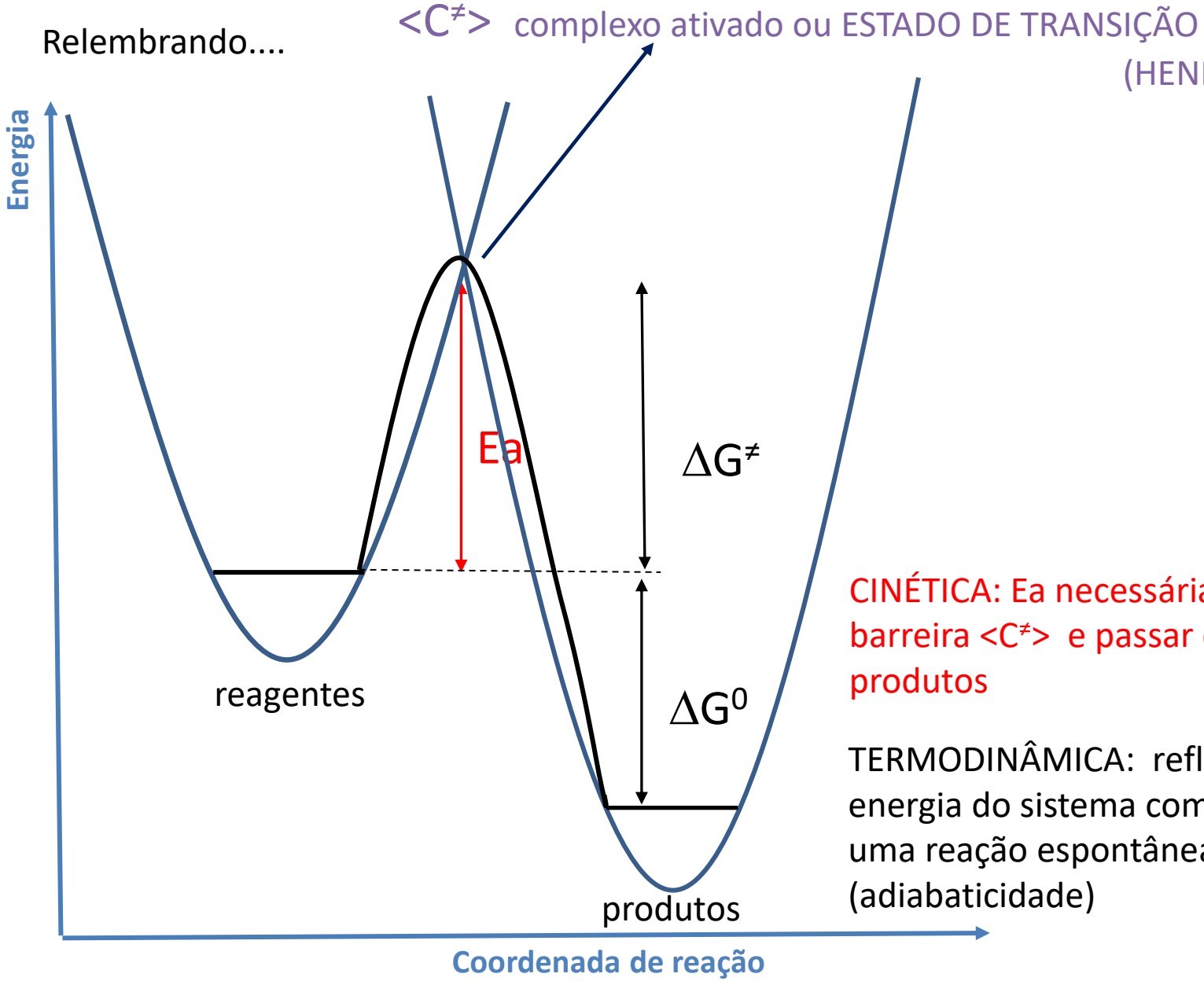
Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

Cinética e mecanismos de reação em complexos de coordenação

Relembrando....



CINÉTICA: Ea necessária para vencer a barreira <C≠> e passar de reagentes para produtos

TERMODINÂMICA: reflete o ganho de energia do sistema como um todo em uma reação espontânea (adiabaticidade)

RELEMBRANDO: as reações de formação de complexos de coordenação são reações de SUBSTITUIÇÃO das moléculas de solventes coordenadas por ligantes, um a um.

ALGUMAS DEFINIÇÕES....

LIGANTES: NUCLEÓFILOS

CENTRO METÁLICO: ELETRÓFILOS

Paralelo com reações Sn1 e Sn2 da orgânica

LABILIDADE (OU ESPÉCIE LÁBIL): facilidade com que um metal dissocia ("perde") ligantes de sua esfera de coordenação. Facilidade com que sofre reações de substituição em termos de velocidade – reações RÁPIDAS

INÉRCIA (OU ESPÉCIE INERTE): dificuldade, em termos de velocidade, com que um metal sofre reações de substituição em sua esfera de coordenação – reações LENTAS

Racionalização das velocidades de reação de substituição em termos da Teoria de Campo Ligante e definição (nesses termos) de labilidade e inércia foi proposta por HENRY TAUBE – NOBEL 1983)

(segundo Taube: τ_{vida} de $<C^{\neq}>$ for maior que 1 segundo: composto é inerte
segundo Atkins: τ_{vida} de $<C^{\neq}>$ for maior que 1 minuto: composto é inerte)

Paralelo com a termodinâmica:

NA TERMODINÂMICA: na ausência de efeitos estéricos importantes e/ou fatores configuracionais (ocorrência de Energia de Estabilização de Campo Ligante EECL ou de distorções tetragonais EEJT) o que determina a variação nos valores das constantes sucessivas de substituição é o fator estatístico ***(parâmetro = constantes de formação)***

NA CINÉTICA: na ausência de outros fatores (efeitos estéricos importantes e/ou fatores configuracionais como ocorrência de Energia de Estabilização de Campo Ligante EECL ou de distorções tetragonais EEJT) o que determina a variação na velocidade das reações sucessivas de substituição é a relação CARGA-RAIO do metal ***(parâmetro = constante de velocidade)***

NA CINÉTICA: na ausência de outros fatores (efeitos estéricos importantes e/ou fatores configuracionais como ocorrência de Energia de Estabilização de Campo Ligante EECL ou de distorções tetragonais EEJT) o que determina a variação na velocidade das reações sucessivas de substituição é a relação CARGA-RAIO do metal ***(parâmetro = velocidade de reação)***

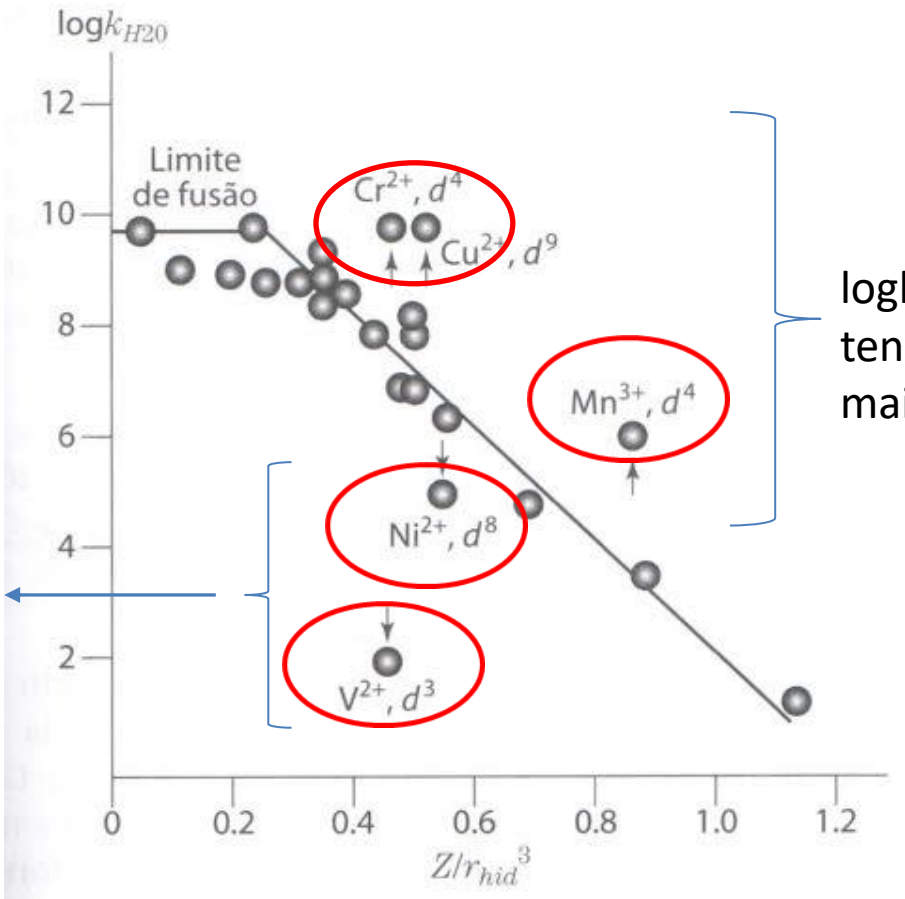
$\uparrow \frac{\text{carga}}{\text{raio}}$ $\uparrow$ Capacidade do metal de polarizar as moléculas de solvente $\downarrow$ velocidade de troca

$\Downarrow$

Considerando interação nucleófilo - eletrófilo

↑ $\frac{\text{carga}}{\text{raio}}$ ↑ Capacidade do metal de polarizar as moléculas de solvente ↓ velocidade de troca

Variação nas cte de velocidade de troca de solvente em função da relação carga / raio ***para complexos Oh em situação de s.a.*** (lembrar que a água é um ligante de campo intermediário a fraco!!!!)

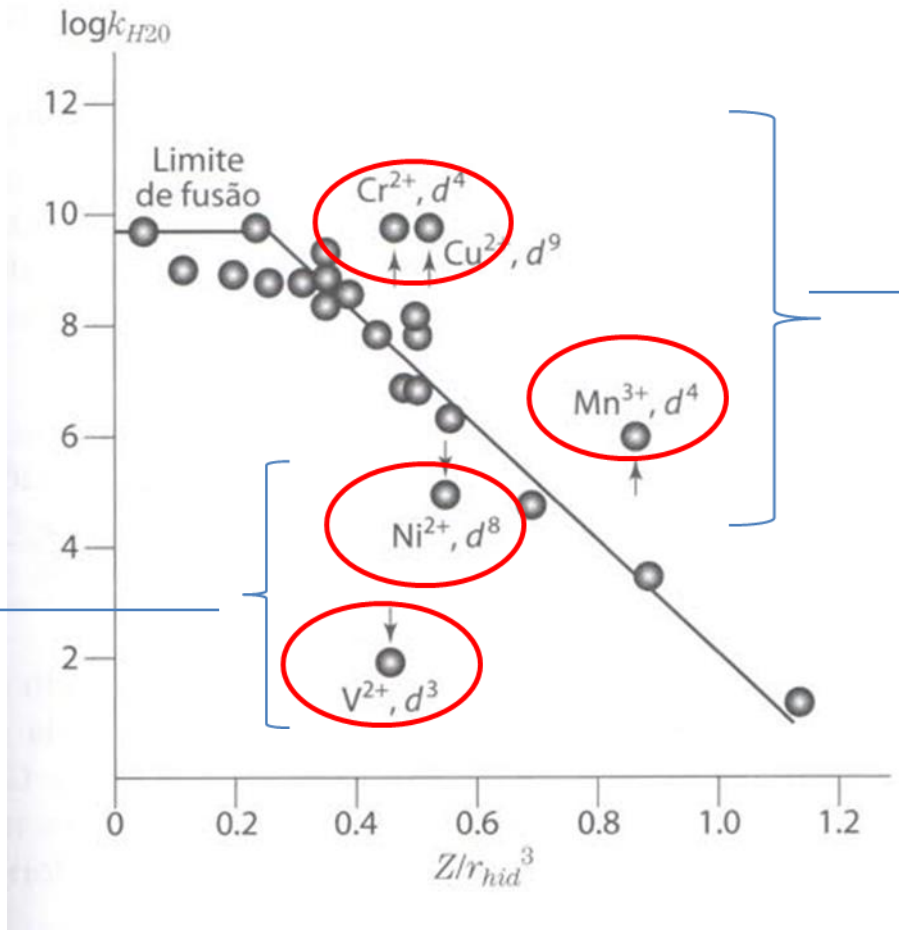


logk maior q a tendência (metal mais lábil)

COMO EXPLICAR????

logk menor que a tendência (metal mais inerte)

Reagentes muito estabilizados por EECL, portanto não tem tendência de sofrer reação de substituição INERTES



Tendência de sofrer distorção tetragonal – alongamento no eixo z – facilita a substituição nessa direção LÁBEIS

Segundo este raciocínio, a ocorrência ou não de efeitos de campo ligante no complexo octaédrico de partida, ou seja, NO REAGENTE, é determinante na labilidade ou inércia de um determinado metal de transição

- Quando NÃO houver efeitos de EECL, analisar a inércia/labilidade em termos de relação carga / raio

*Influência da relação carga / raio e EECL para as diferentes configuração eletrônicas de complexos **Oh s.a. ou campo fraco** (água)*

Configuração do íon (***reagente***)	influência
d^0, d^5 e d^{10}	não apresentam EECL → LÁBEIS k varia segundo relação carga/raio
d^1 e d^6 (4Dq)	não apresentam EECL → LÁBEIS k varia segundo relação carga/raio
d^2 e d^7 (8Dq)	não apresentam EECL → LÁBEIS k varia segundo relação carga/raio
d^3 e d^8 (12Dq)	apresentam EECL → INERTES
d^4 e d^9 (6Dq)	não apresentam EECL MAS tem distorção tetragonal → LÁBEIS

TABLE 12.1 Rate Constants for Water Exchange in $[M(H_2O)_6]^{n+}$

Complex	$k(s^{-1})$ (298 K)	Electronic Configuration*
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	1.8×10^5	$t_{2g}^{\ 1}$
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	5.0×10^2	$t_{2g}^{\ 2}$
$[V(H_2O)_6]^{2+}$	8.7×10^1	$t_{2g}^{\ 3}$
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	2.4×10^{-6}	$t_{2g}^{\ 3}$
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	$> 10^8$	$t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	1.6×10^2	$t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 2}$
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	4.4×10^6	$t_{2g}^{\ 4}e_g^{\ 2}$
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	3.2×10^6	$t_{2g}^{\ 5}e_g^{\ 2}$
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	3.2×10^4	$t_{2g}^{\ 6}e_g^{\ 2}$
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	4.4×10^9	$t_{2g}^{\ 6}e_g^{\ 3}$
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$> 10^7$	$t_{2g}^{\ 6}e_g^{\ 4}$

*These configurations assume octahedral geometry, even in cases where Jahn–Teller distortion is anticipated.

Data from R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, 3rd ed., Oxford (New York), 2007, p. 84.

Slow Reactions (Inert)	Moderate Rate	Fast Reactions (Labile)
d^3, low-spin d^4, d^5, and d^6		d^1, d^2, high-spin d^4, d^5, and d^6
Strong-field d^8 (square planar)	Weak-field d^8	d^7, d^9, d^{10}

O que mais considerar?

- Tabela válida, de modo geral, para metais do terceiro período.

- Para metais do ***quarto e quinto período***, que se comportam como ***s. b.,*** os íons de configuração d^5, d^6 e d^8 tendem a ser mais inertes por EECL e EEJT.

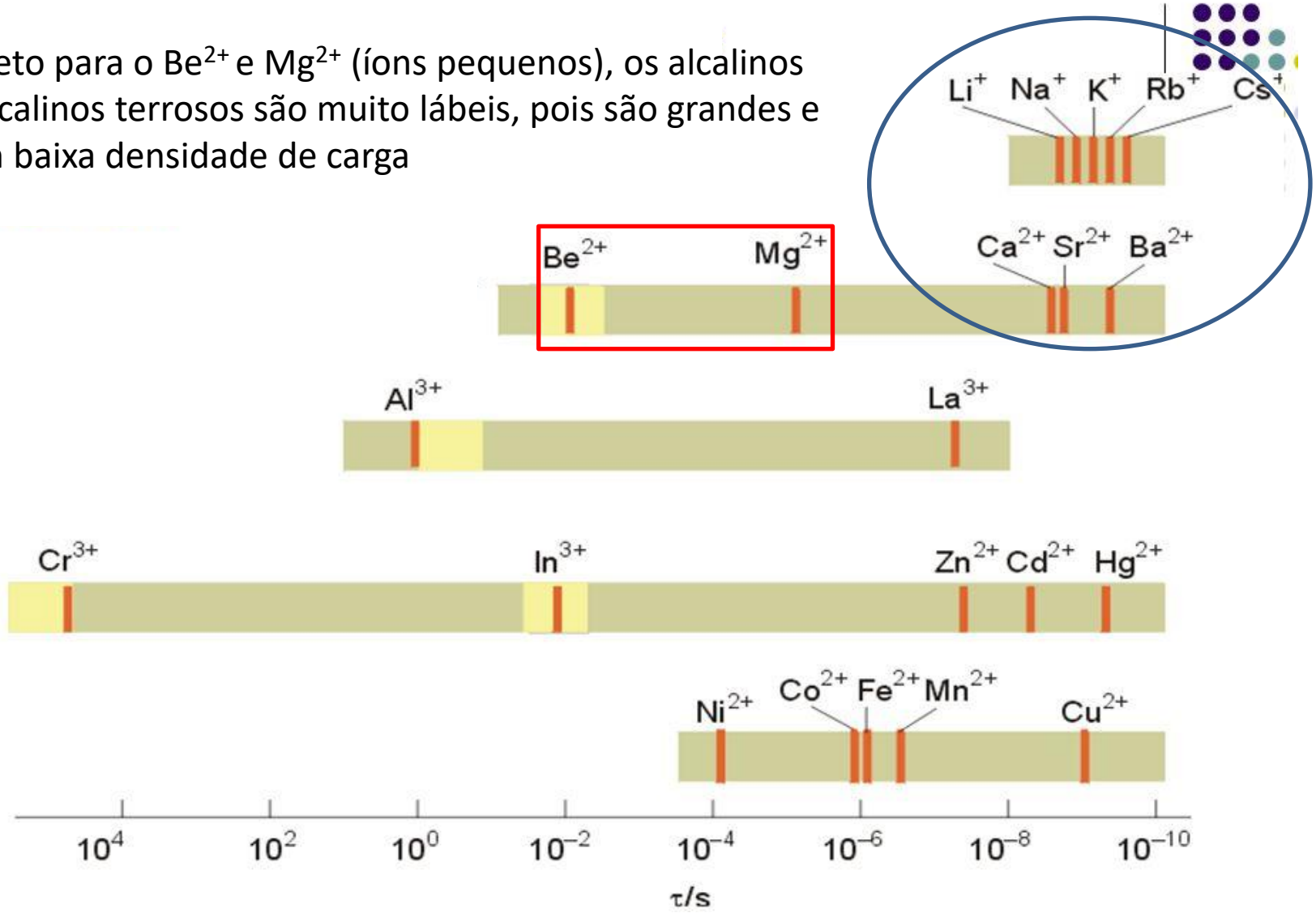
- IMPORTANTE!!!!!!!!!! Como a labilidade e a inércia de um íon metálico depende da configuração eletrônica, a ***mudança no estado de oxidação*** de um íon ***MUDA*** sua condição de lábil ou inerte

- Ex. O íon Co^{+2} é d^7 (8Dq) e o íon Co^{+3} é d^6 (4Dq). Entretanto, medidas experimentais das k de substituição de água mostra que o íon Co^{+3} é mais inerte que Co^{+2}.

- Relação carga /raio e distorção tetragonal D_{4h} achatado promove o ganho de $2/3\delta$ de energia para configuração d^6!!!

Ajudinha: ver tabelas de EECL e EEJT páginas 85 e 95

Exceto para o Be^{2+} e Mg^{2+} (íons pequenos), os alcalinos e alcalinos terrosos são muito lábeis, pois são grandes e tem baixa densidade de carga

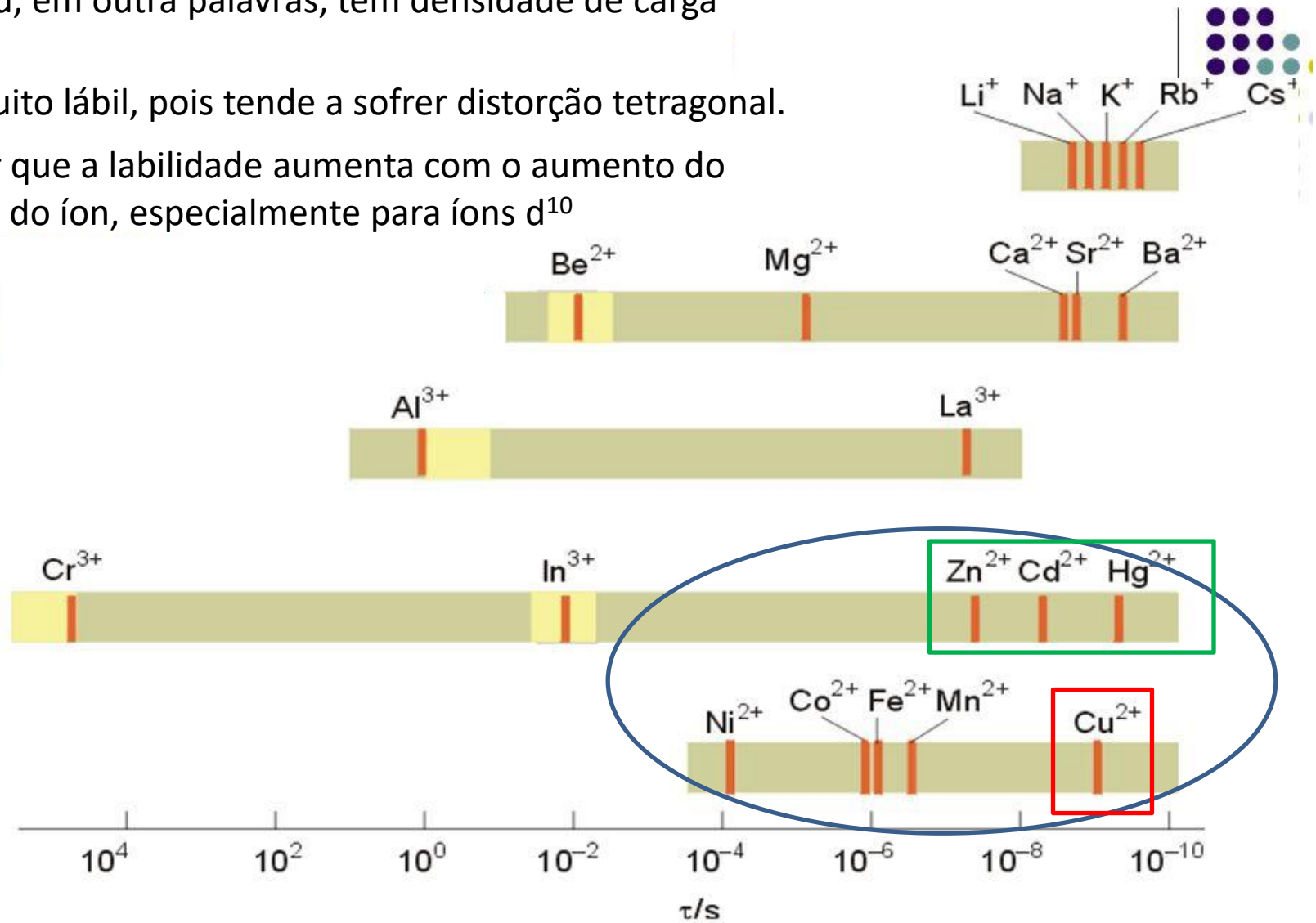


Tempo de meia – vida dos respectivos íons na forma de complexo hexaaquo $[M(H_2O)_6]^n$

Metais em estado de oxidação 2+ são mais lábeis que metais em estado de oxidação 3+, pois tem relação carga / raio menor ou, em outra palavras, tem densidade de carga menor.

Cu^{2+} é muito lábil, pois tende a sofrer distorção tetragonal.

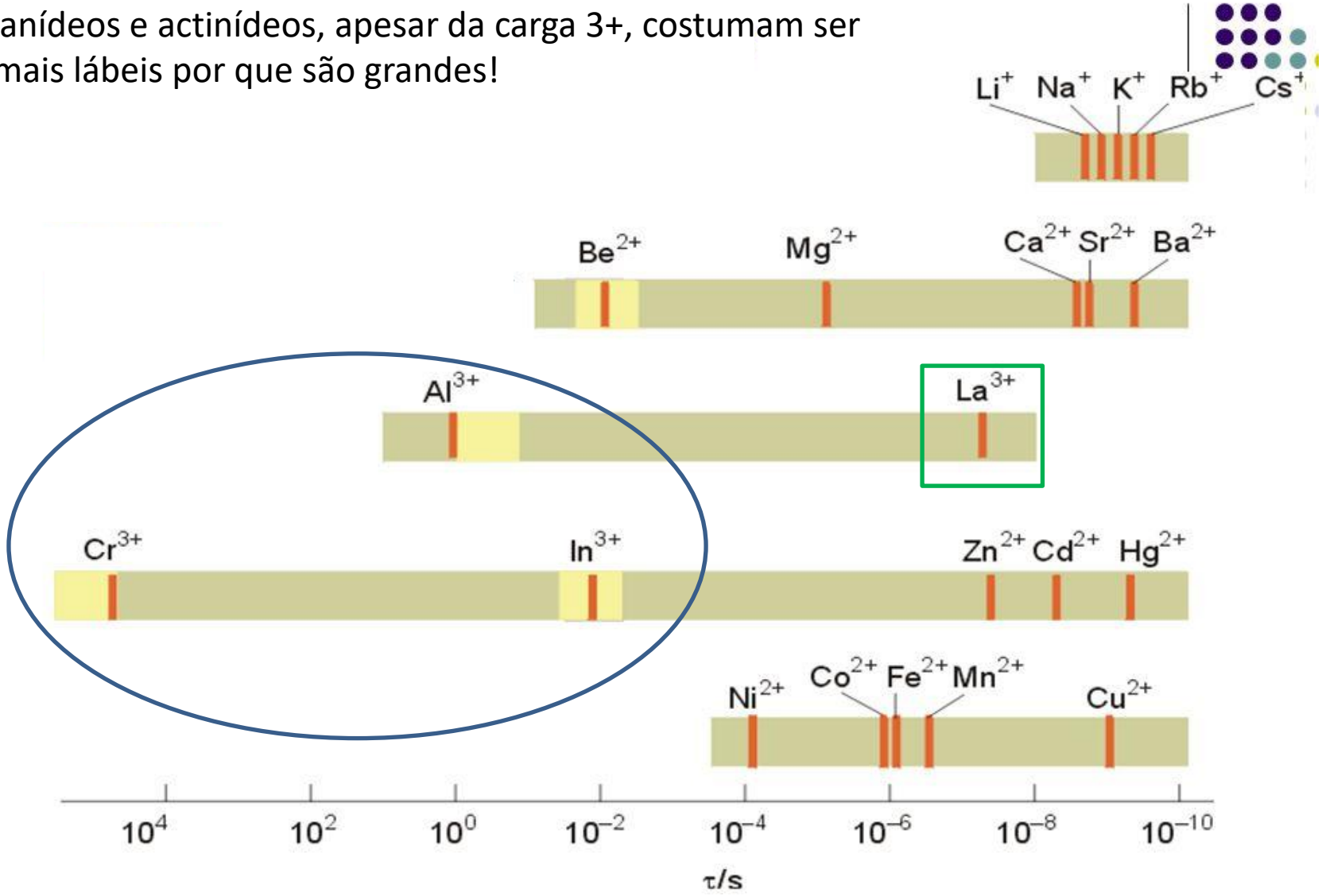
Observar que a labilidade aumenta com o aumento do tamanho do íon, especialmente para íons d^{10}



Tempo de meia – vida dos respectivos íons na forma de complexo hexaaquo $[M(H_2O)_6]^n$

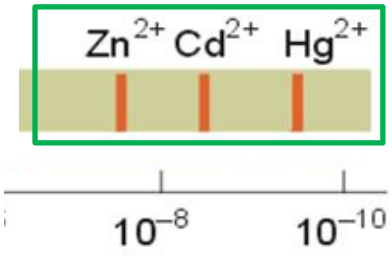
Os íon 3+ são mais inertes

Os lantanídeos e actinídeos, apesar da carga 3+, costumam ser muito mais lábeis por que são grandes!



Tempo de meia – vida dos respectivos íons na forma de complexo hexaaquo $[M(H_2O)_6]^n$

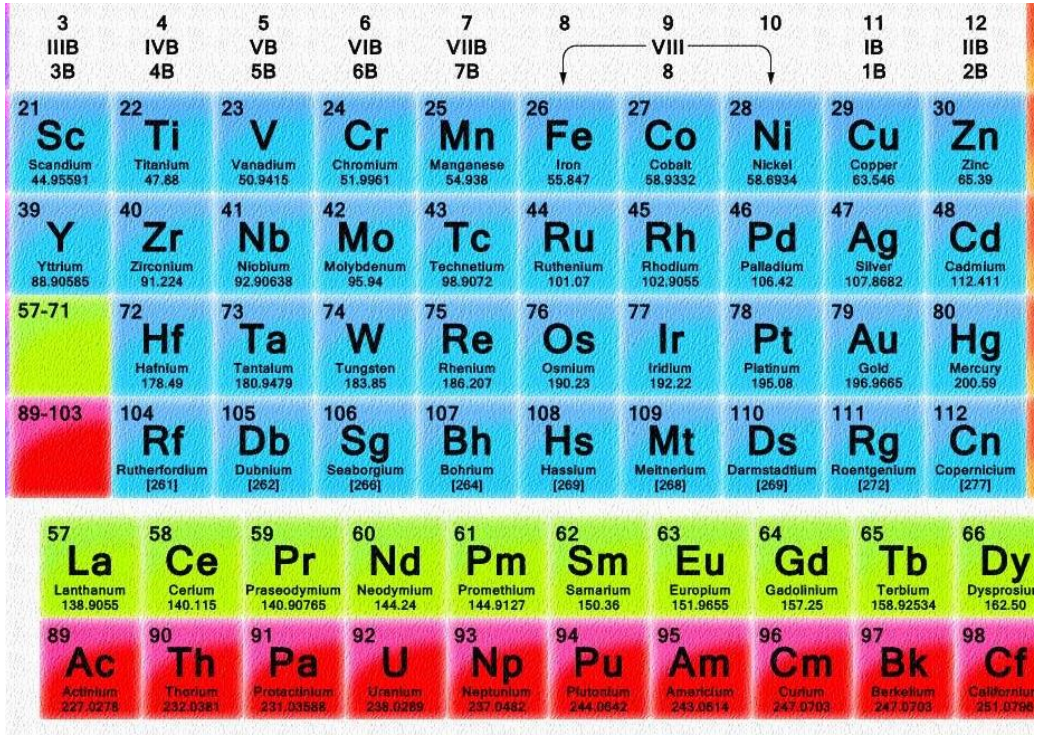
Observar que a labilidade aumenta com o aumento do tamanho do íon. Especificamente no caso dos íon d^{10}, que não sofrem efeito de EECL!!!! Porém....



• para a primeira série de transição (metais 3d), os íons M^{2+} e M^{3+} mais inertes são aqueles com maior energia de estabilização de campo ligante (EECL).

• para os metais 4d e 5d, é comum um aumento da inércia em função do aumento periódico de Dq, que estabiliza muito o reagente $[M(H_2O)_6]^n$

Aumento do tamanho contribui para a labilidade



Aumento de Dq contribui para a inércia dos íons