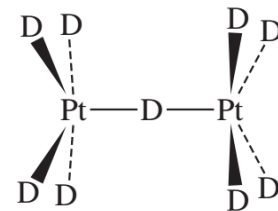
halogenetos, mas a amônia é um ligante de campo mais forte que a água. Forneça um modelo consistente com essas observações.

- 9- O monofluoreto de nitrogênio, NF, pode servir como um ligante em complexos de metais de transição. (dica: use o diagrama MO do CO como base)
- Prepare um diagrama de orbital molecular da molécula de NF, mostrando claramente como os orbitais atômicos interagem.
 - Se o NF puder interagir com um metal de transição para formar uma ligação química, que tipo(s) de interações ligante-metal seriam mais importantes? Você esperaria que NF ocupasse que posição na série espectroquímica? Explique

- 10- Um dos complexos mais impressionantes de hidretos é o eneahidridorenato, $[\text{ReH}_9]^{2-}$, que possui geometria prisma trigonal com 3 pirâmides nas faces (figura ao lado). Qual é o grupo de pontos desse íon? Construa uma representação usando os orbitais de hidrogênio como base (grupos de orbitais). Reduza isso para suas representações irredutíveis e determine quais orbitais de Re são de simetria adequada para interagir com o grupo de orbitais do hidrogênio.



- 11- O íon $[\text{Pt}_2\text{D}_9]^{5-}$, mostrado ao lado, apresenta uma geometria eclipsada. Qual é o grupo de pontos desse íon? Suponha que os átomos de Pt(II) possam potencialmente usar orbitais s, p e d para interagir com o deutério central. Se o eixo z for escolhido para ser colinear com o eixo principal de rotação:



- Esboce os orbitais do grupo dos átomos de platina que potencialmente poderiam interagir com o D. central. Certifique-se de rotular todos os orbitais.
- Mostre como os orbitais do grupo e o átomo central interagem.
- Qual interação você esperaria ser a mais forte e por quê?