

Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

TÓPICOS EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Reações de transferência de elétrons em compostos de coordenação

Transferência eletrônica em compostos de coordenação

Reações redox que podem:

- Ocorrer entre dois centros iguais ou diferentes
- Podem ocorrer em um intervalo de velocidades que varia até 14 ordens de grandeza.
Ou seja: dependendo do mecanismo, pode ocorrer de maneira MUITO rápida ou bastante lenta.
- ao contrário de reações fotoinduzidas, as transferências aqui tratadas devem ocorrer em regime adiabático, garantindo a conservação da energia total do sistema.
- a reação redox pode ou não vir acompanhada de uma reação de substituição de um dos ligantes.
- relação termodinâmica: $\Delta G = -nF\Delta E^0$

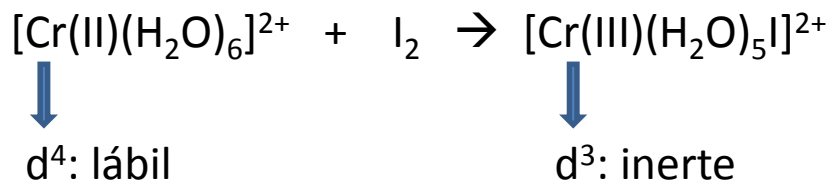
Transferência eletrônica em compostos de coordenação

DOIS MECANISMOS:

ESFERA INTERNA	ESFERA EXTERNA
a transferência é intramolecular	a transferência é bimolecular
um dos complexos envolvidos deve ser lábil	os dois complexos envolvidos são inertes
ocorre a formação de um transiente binuclear ligado em ponte	a transferência ocorre durante a colisão entre dois complexos
ocorre a substituição de um ligante na esfera de coordenação de um dos complexos ANTES da transferência do elétron	a transferência de elétron não implica em reações de substituição de ligantes; apenas uma reação redox.

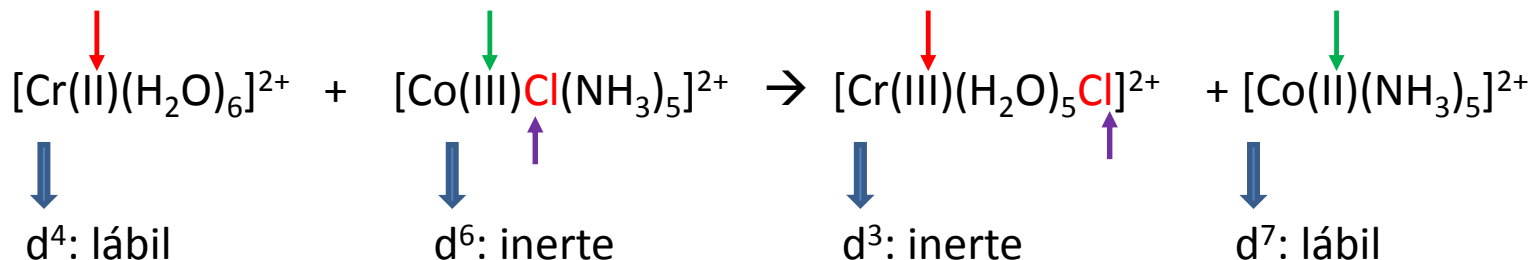
MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA POR ESFERA INTERNA

Um exemplo:



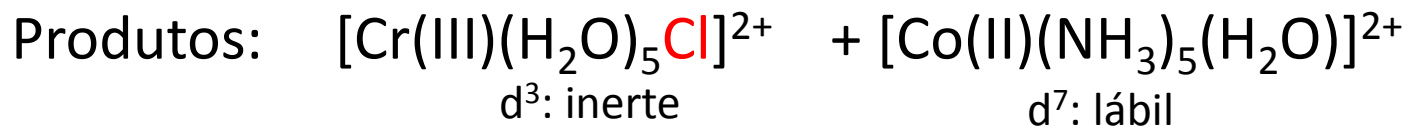
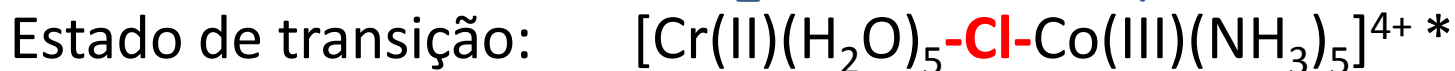
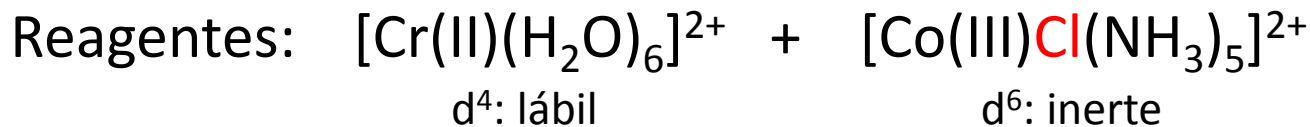
Portanto, a reação de substituição tem que ocorrer ANTES da reação redox, caso contrário o produto da oxidação seria inerte, e a substituição não ocorreria!!!!

Outro exemplo:



- A reação redox não poderia acontecer antes da substituição, pois o produto Cr(III) é inerte e, portanto, não sofreria a reação de substituição;
- por outro lado, a substituição do cloreto por uma molécula de água não poderia ocorrer antes da reação redox, pois o reagente $[\text{Co(III)Cl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ é inerte;

Então, como a reação ocorre?



- A reação precisa acontecer a partir de um intermediário ligado EM PONTE;
- Portanto, a reação de esfera interna é uma reação INTRAMOLECULAR (**rápida**); a transferência eletrônica ocorre ATRAVÉS do ligante de ponte!!!

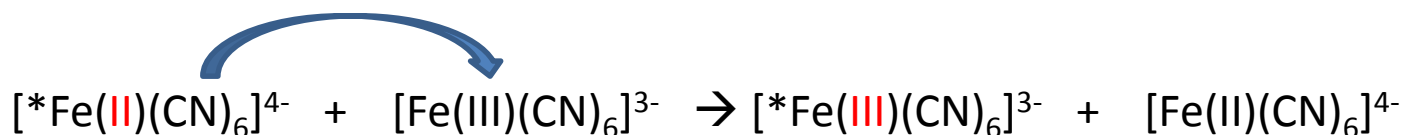
REQUISITOS:

- 1) Ter uma força motriz favorável ($\Delta E > 0$);
- 2) Ter um ligante de ponte capaz de promover a transferência do elétron;
- 3) Formar um intermediário BINUCLEAR antes que ocorra a transferência do elétron

MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA POR ESFERA EXTERNA

- Reação redox entre dois centros metálicos DURANTE A COLISÃO!
- os centros metálicos podem ou não ser iguais.

EXEMPLO MAIS SIMPLES: REAÇÃO DE AUTO-TROCA:



- SERIA UMA SIMPLES PASSAGEM DO ELÉTRON DURANTE A COLISÃO? NÃO!!!!!!!!!!

PRINCÍPIO DE BORN-OPPENHEIMER: MOVIMENTO DOS ELÉTRONS ($\sim 10^{-16}\text{s}$) É MUITO MAIS RÁPIDO DO QUE DOS NÚCLEOS ($\sim 10^{-13}\text{s}$).



- Geraria um estado excitado no qual o Fe(II) teria coordenadas de Fe(III) e vice-versa
- Violaria o princípio de conservação de energia

A simples passagem do elétron geraria

- 1) Fe(II) com comprimentos de ligação e raio iônico de Fe(III) e vice-versa;
- 2) Fe(II) com esfera de solvatação de Fe(III) e vice-versa



NÃO pode ocorrer sem absorção de energia, em regime adiabático.

ENTÃO, COMO OCORRE?

NOBEL em 1992

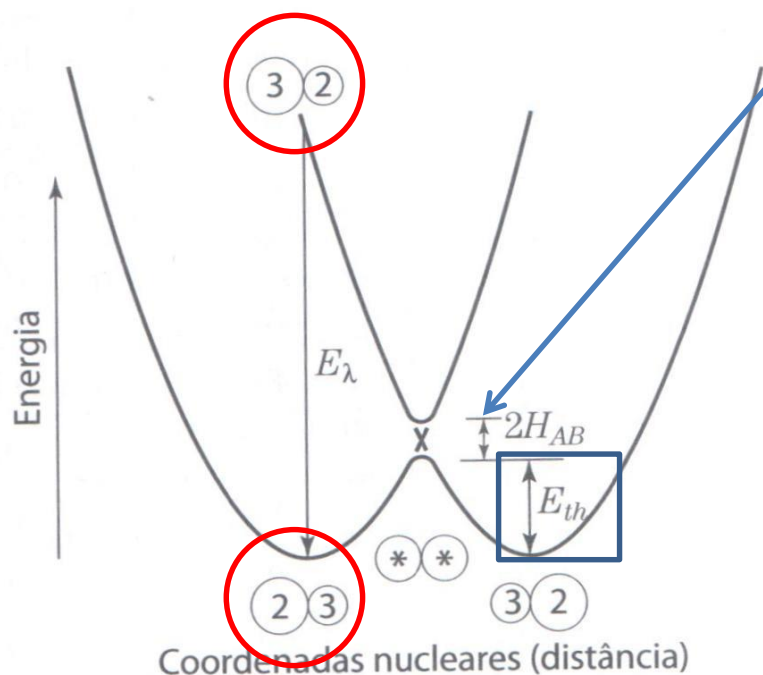
TEORIA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS DE MARCUS (ESTENDIDA POR HUSH E SUTIN PARA EFEITOS QUÂNTICOS).

Coração da teoria: **ENERGIA DE REORGANIZAÇÃO** das esferas internas e externas (identificada com a energia de ativação para uma reação qualquer).

Olhando os poços de energia para os dois estados envolvidos.....

* O único ponto das curvas em que os dois centros metálicos compartilham as mesmas coordenadas nucleares e, portanto, a mesma energia, é o **ponto de cruzamento**.

Quando o sistema atinge a energia desse ponto (energia de reorganização), é que o elétron passa!!!!



Quanto maior o valor de H_{AB} , menor o valor da energia de reorganização

Se a reação ocorre em regime adiabático, como atinge o ponto de cruzamento?

Energia térmica e distribuição de Boltzman de estados vibracionalmente excitados. (lembrar que as curvas de potencial se referem ao estado eletrônico fundamental)

Estados vibracionais promovem acoplamento eletrônico!!!!

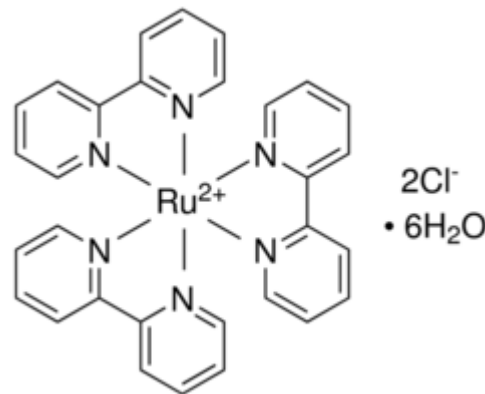
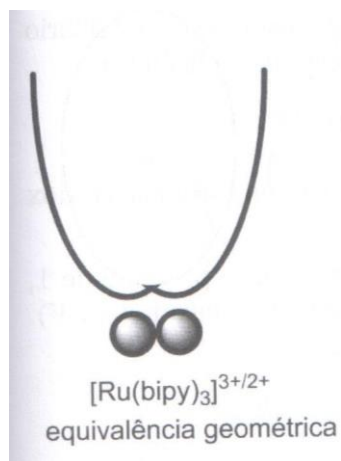
Falando em acoplamento eletrônico....

> a deslocalização eletrônica, >Acoplamento, < E reorganização, > velocidade da reação

Exemplos:

1) Alto grau de deslocalização – sistema $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$

- Ligação com alto caráter covalente
- Alta deslocalização em função da característica aromática do ligante e da formação de anéis por conta da ligação quelato
- Portanto: por ser deslocalizado, o sistema apresenta-se com características (coordenadas nucleares) muito próximas nos dois estados de oxidação, levando a um valor baixo de energia de reorganização!!!!



Energia de reorganização baixa
v de troca alta

$$v = 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

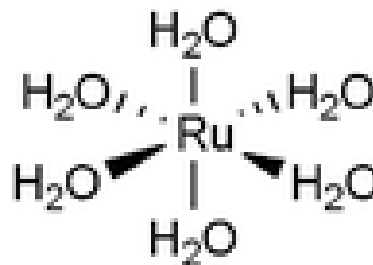
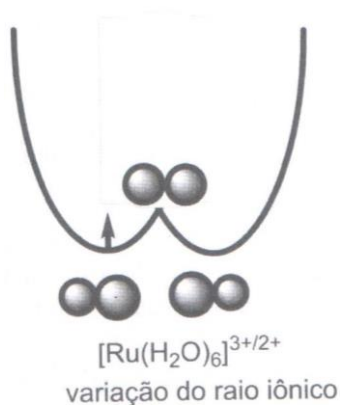
Falando em acoplamento eletrônico....

> Acoplamento > a deslocalização eletrônica < E reorganização > velocidade da reação

Exemplos:

1) Sistemas localizados – sistema $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$

- Ligação com alto caráter iônico
- Carga concentrada, a mudança de estado de oxidação muda os raios iônicos e as distâncias de ligação
- Portanto: por ser localizado, o sistema apresenta-se com características (coordenadas nucleares) diferentes nos dois estados, levando a um valor maior de energia de reorganização!!!!



Energia de reorganização relativamente alta
v de troca mais baixa

$$v = 20 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

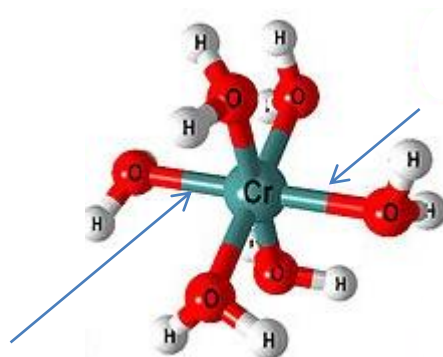
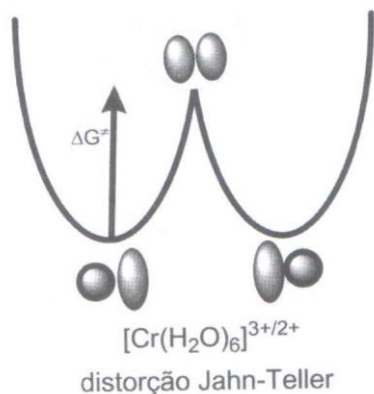
Falando em acoplamento eletrônico....

> Acoplamento > a deslocalização eletrônica < E reorganização > velocidade da reação

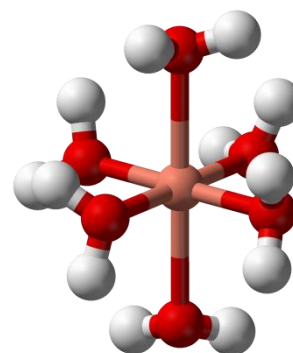
Exemplos:

1) Sistemas com distorção – sistema $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$

- Um dos centros metálicos tem tendência a sofrer JT: $\text{Cr}^{2+} = d^4$ e $\text{Cr}^{3+} = d^3$
- Portanto: o sistema apresenta-se com características (coordenadas nucleares) MUITO diferentes nos dois estados, levando a um valor alto de energia de reorganização!!!!



Ligações mais compridas

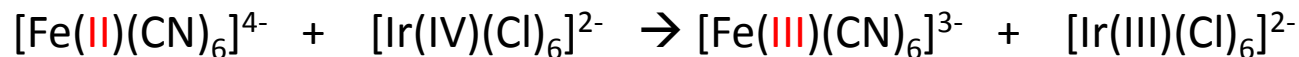


Todas as ligações tem o mesmo comprimento

Energia de reorganização muito alta
v de troca muito baixa

$$v = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

SISTEMAS MISTOS



$$(k_{12})^2 = k_{11} \cdot k_{22} \cdot K_{12} \cdot f$$



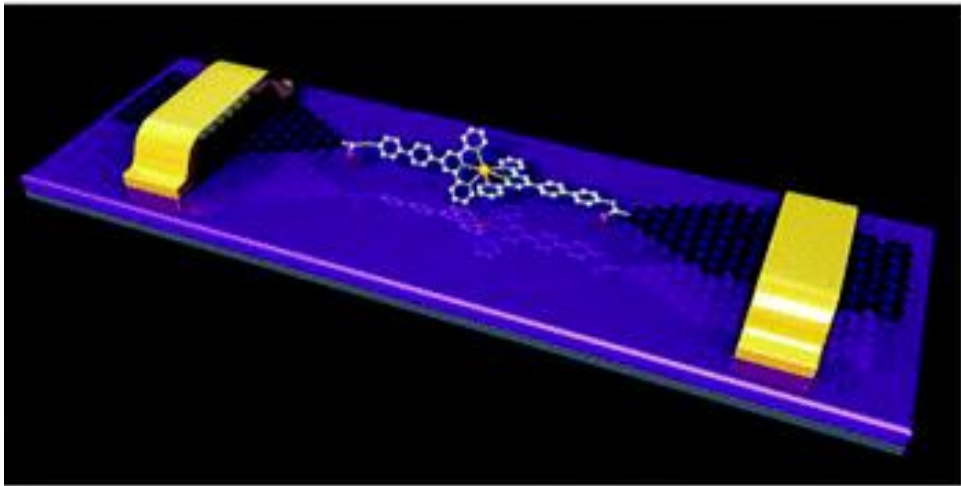
$$K_{12} = 10^{\boxed{n\Delta E/0,0591}} = e^{(-nF\Delta E/RT)}$$

k_{11} e k_{22} = *constantes de velocidade* de auto-troca

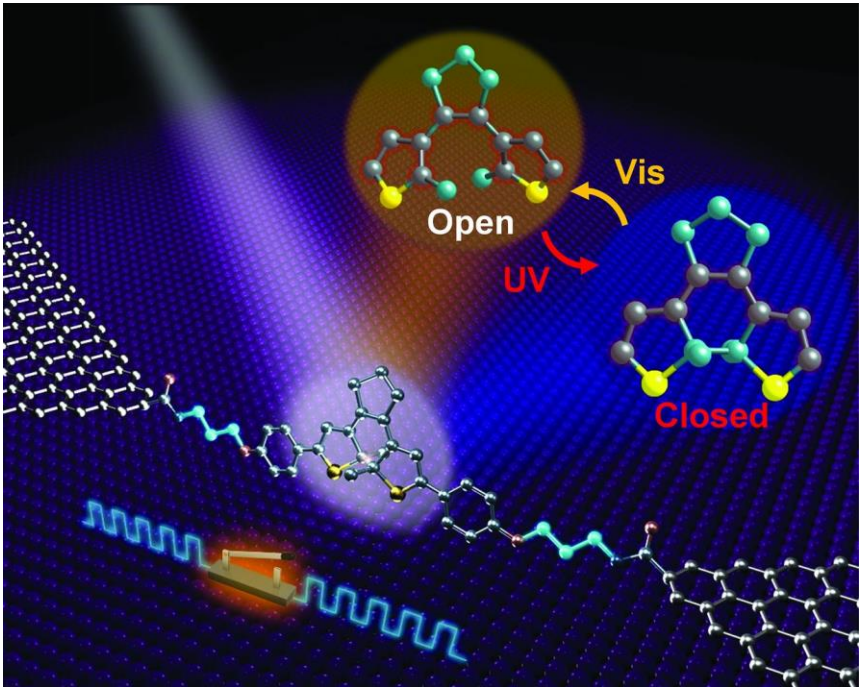
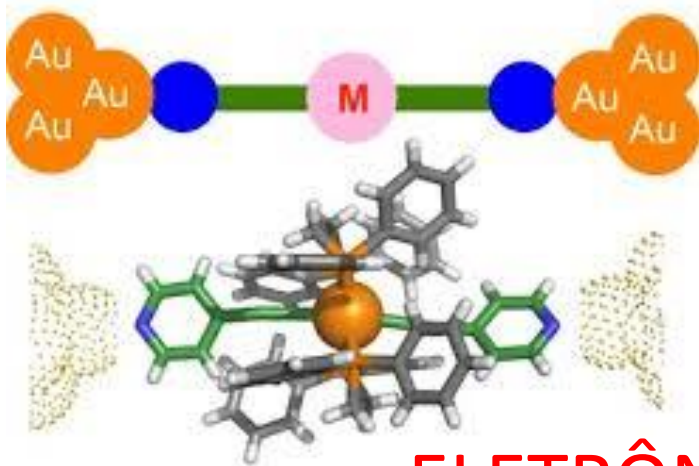
K_{12} = *constante de equilíbrio*, que pode ser escrita em termos de ΔE

Quando a diferença de potencial no par redox considerado é grande, a cte de equilíbrio para a reação de transferência de elétrons será grande e a velocidade também tende a ser grande

Por que estudar mecanismos (cinética) de reações de transferência eletrônica?

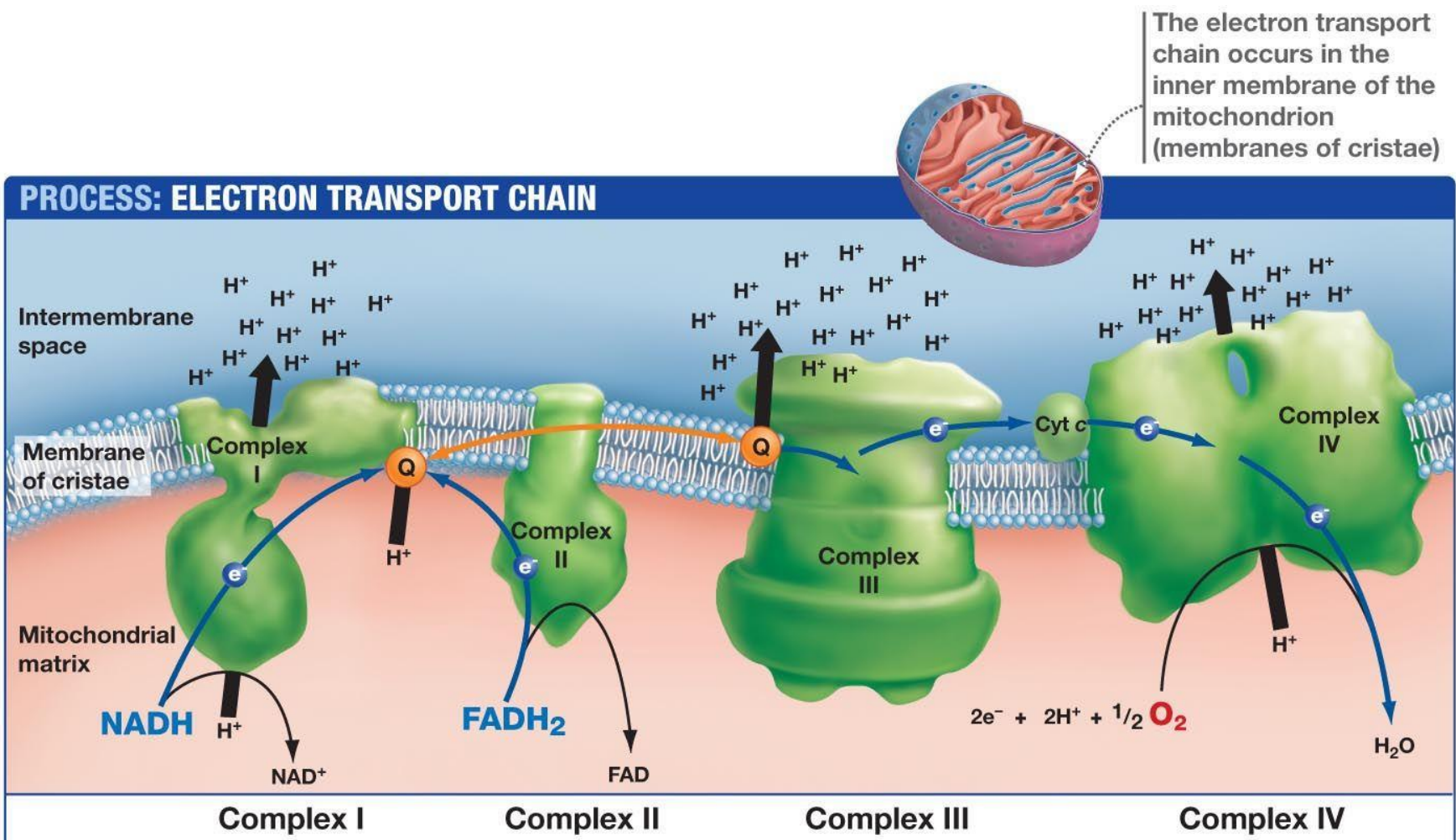


*inorganic and organometallic
molecular wires*

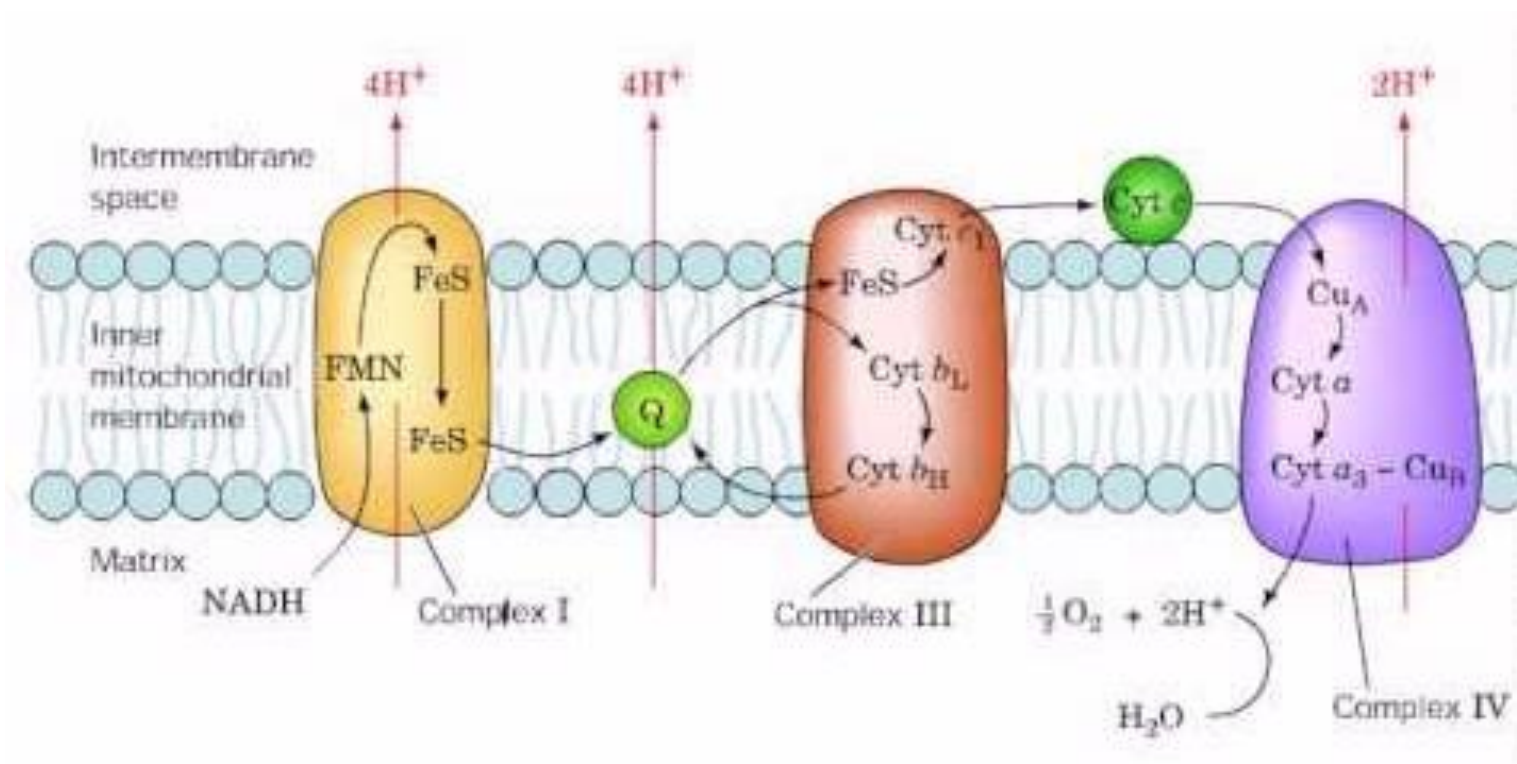


ELETRÔNICA MOLECULAR

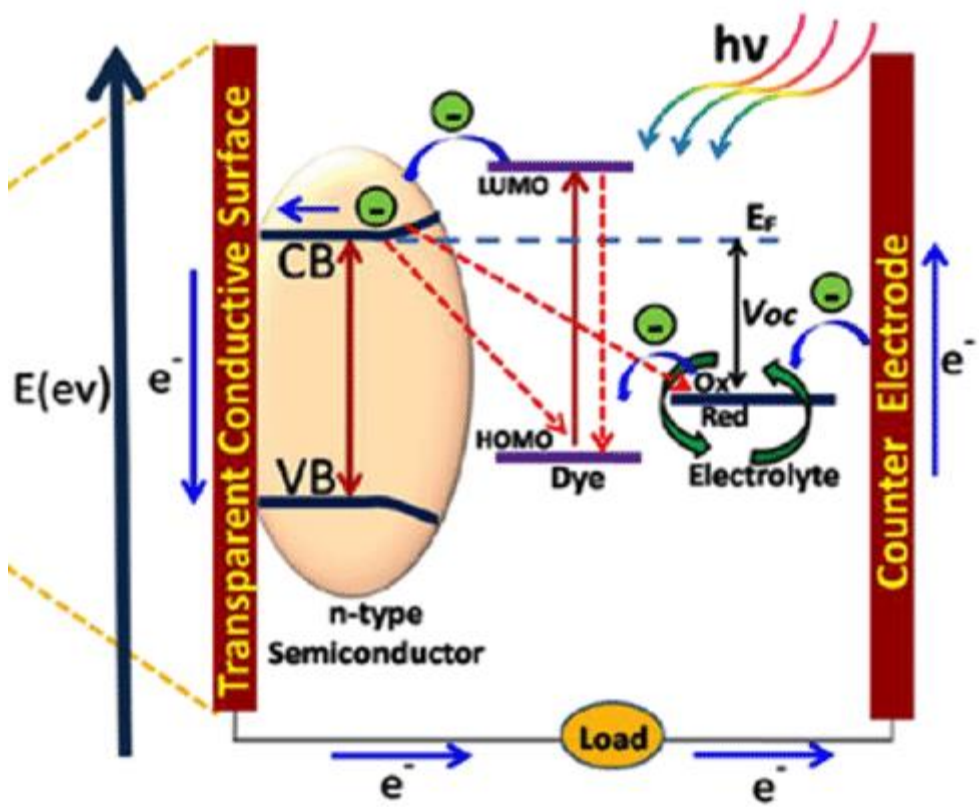
Por que estudar mecanismos (cinética) de reações de transferência eletrônica?



Por que estudar mecanismos (cinética) de reações de transferência eletrônica?



Por que estudar mecanismos (cinética) de reações de transferência eletrônica?



CONVERSÃO
(APROVEITAMENTO)
DE ENERGIA SOLAR

