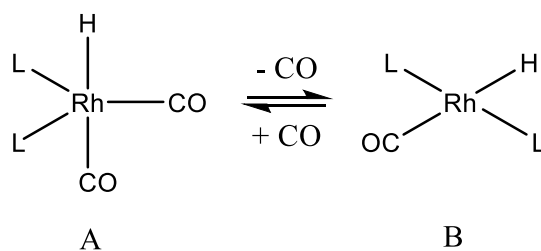


CÓDIGO DO(A) CANDIDATO(A): \_\_\_\_\_

**Questão 3A.** Complexos de ródio são interessantes catalisadores para reação de hidroformilação de alcenos, uma importante reação que permite a síntese de aldeídos a partir de alcenos.

a) Em uma primeira etapa, o precursor catalítico A libera uma molécula de CO para formar a espécie ativa B, indicada na figura, em que L é uma fosfina.



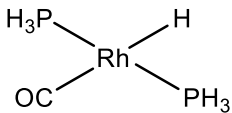
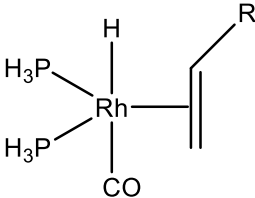
A1 ( L = PH<sub>3</sub>)

A2 ( L = PF<sub>3</sub>)

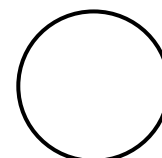
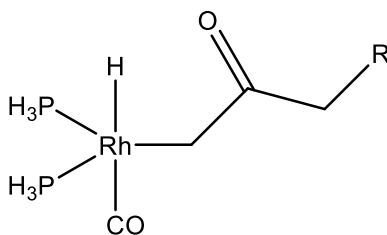
Considere os complexos A1 e A2. **Qual** deles deverá formar a espécie ativa do catalisador (B) mais facilmente? **Justifique.**

b) Uma vez formada a espécie ativa B1, derivada do precursor catalítico A1, o alceno se coordena formando o intermediário C1. **Faça** a contagem de elétrons das duas espécies a seguir:



B1	C1
	
Número de elétrons:	Número de elétrons:

c) Após sucessivas etapas de inserção, migração e adição oxidativa, o intermediário D1 é formado. Esse intermediário sofre, então, uma eliminação redutiva e restaura a espécie A1. O número de onda do estiramento da carbonila, em um espectro na região do infravermelho, da espécie A1 deve ser maior, menor ou igual ao da espécie D1? **Justifique.**



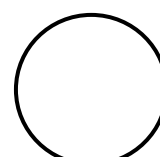
**Questão 3B.** Complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  frequentemente apresentam distorção tetragonal, apresentando duas ligações químicas com comprimento de ligação ligeiramente diferente.

a) Considere o complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . **Apresente** o diagrama de desdobramento dos orbitais na presença de um campo octaédrico simétrico e outro com um alongamento ao longo do eixo z. **Indique** o valor da energia de estabilização do campo cristalino (EECC) em cada caso.

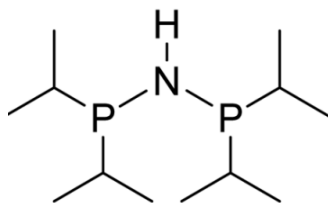
Campo octaédrico simétrico	Alongamento ao longo do eixo z
EECC =	EECC =

b) **Explique** por que, para o complexo anterior, não é possível prever se a distorção tetragonal será um alongamento ou compressão ao longo do eixo z.

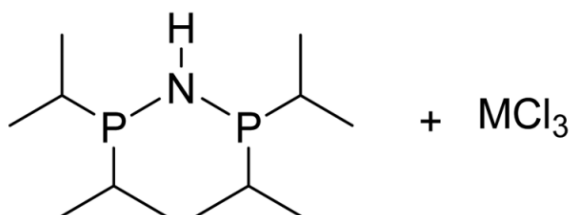
c) O complexo  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  também deve apresentar distorção Jahn-Teller, contudo, este efeito é muito discreto nesse complexo e em complexos similares com configuração eletrônica  $d^1$ ,  $d^2$  ou  $d^4$  de spin baixo. **Justifique** por que o efeito Jahn-Teller é menos pronunciado no  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  do que em  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .



**Questão 3C.** Considere a molécula, uma base de Lewis (denominada A), cuja estrutura está apresentada a seguir:



Esse composto pode se ligar a um ácido de Lewis tanto pelo átomo de fósforo, como pelo átomo de nitrogênio (Inorg. Chem. 2017, 56, 7292–7300). Considere a reação representada a seguir:



a) Quando M é o elemento Índio (In) a ligação com a base de Lewis ocorre pelo átomo de fósforo, já quando M é o elemento Alumínio (Al), foi observado que a ligação ocorre pelo átomo de nitrogênio. **Explique** o fato acima.

b) Em compostos de coordenação, a base de Lewis (representada por A) citada anteriormente, também pode atuar como um ligante tridentado. Considere um composto de coordenação de geometria octaédrica, formado por:  $Mn^+$ , CO,  $Br^-$ , A, na proporção 1: 2: 1: 1 respectivamente. **Quantos** isômeros são esperados para esse composto? **Desenhe** a estrutura de cada isômero e **identifique** possíveis pares de enantiômeros.

c) Considere os seguintes complexos:  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$  e  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ . **Qual** desses complexos é paramagnético e qual é diamagnético? **Justifique** sua resposta. Esses complexos irão apresentar isômeros geométricos e/ou óticos? Em caso afirmativo, **indique** o número de isômeros e **desenhe** a estrutura de cada isômero.

