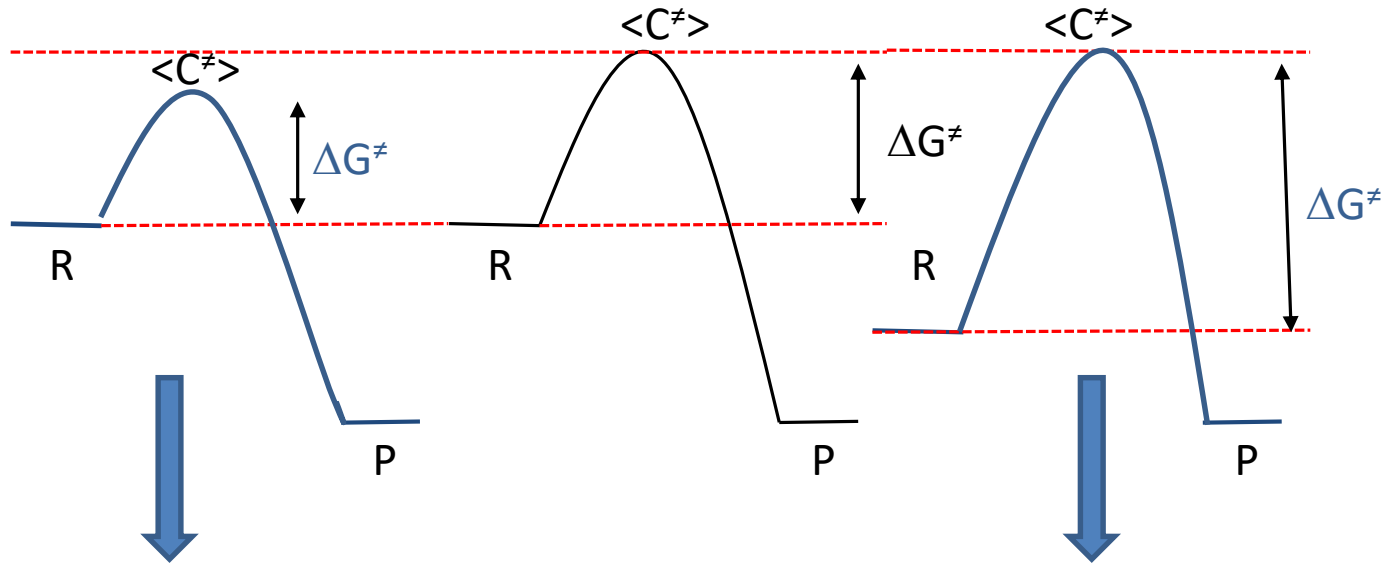


Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

Cinética e mecanismos de reação em complexos de coordenação

E quando os efeitos de campo ligante agem para estabilizar o **COMPLEXO ATIVADO** e não o reagente?



Efeito de estabilização do $\langle C^\ddagger \rangle$
Diminui $\Delta G^\ddagger$
Aumenta LABILIDADE

Efeito de estabilização do reagente
aumenta $\Delta G^\ddagger$
Aumenta INÉRCIA

MECANISMO ASSOCIATIVO VS DISSOCIATIVO

- ASSOCIATIVO: ocorre a entrada de um ligante ANTES da saída da molécula de solvente. COMPLEXO ATIVADO **HEPTACOORDENADO**
- DISSOCIATIVO: ocorre a saída de uma molécula de solvente ANTES da coordenação do ligante. COMPLEXO ATIVADO **PENTACOORDENADO**

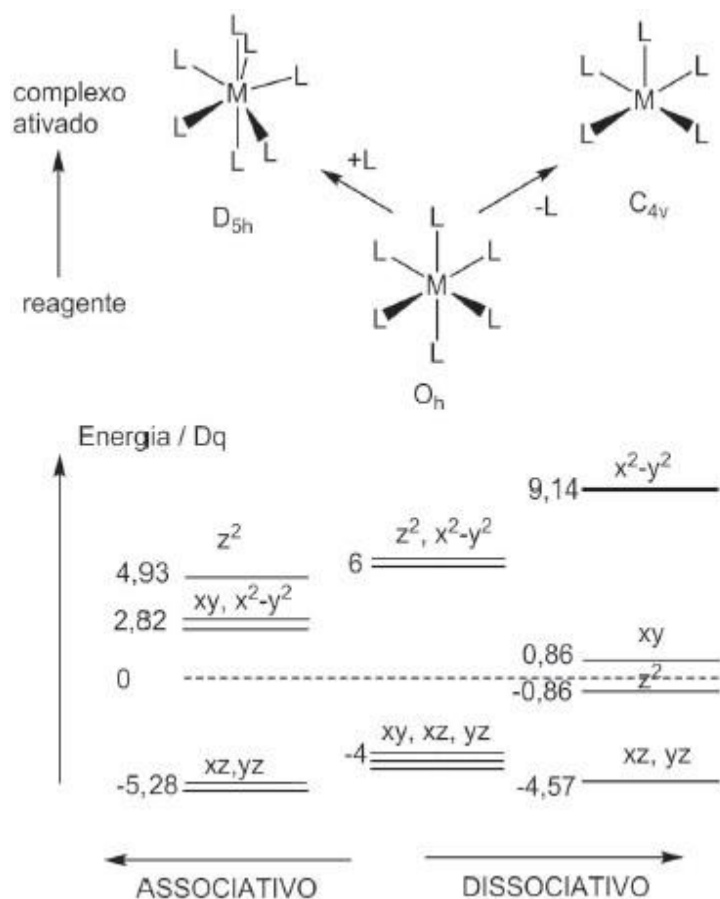


Tabela 8.1 – Contribuição das energias de estabilização de campo ligante (EECL) para o caráter lábil/inerte dos complexos

Campo fraco	EECL D_{5h}/Dq	EECL O_h/Dq	EECL C_{4v}/Dq	Caráter relativo
$d^{0,5,10}$	0	0	0	
$d^{1,6}$	5,28	4	4,57	+ lábil
$d^{2,7}$	10,56	8	9,14	+ lábil
$d^{3,8}$	7,74	12	10,0	+ inerte
$d^{4,9}$	4,93	6	9,13	+ lábil
Campo forte				
d^4	13,02	16	14,57	+ lábil
d^5	18,30	20	19,14	+ inerte
d^6	15,48	24	20,00	+ inerte
d^7	12,66	18	19,14	+ lábil

MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES EM COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO

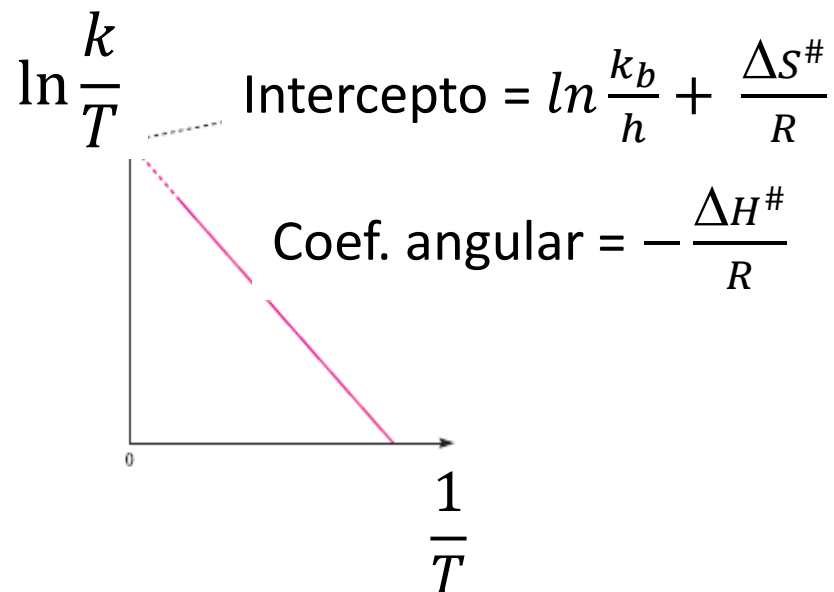
MECANISMO DISSOCIATIVO:

- ocorre a saída de um ligante (ou solvente) ANTES da coordenação do ligante de entrada. COMPLEXO ATIVADO **PENTACOORDENADO** – *simetria C_4v*
- a) ETAPA DETERMINANTE:** SAÍDA DO LIGANTE DA ESFERA DE COORDENAÇÃO; **ESSA É A ETAPA LENTA**
- b) k_{obs} , $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ NÃO dependem do ligante que entra; dependem apenas do complexo e do ligante que sai.
- c) ocorre um aumento de volume $\Delta V^\ddagger > 0$ (ou $V_{C^\ddagger} > V_{reagentes}$); portanto diminuição na pressão favorece o mecanismo dissociativo
- d) ocorre a geração de duas espécies (complexo e ligante que saiu): $\Delta S^\ddagger > 0$.

EQUAÇÃO DE EYRING

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{++}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^{++}}{R}$$

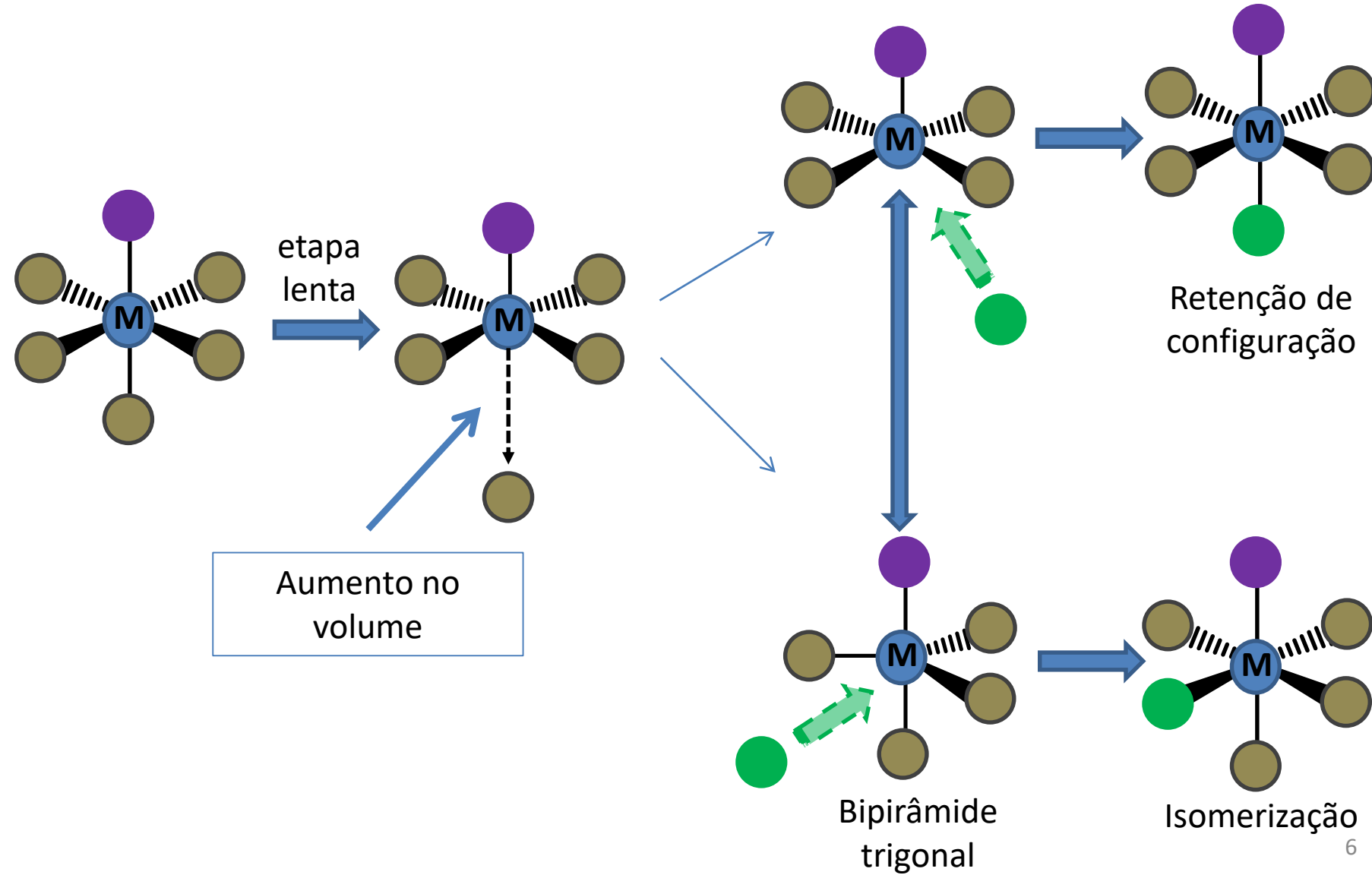
- T a temperatura (em K), R a constante universal dos gases (em 8,31 J/mol·K), k_b a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K) e h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J/s).



- gráfico **linear** $\ln(k/T) \times 1/T$, permitindo a determinação dos parâmetros ΔH^{++} e ΔS^{++} pelos coeficientes angular e linear

MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES EM COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO

MECANISMO DISSOCIATIVO
– estereoquímica (exemplo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$)



MECANISMO DISSOCIATIVO....

Aumento da entropia

Possibilidade de *retenção de configuração* ou *isomerização*:

Se $\langle C^\ddagger \rangle = C_4v \rightarrow$ retenção de configuração

Se $\langle C^\ddagger \rangle = D_3h \rightarrow$ isomerização

Exemplo clássico: reatividade dos complexos da série $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$

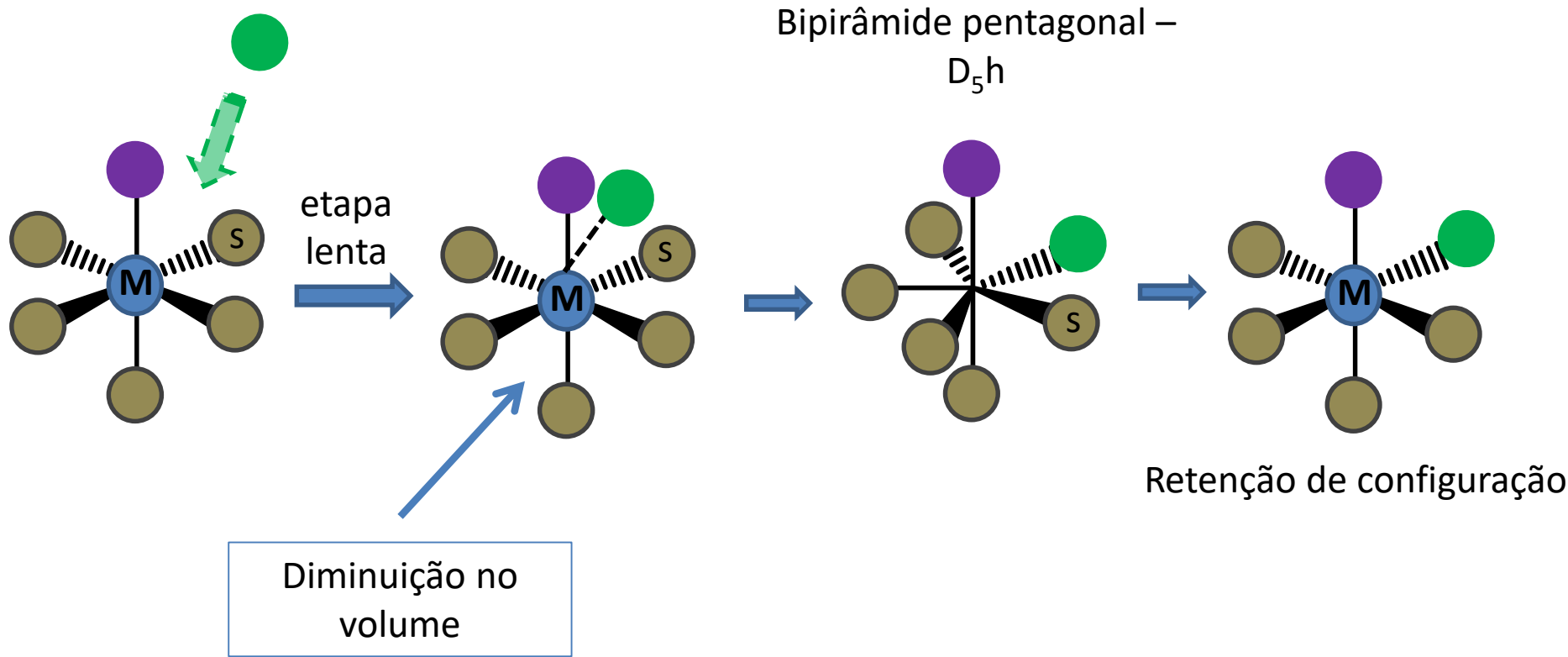
ligante	$k/\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
NH_3	365	61	8	
piridina	360	65	25	
pirazina	380	64	21	
DMSO	370	64	8	
CO	310	63	12	
CN^-	30	76	46	13,5
N-metil pirazínio	550	70	41	

MECANISMO ASSOCIATIVO

- ocorre a entrada de um ligante ANTES da saída da molécula de solvente. COMPLEXO ATIVADO **HEPTACOORDENADO – D_5h**

- a) **ETAPA DETERMINANTE:** ATAQUE DO LIGANTE NA ESFERA DE CORDENAÇÃO gerando $<C^\ddagger>$ com NC expandido; **ESSA É A ETAPA LENTA**
- b) k_{obs} , $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ dependem do ligante de entrada e do complexo.
- c) ocorre uma diminuição de volume $\Delta V^\ddagger < 0$ (ou $V_{<C^\ddagger>} < V_{reagentes}$); duas esferas gerando uma; aplicação de pressão no sistema favorece o mecanismo associativo
- d) ocorre a geração de UMA espécie a partir de duas (complexo e ligante que entrou): $\Delta S^\ddagger < 0$.

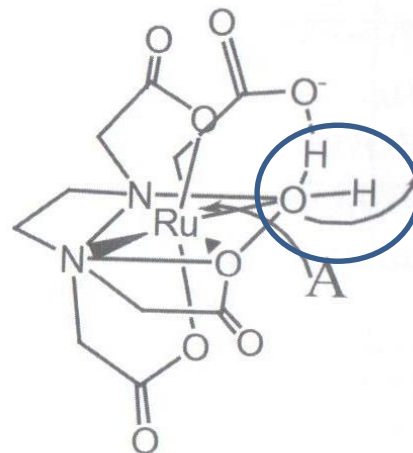
MECANISMO ASSOCIATIVO - estereoquímica



MECANISMO ASSOCIATIVO....

Diminuição da entropia

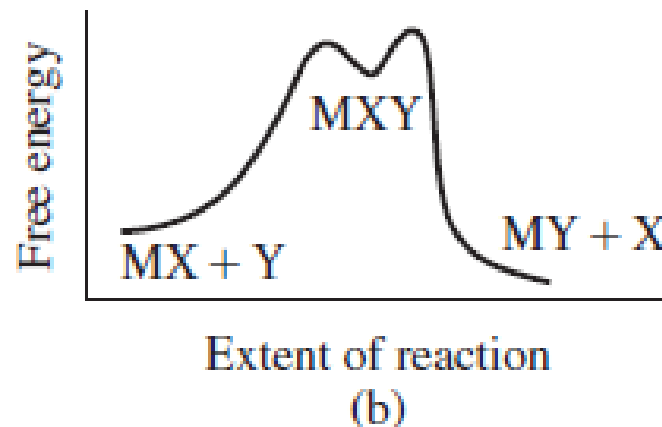
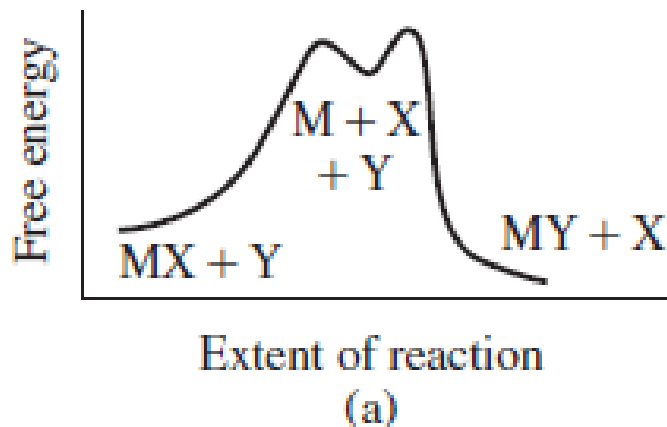
Retenção de configuração



ligante	$k/\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
CH_3CN	30	34	-100	
$\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$	$1,54 \times 10^2$	25	-107	-12,2
SCN^-	$2,70 \times 10^2$	37	-75	-9,6
N_3^-	$2,07 \times 10^3$	26	-94	-9,9
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$2,97 \times 10^3$	22	-105	-6,8
pirazina	$2,0 \times 10^4$	23	-83	

MECANISMO DISSOCIATIVO vs ASSOCIATIVO

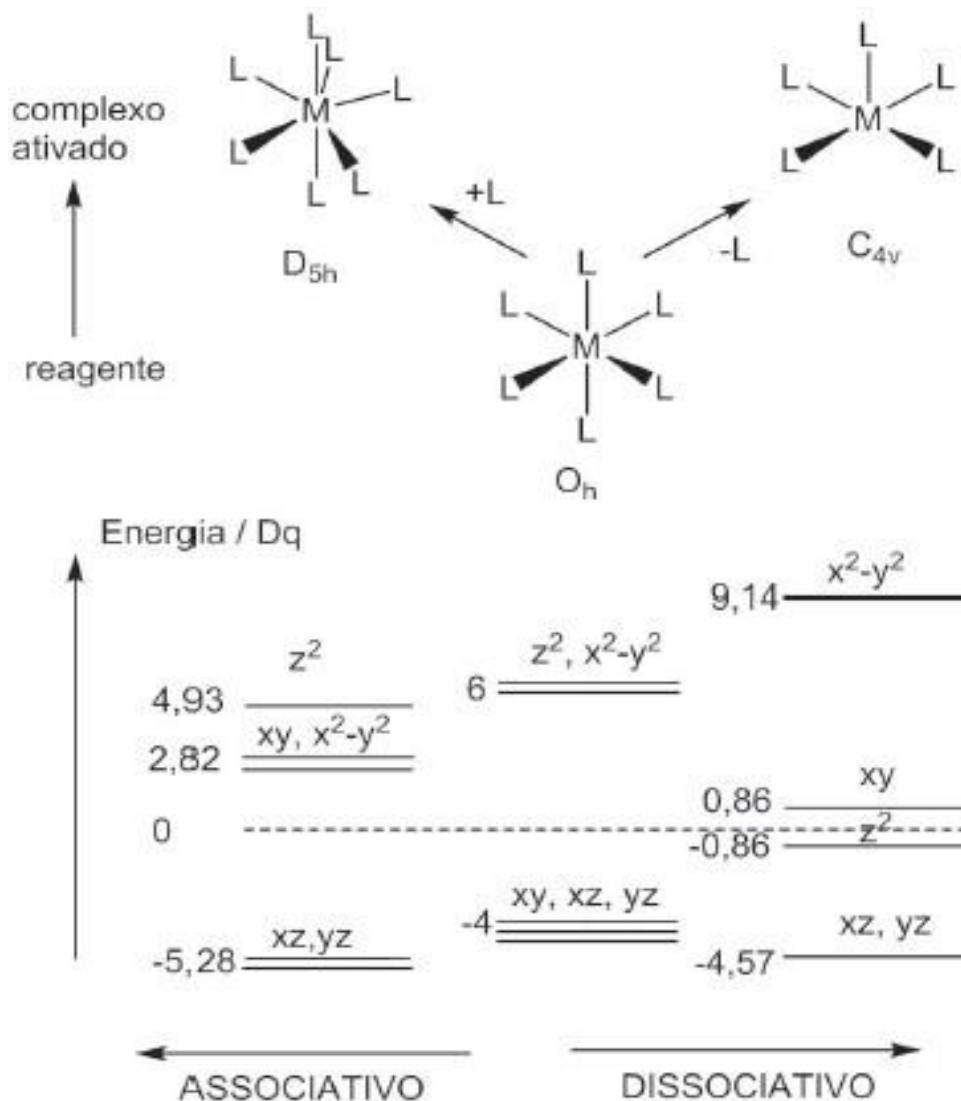
- DISSOCIATIVO: favorecido pela estabilização de complexo ativado com **NC menor**, ou seja, quando o complexo apresenta impedimento estérico facilitando a expulsão de um ligante. Ou ainda, ocorre preferencialmente para ligantes com grupos carregados que ficam próximos no espaço e apresentam repulsão eletrostática.
- ASSOCIATIVO: favorecido pela estabilização de complexo ativado com **NC maior**, ou seja, complexos com pouco impedimento estérico



MECANISMO DE INTERCÂMBIO (ou INTERTROCA)

Intermediário entre o associativo ou dissociativo, ou seja, ligante de ataque entra na esfera de coordenação ao mesmo tempo que o ligante lábil sai da esfera de coordenação

INFLUÊNCIA DA EECL NA LABILIDADE/ INÉRCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO DO BLOCO d



INFLUÊNCIA DA EECL NA LABILIDADE/ INÉRCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO DO BLOCO d

Tabela 8.1 – Contribuição das energias de estabilização de campo ligante (EECL) para o caráter lábil/inerte dos complexos

Campo fraco	EECL D_{5h}/Dq	EECL O_h/Dq	EECL C_{4v}/Dq	Caráter relativo
$d^{0,5,10}$	0	0	0	
$d^{1,6}$	5,28	4	4,57	+ lábil
$d^{2,7}$	10,56	8	9,14	+ lábil
$d^{3,8}$	7,74	12	10,0	+ inerte
$d^{4,9}$	4,93	6	9,13	+ lábil
Campo forte				
d^4	13,02	16	14,57	+ lábil
d^5	18,30	20	19,14	+ inerte
d^6	15,48	24	20,00	+ inerte
d^7	12,66	18	19,14	+ lábil

O reagente (O_h) é mais estabilizado por EECL → Inerte

Os complexos ativados, em suas respectivas geometrias, são mais estabilizados por EECL → lábil

Configurações com tendência de sofrer distorção tetragonal → lábil

E os ligantes? Algumas generalizações.....

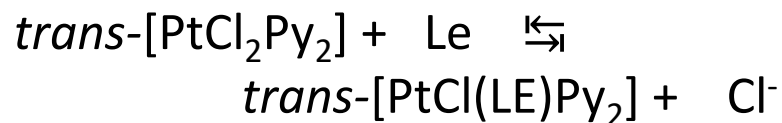
- EFEITOS ELETRÔNICOS

1) Ligantes mais nucleofílicos (mais básicos) são bons LIGANTES DE ENTRADA (LE)

Aumento da nucleofilicidade (basicidade)



Nucleófilo (LE)	k_1 (M ⁻¹ s ⁻¹)
CH ₃ OH	2.7×10^{-7}
Cl ⁻	4.5×10^{-4}
NH ₃	4.7×10^{-4}
I ⁻	1.7×10^{-1}
(Me ₂ N) ₂ CS	3×10^{-1}
CN ⁻	4
PPh ₃	249



E os ligantes?

Algumas generalizações.....

- EFEITOS ELETRÔNICOS

- 1) Ligantes mais nucleofílicos (mais básicos) são bons LIGANTES DE ENTRADA
- 2) Ligantes mais π -receptores (ou que fazem ligações com maior caráter covalente) são maus LIGANTES DE SAÍDA

E os ligantes?

Algumas generalizações.....

- EFEITOS ELETRÔNICOS

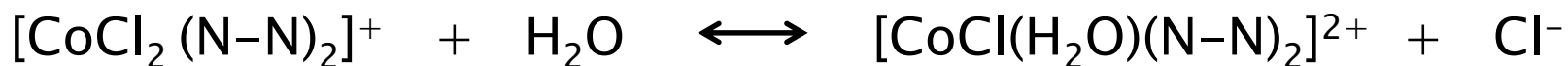
- 1) Ligantes mais nucleofílicos (mais básicos) são bons LIGANTES DE ENTRADA
- 2) Ligantes mais π -receptores (ou que fazem ligações com maior caráter covalente) são maus LIGANTES DE SAÍDA
- 3) Ligantes espectadores

Ligantes fortemente σ e π doadores favorecem (ACELERAM) mecanismos dissociativos (d) pois estabilizam o estado de transição com menor densidade eletrônica (menos ligantes) (exemplo: Cl^- , Br^-). O contrário é verdadeiro para ligantes π -receptores.

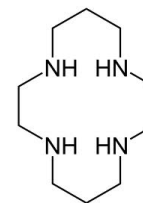
E os ligantes? Algumas generalizações.....

Ligantes espectadores - EFEITOS ESTÉRICOS

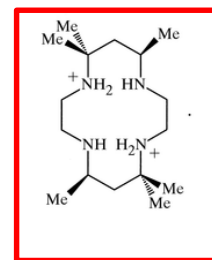
Ligantes espectadores volumosos costumam diminuir as velocidades de reações que ocorrem por mecanismo associativo, pois atrapalham o ataque do centro metálico pelo ligante de entrada. Por sua vez, favorecem reações por mecanismo dissociativo.



Complexo , $[\text{CoCl}_2 (\text{N-N})_2]^+$	k / s^{-1}
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]^+$	1.1×10^{-6}
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{tet-b})\text{Cl}_2]^+$	9.3×10^{-4}



cyclam



tet-b

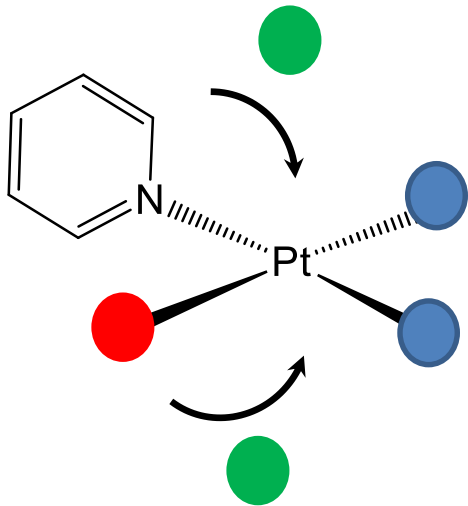
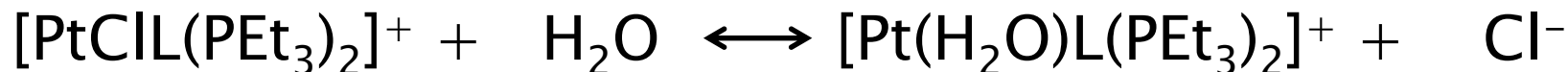
Mecanismo dissociativo

E os ligantes?

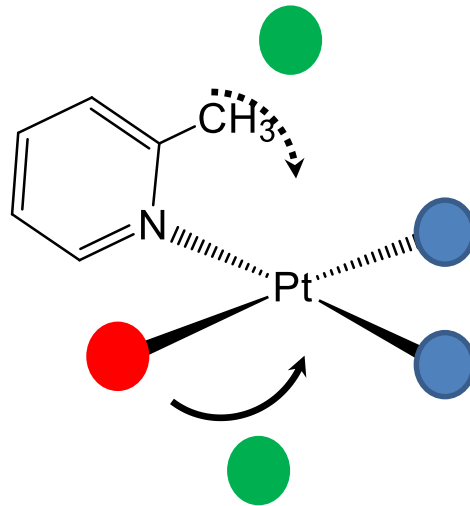
Algumas generalizações.....

Ligantes espectadores - EFEITOS ESTÉRICOS

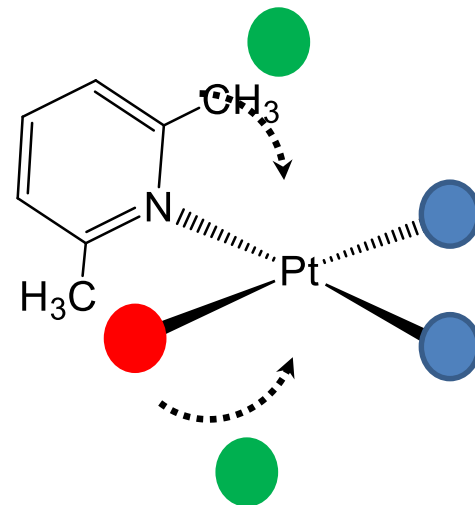
Ligantes espectadores volumosos costumam diminuir as velocidades de reações que ocorrem por mecanismo associativo, pois atrapalham o ataque do centro metálico pelo ligante de entrada. Por sua vez, favorecem reações por mecanismo dissociativo.



$\text{L} = \text{py};$
 $k_{\text{obs}} = 8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$



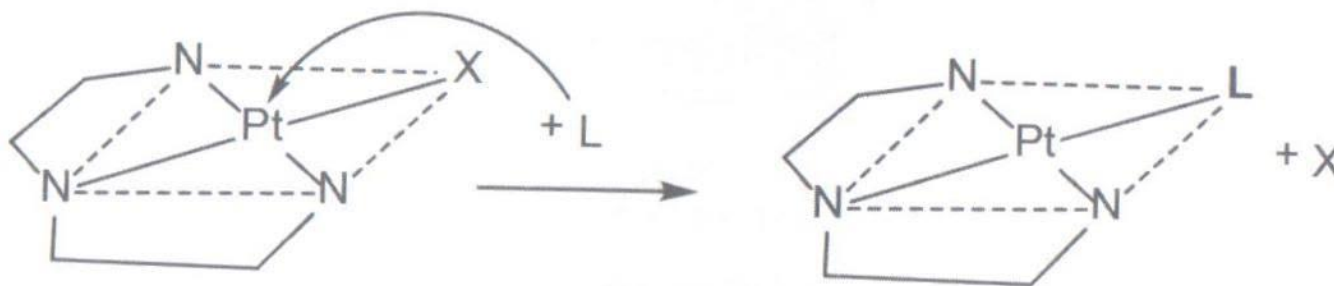
$\text{L} = 2\text{-Metilpy};$
 $k_{\text{obs}} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$



$\text{L} = 2,6\text{-diMetilpy}$
 $k_{\text{obs}} = 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANARES

*predomina o mecanismo associativo, pois não há impedimento estérico no eixo z



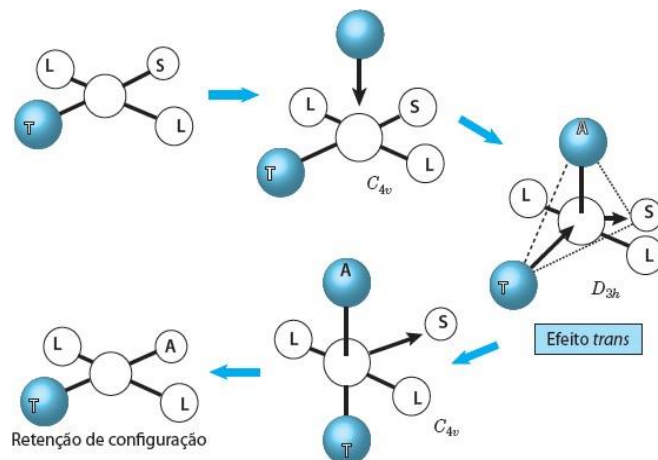
Por conta do efeito quelato, os ligante dietilenotriamina estão mais fortemente ligados ao centro metálico, que será mais inerte em relação à sua substituição. Portanto não há dúvidas de que o ligante X é mais lábil e será substituído.

Tabela 8.5 – Constantes de velocidade e parâmetro de ativação para substituição em complexos planares de platina(II)

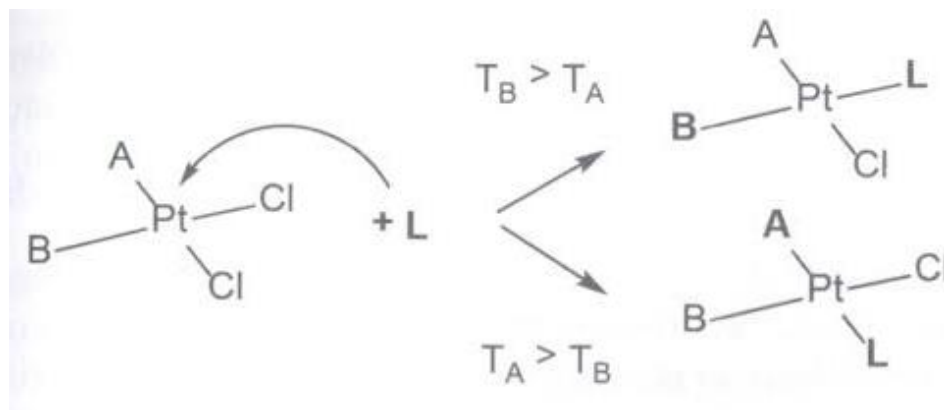
Complexo	Ligante	$k/\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[Pt(dien)Br] ⁺	H ₂ O	$1,4 \times 10^{-4}$	84	-63	-10
	N ₃ ⁻	$6,4 \times 10^{-4}$	65	-71	-8,5
	piridina	$2,8 \times 10^{-3}$	46	-136	-7,7
[Pt(dien)Cl] ⁺	H ₂ O	$2,0 \times 10^{-7}$	83	-75	
	Cl ⁻	$1,4 \times 10^{-3}$	87	-16	
	N ₃ ⁻	$5,0 \times 10^{-3}$	67	-71	
	I ⁻	$1,7 \times 10^{-1}$	46	-104	
	NCS ⁻	$2,7 \times 10^{-1}$	41	-117	
	SC(NH ₂) ₂	$5,8 \times 10^{-1}$	35	-130	

MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANARES

*predomina o mecanismo associativo, pois não há impedimento estérico no eixo z



EFEITO TRANS: efeito de natureza **CINÉTICA**, que promove a labilização de uma espécie química ligada em posição trans. (não confundir com **influência trans**!!!!)



MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANARES

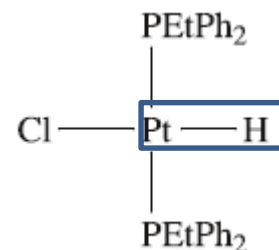
LIGANTES EM TRANS USAM O MESMO ORBITAL DO METAL PARA FAZER LIGAÇÃO QUÍMICA. ENTÃO...

INFLUÊNCIA TRANS:

quando um ligante com interação π forte (ou seja, ligantes π -receptores) faz ligação metal-ligante muito forte e desloca a densidade eletrônica do metal para si, enfraquecendo a ligação deste com o ligante em trans.

EFEITO DE NATUREZA TERMODINÂMICA QUE OCORRE NO ESTADO FUNDAMENTAL DO COMPLEXO

X^-	$[CN]^-$	I^-	Br^-	Cl^-
$\bar{\nu}(Pt-H) / cm^{-1}$	2041	2156	2178	2183



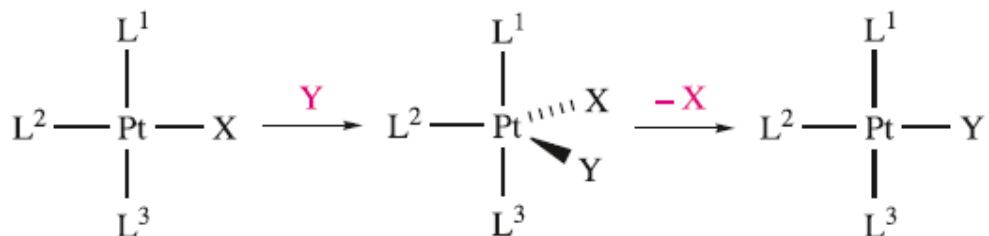
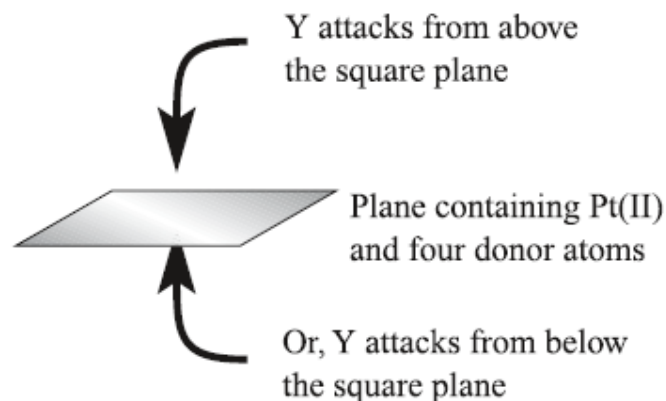
MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANARES

LIGANTES EM TRANS USAM O MESMO ORBITAL DO METAL PARA FAZER LIGAÇÃO QUÍMICA. ENTÃO...

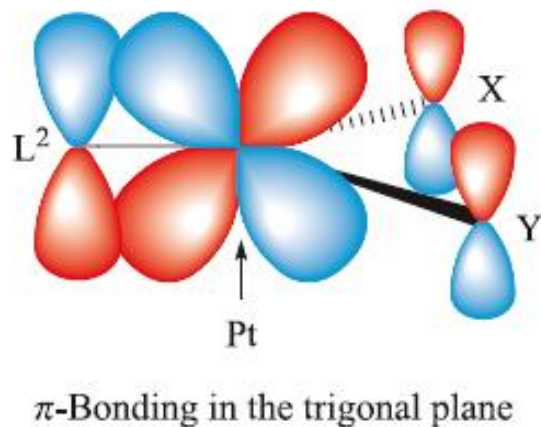
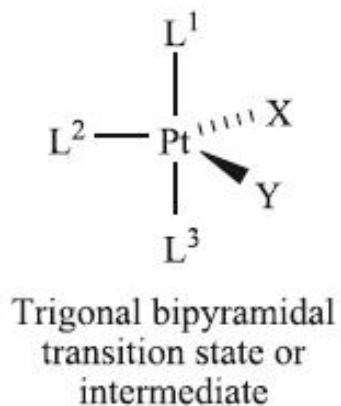
EFEITO TRANS:

Efeito de labilização de um ligante de saída em posição trans a um ligante cuja ligação com o metal é forte. Tem componentes sigma e pi. **A contribuição pi costuma ser mais forte**

EFEITO DE NATUREZA CINÉTICA QUE OCORRE NO **ESTADO DE TRANSIÇÃO** (OU COMPLEXO ATIVADO) NO CURSO DA REAÇÃO



MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANARES



Resultante de compensação ou competição de densidades eletrônicas no orbital do metal pelos ligantes em trans

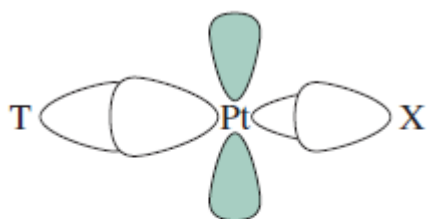
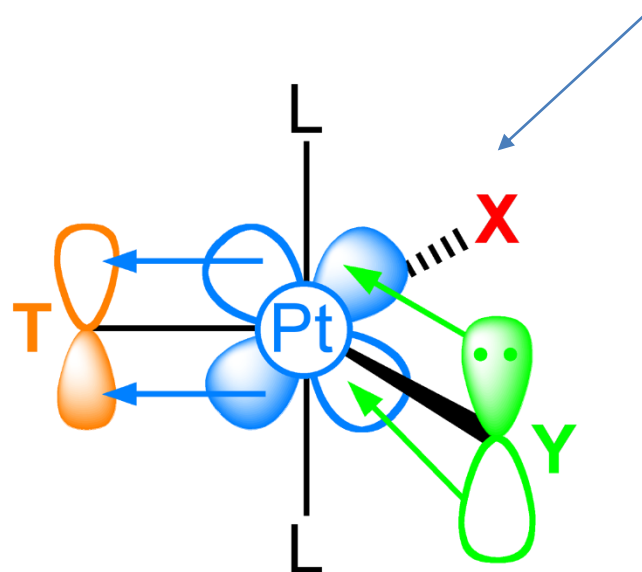


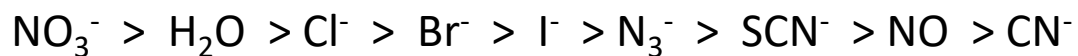
FIGURE 12.15 Sigma-Bonding Effect. A strong σ bond between Pt and T weakens the Pt—X bond.



MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANARES

*predomina o mecanismo associativo, pois não há impedimento estérico no eixo z

- ORDEM EMPÍRICA DE LABILIDADE:

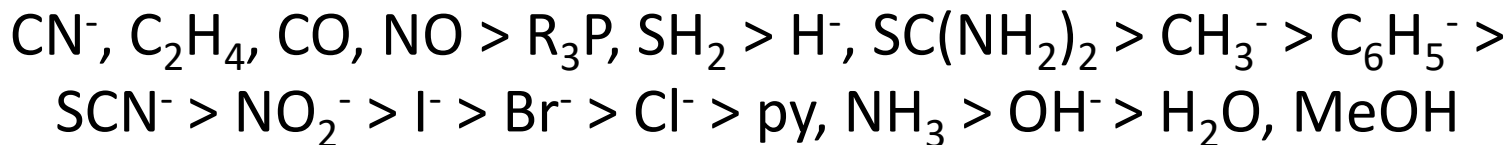


Quanto mais fraco for o caráter nucleofílico do ligante, mais facilmente ele sai da esfera de coordenação do metal



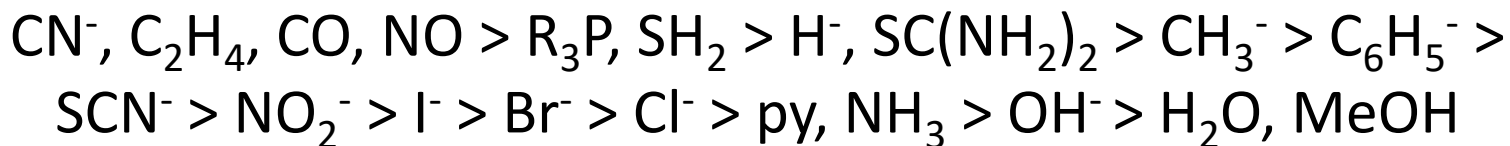
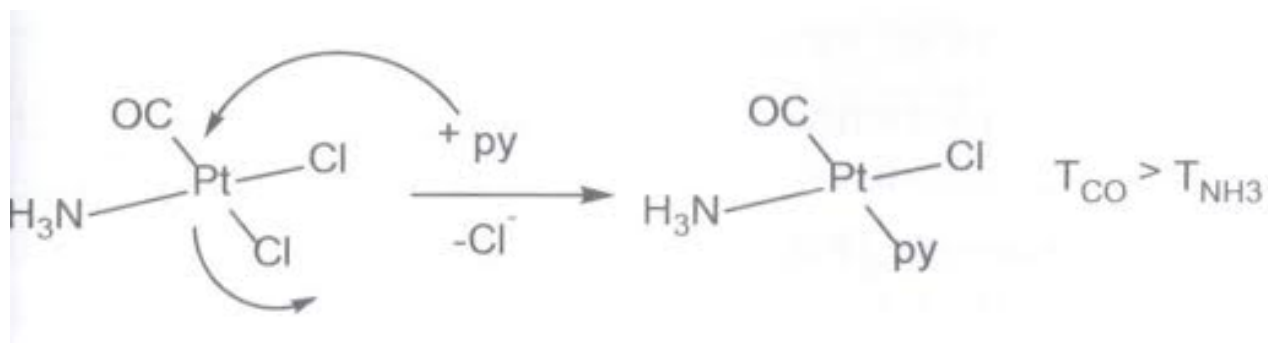
* Raciocínio geral: espécies mais duras tendem a ser mais lábeis do que as espécies que tendem a fazer ligações com mais caráter covalente (ligantes de campo forte...)

- ORDEM EMPÍRICA DE EFEITO TRANS:

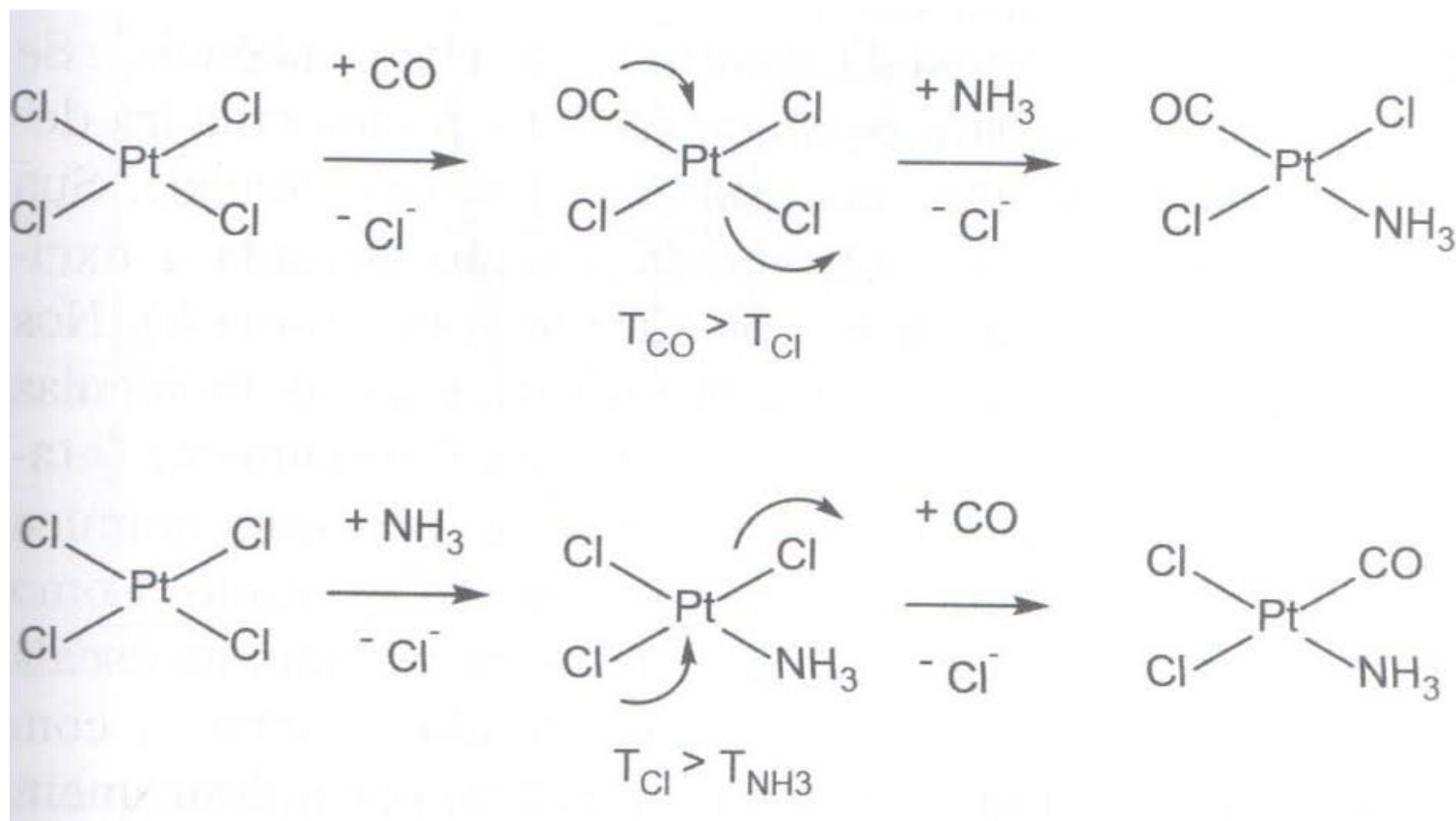


MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANARES

*predomina o mecanismo associativo, pois não há impedimento estérico no eixo z



EFEITO TRANS E INFLUÊNCIA DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES



CN^- , C_2H_4 , CO , NO > R_3P , SH_2 > H^- , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ > CH_3^- > C_6H_5^- > SCN^- > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > py , NH_3 > OH^- > H_2O , MeOH