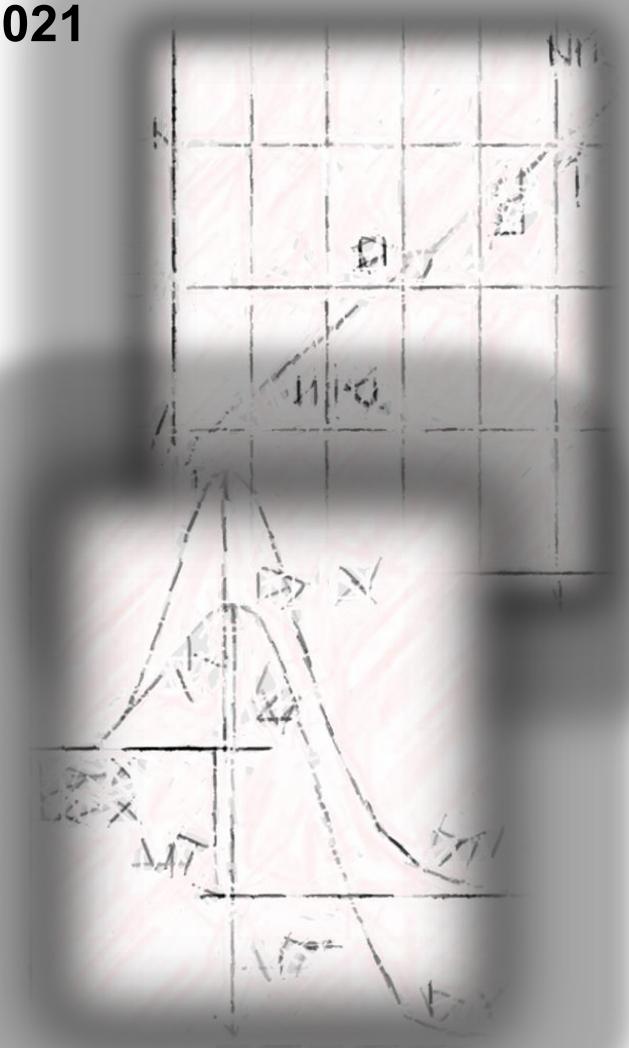
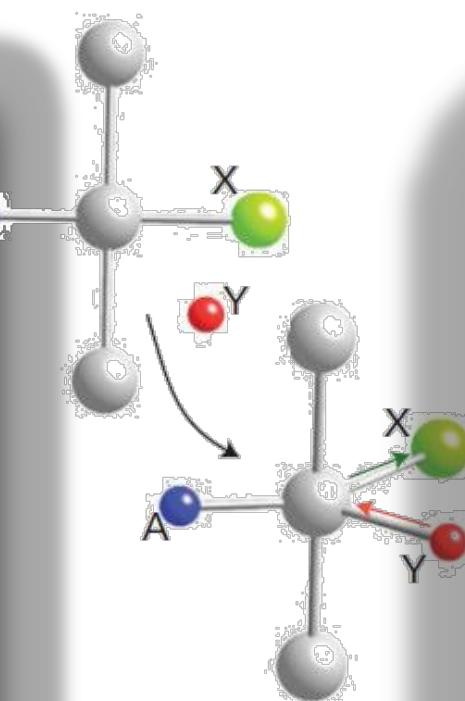
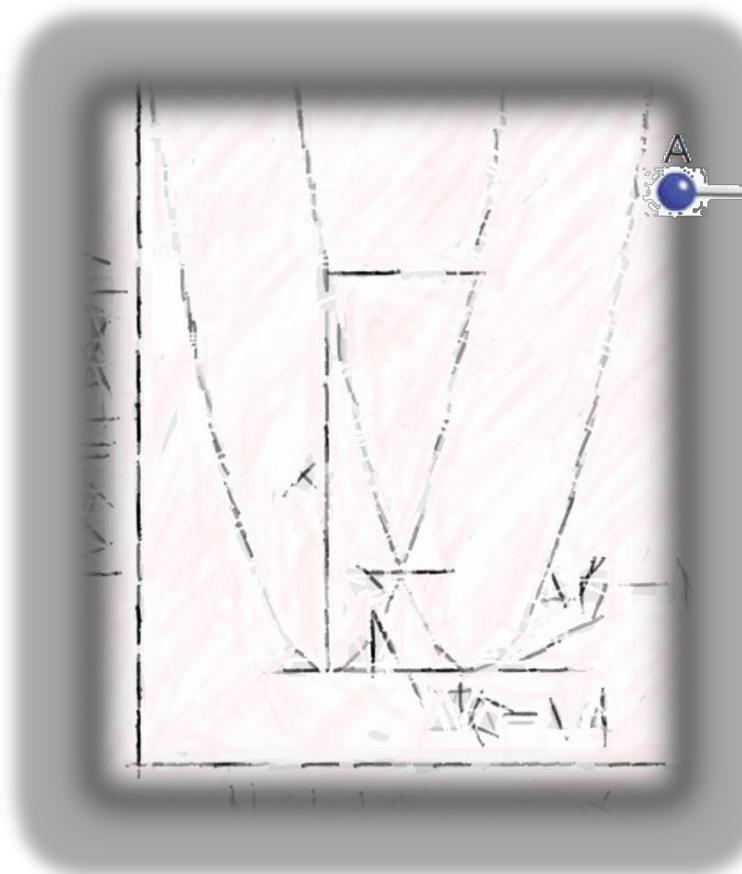
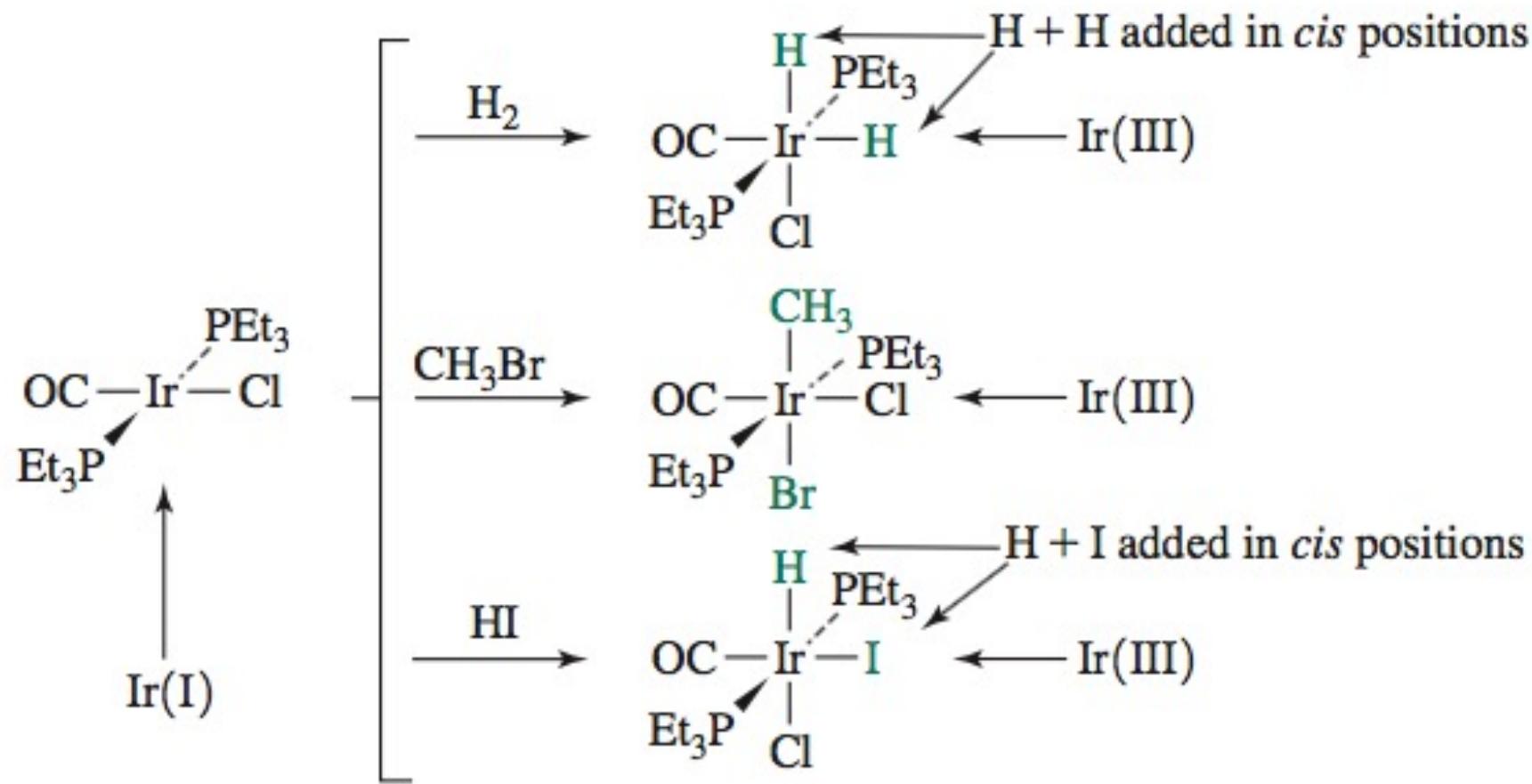
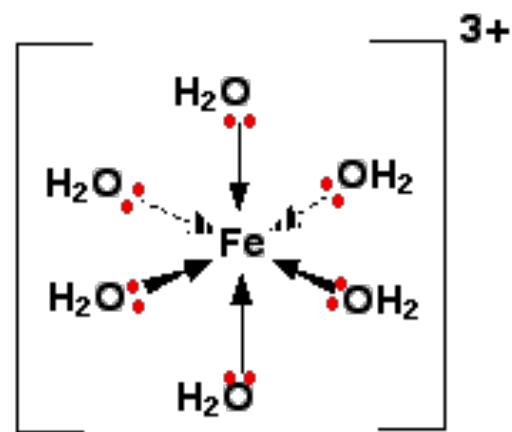


REACTIVIDADE QUIMICA EM COMPLEXOS METALICOS

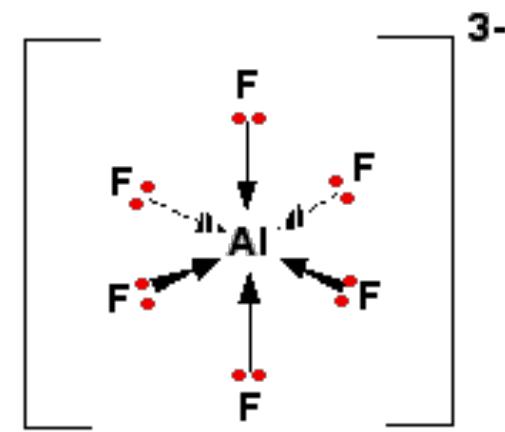
QUIMICA INORGANICA . 2020-2021
Carlos Lodeiro
Gab309A – cle@fct.unl.pt



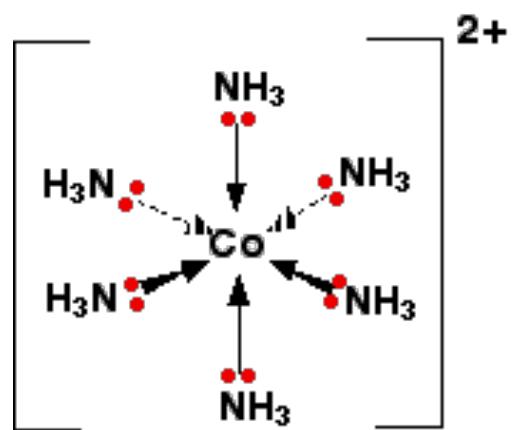




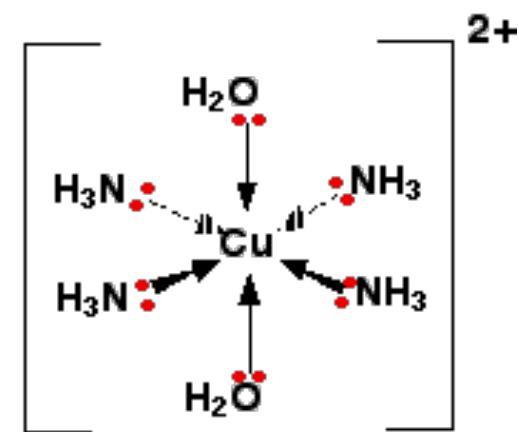
[Fe(H₂O)₆]³⁺



[AlF₆]³⁻



[Co(NH₃)₆]²⁺

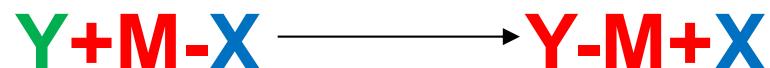


[Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺



Reatividade de Complexos Metálicos: Basicamente Reações de substituição

Uma reação de substituição de um ligando é uma reação em que uma base de Lewis, substitui a outra base de Lewis, num ácido de Lewis.



X Grupo que vai sair (leaving group)

Y Grupo que vai entrar (entering group)



Reações de substituição:

VELOCIDADES E MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO DOS LIGANDOS

As velocidades de reação são tão importantes como as constantes de equilíbrio na química de coordenação.

A grande quantidade de isómeros nos compostos amino de Co(III) e Pt(II) que foram tão importantes no desenvolvimento da química de coordenação, não poderiam ter sido isolados se a substituição de ligandos ou as reações de inter-conversão dos isómeros tivesse sido muito rápida.

O quê é que determina que um complexo sobreviva por períodos longos enquanto outro sofre uma reacção muito rápida?



Labilidade e Inércia

- Os complexos que são instáveis termodinamicamente mas sobrevivem por períodos longos (1 min como mínimo) são chamados **INERTES**.
- Os complexos que atingem o equilíbrio rapidamente são chamados **LÁBEIS**.
- *Estabilidade termodinâmica: estável ou instável.*
- *Estabilidade cinética. Inerte ou lável*

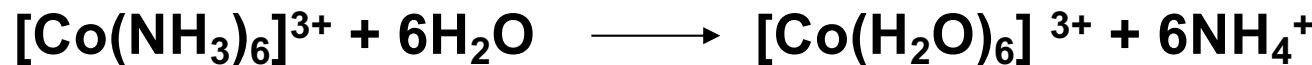


Table 21.1 Representative timescales of chemical and physical processes

Timescale*	Process	Example
10^8 s	Ligand exchange (inert complex)	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ (c. 6 days)
60 s	Ligand exchange (nonlabile complex)	$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ (50 s)
1 ms	Ligand exchange (labile complex)	$[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ (0.4 ms)
1 μ s	Intervalence charge transfer	$(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{N}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}-\text{N}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)$ (0.5 μ s)
1 ns	Ligand exchange (labile complex)	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_5(\text{py})]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ (1 ns)
10 ps	Ligand association	$\text{Cr}(\text{CO})_5 + \text{THF}$ (10 ps)
1 ps	Rotation time in liquid	CH_3CN (1 ps)
1 fs	Molecular vibration	Sn—Cl stretch (300 fs)

* Approximate time at room temperature.

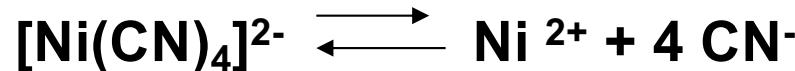
Labilidade e Inércia



$$K_{\text{eq}} = 10^{25}$$

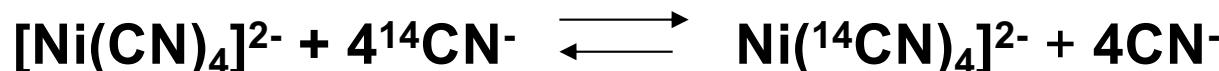
Pode estar durante dias sem alterar-se é portanto

INSTÁVEL mas **INERTE**



$$K_{\text{eq}} = 10^{-22}$$

ESTÁVEL



Reação instantânea

LÁBIL



Reações de substituição: Mecanismos Posíveis

A informação em relação aos mecanismos das reações de substituição procede de estudos de velocidades de reações de substituição de um ligando por outro num dado ião metálico.



Mecanismo de Reação

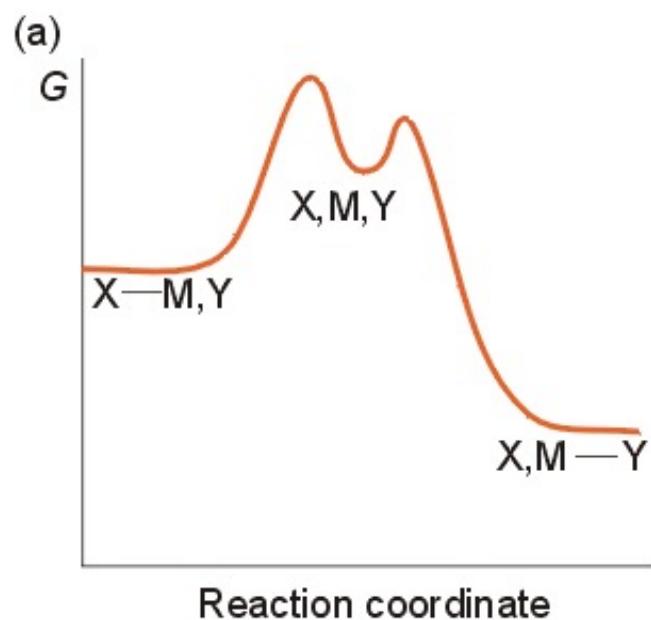
O mecanismo duma reacção é a sequencia duma série de passos elementares, através dos quais ocorre a reacção.

O passo lento é o passo determinante da velocidade.

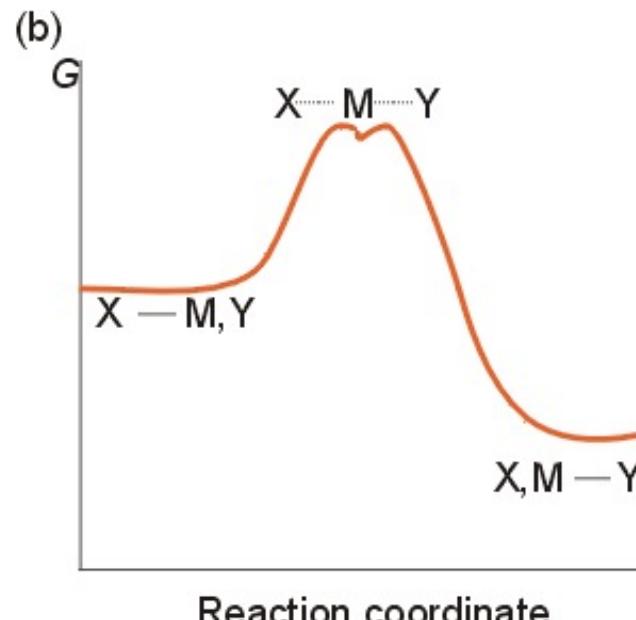
- *Nalguns casos o mecanismo global não pode ser resolvido globalmente e só é possível saber o passo determinante da velocidade.*
- *Estuda-se como varia a velocidade com a variação da concentração dos reagentes.*
- *Esta investigação leva ao conhecimento das Leis de velocidade.*

Classificação dos Mecanismos de Reacção

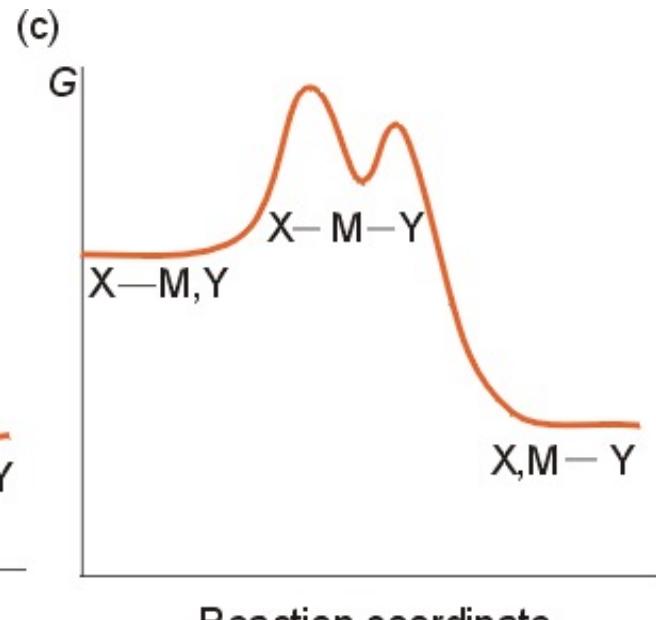
(a) Dissociativo D



(b) Intercambio I



(c) Associativo A.



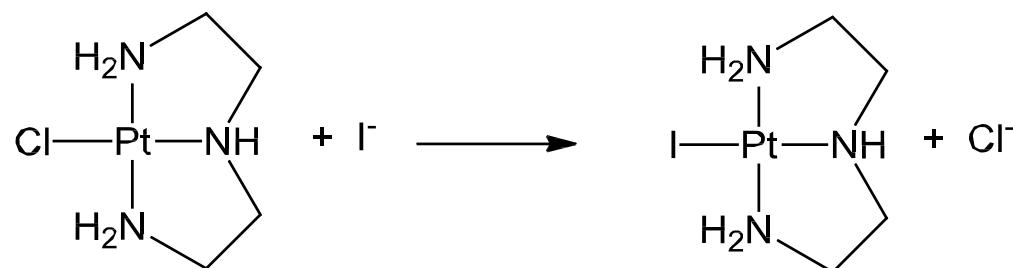
Nos mecanismos D e A existe um verdadeiro composto intermediário não em I.



A etapa determinante de uma reação

A etapa determinante de uma reação de substituição de ligantes pode ser classificada como **associativa (a)** ou **dissociativa (d)** de acordo com a dependência de sua velocidade em função da concentração do grupo que está entrando na esfera de coordenação.

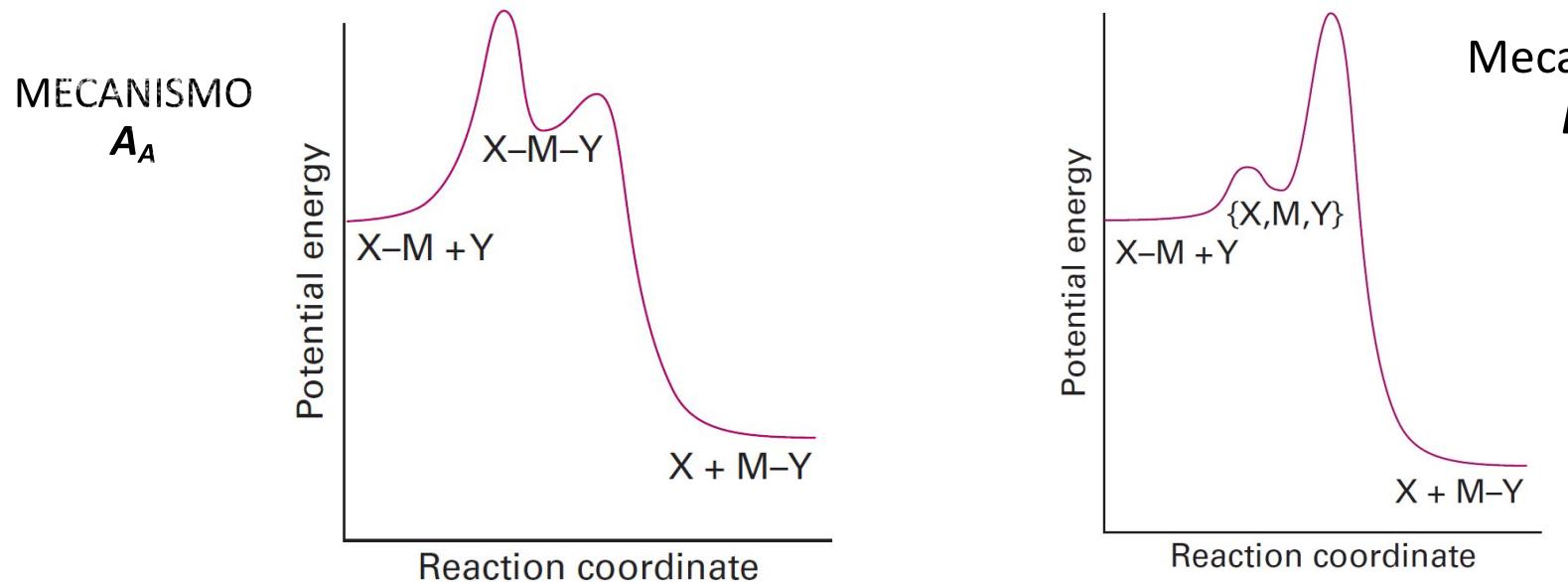
- Associativa (a):** a velocidade de reação é extremamente dependente do grupo que está **entrando (nucleófilo Y)** na esfera de coordenação.
- Exemplo: metais de configuração d^8 (Pt^{II} , Pd^{II} e Au^{III}).



A troca do nucleófilo I⁻ por Br⁻ aumenta a velocidade da reação em 10X, comprovando o papel fundamental da natureza do nucleófilo.



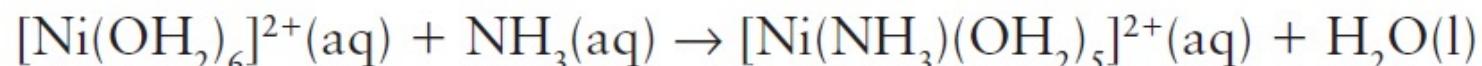
Desta forma, com a entrada do novo ligante é a etapa determinante da reação em questão temos uma reação de mecanismo Associativo que é associativamente **ativado A_a** . Neste caso, o intermediário não é detectado.



Caso tenhamos uma reação em que a **associação do nucleófilo (Y) ao intermediário (ML_n)** é a etapa determinante, temos uma reação de mecanismo **Dissociativo** que é associativamente ativado **D_a** . Neste caso, o intermediário é detectado.



- **Dissociativa (b):** a velocidade de reação é pouco dependente do grupo **Y** que está **entrando (nucleófilo)** na esfera de coordenação, porém é **extremamente depende do grupo abandonador (X)**.
- Exemplo: metais de transição com geometria octaédrica.



Desta forma, uma reação é considerada ***D_d*** (dissociativa com etapa determinante dissociativamente ativada) se as velocidades não dependerem da entrada de **Y** (nucleófilo).

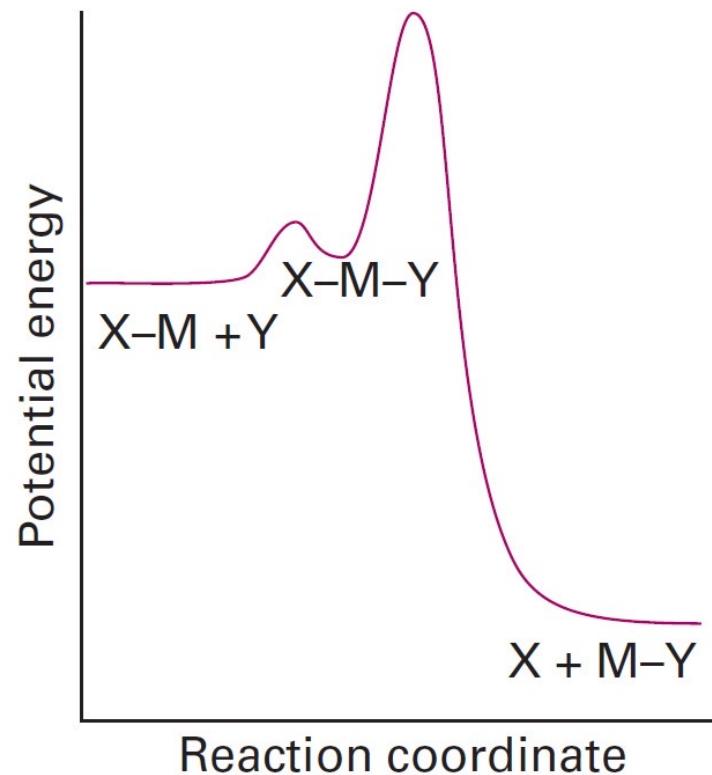
Exemplo: Caso a amônia seja substituída por piridina as velocidades na reação acima não afetadas.

Como a dependência de **Y** (nucleófilo) é pequena em processos dissociativamente ativados, a etapa determinante é a liberação do grupo abandonador (**X**).

Em termos de coordenadas de reação temos:

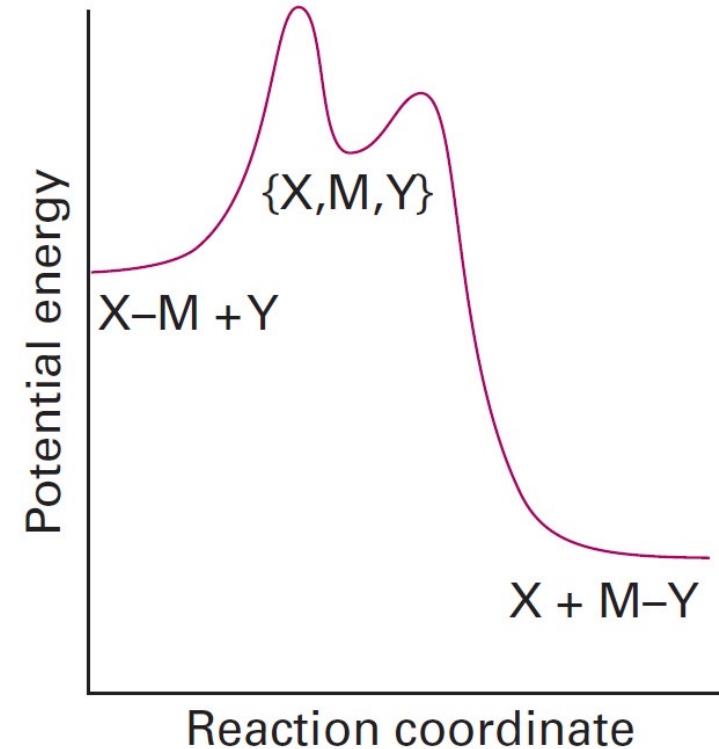
MECANISMO

A_D



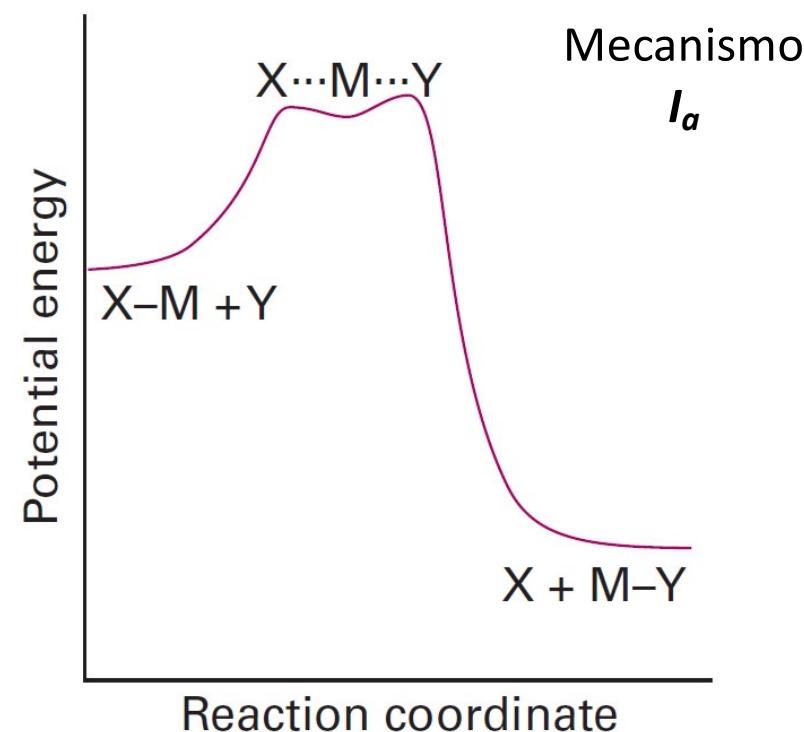
Mecanismo

D_d

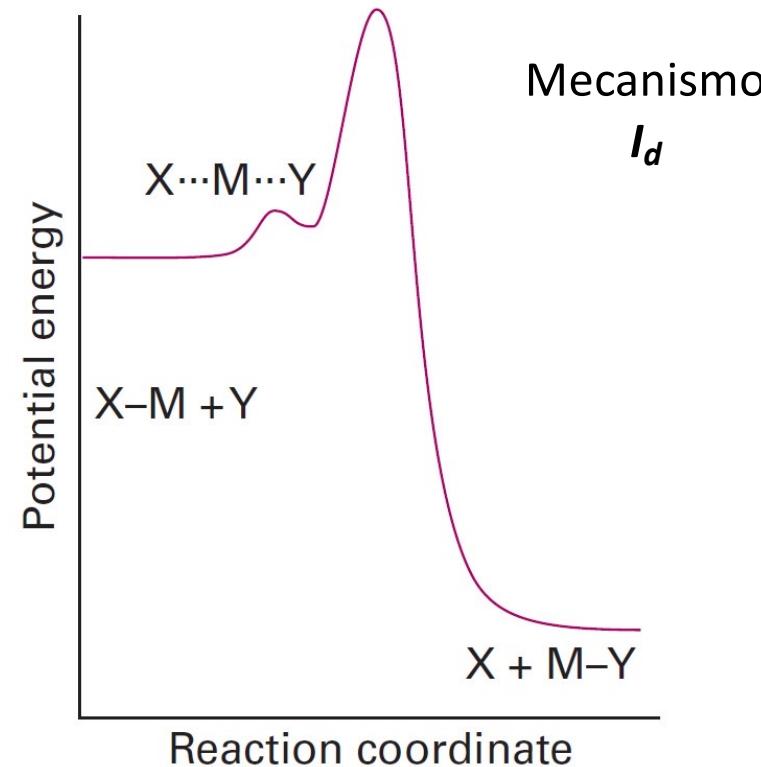


Para mecanismos de intertroca (**I**) é possível termos uma etapa determinante de reação associativa (**a**) ou dissociativamente ativada (**d**).

Quando temos um mecanismo I_a a etapa lenta é justamente a formação da ligação $M\cdots Y$ (onde **Y** é o nucleófilo) e, para o caso de I_d a etapa lenta é quebra da ligação $M\cdots X$ (onde **X** é o grupo de saída).



Mecanismo
 I_a



Mecanismo
 I_d

RESUMINDO TEMOS:

Mechanism:	<i>A</i>	
Activation:	<i>a</i>	<i>d</i>
Rate-determining step	Y attaching to ML_nX	Loss of X from YML_nX
Detect intermediate?	no	ML_nXY detectable
Mechanism:	<i>D</i>	
Activation:	<i>a</i>	<i>d</i>
Rate-determining step	Y attaching to ML_n	Loss of X from ML_nX
Detect intermediate?	ML_n detectable	no

Mechanism:	<i>I</i>	
Activation:	<i>a</i>	<i>d</i>
Rate-determining step	Y attaching to ML_nX	Loss of X from YML_nX
Detect intermediate?	no	no

A_d e *D_a*

Únicos onde o intermedio pode ser isolado

Exemplos de reações que ocorrem através de diferentes mecanismos

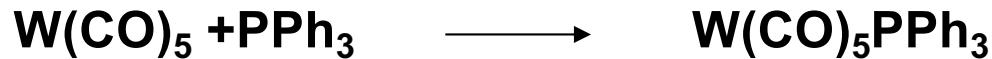
Mecanismo dissociativo D, o *intermediário apresenta um número de coordenação inferior numa unidade.*



18e

O intermediário pode ser isolado

Segue a entrada rápida do ligando fosfina



Exemplos de reacções que ocorrem através de diferentes mecanismos

Mecanismo Associativo A *o intermediário apresenta um número de coordenação superior numa unidade.*



• *Na continuação sai um ligando CN⁻.*



• *A radioactividade do Carbono-14 permite o seguimento da reacção. O intermediário [Ni(CN)₄(¹⁴CN)]³⁻ foi detectado e isolado.*



Exemplos de reações que ocorrem através de diferentes mecanismos

Mecanismo de Intercambio I

Ocorre num só passo



Os grupo X e Y intercambiam num único passo formando-se um complexo activado, não um verdadeiro intermediário.

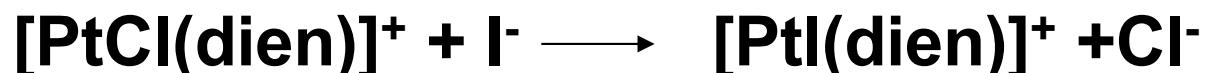
Ocorre com frequência em compostos hexacoordenados.



Reacções de substituição em: Complexos quadrangulares planares (QP)

A determinação do mecanismo de substituição nos complexos quadrangulares planares é com frequência complicado, devido a ocorrência de **mecanismos alternativos**.

Exemplo:



Esta reacção pode ser *primeira ordem no complexo*, e *independente da concentração de I⁻*, a velocidade seria então igual a

$$V = K_1 [\text{PtCl}(\text{dien})^+]$$



Reacções de substituição em complexos quadrangulares planares

Se a velocidade é *primeira ordem no complexo, primeira ordem no substituinte, o grupo que vai entrar (Y), e de ordem global 2*, teremos

$$V = K_2 [PtCl(dien)^+] [I^-]$$

Se ambas reacções ocorrem a velocidades comparáveis teremos então :

$$V = (K_1 + K_2 [I^-]) [PtCl(dien)^+]$$



Reacções de substituição em complexos quadrangulares planares

Se ambas reacções ocorrem a velocidades comparáveis teremos então :

$$V = (K_1 + K_2 [I^-]) [PtCl(dien)^+]$$

Evidencia experimental para este tipo de Lei de Velocidade vem do estudo da substituição em presença dum excesso de iões I^- quando a lei de velocidade se torna pseudo primeira ordem,

$$V = K_{obs} [PtCl(dien)^+]$$

$$K_{obs} = K_1 + K_2 [I^-]$$

Uma representação da K_{obs} versus $[I^-]$ origina uma recta com K_2 de declive e K_1 de ordenada na origem



Reações de substituição em: complexos quadrangulares planares

- Que Fatores controlam a reatividade dos complexos quadrangulares planares? :
- Natureza de Y grupo que vai entrar (*entering group*)
- Natureza dos ligandos **espectadores** presentes no complexo mas que não são substituídos durante a reacção. Ligandos na posição -*cis* (C) e -*trans* (T) nos complexos quadrangulares planares.
- Natureza de X grupo que vai sair (*leaving group*)
- Natureza do centro de reação (*metal nos complexos de coordenação* .



Reacções de substituição em complexos quadrangulares planares

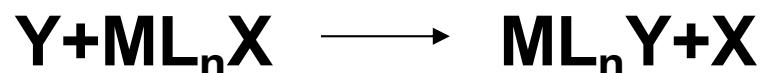
- Natureza de Y (ligando entrante)
- As constantes de velocidade variam muito com a natureza do Y (grupo que vai entrar) (variação na ordem de 10^4).
- No entanto as constantes de velocidade variam muito pouco com a natureza do grupo substituído (X).
- Tudo isto leva a um mecanismo de substituição **associativo** , no qual o complexo activado tem um número de coordenação superior ao complexo inicial.



Reações de substituição em complexos quadrangulares planares

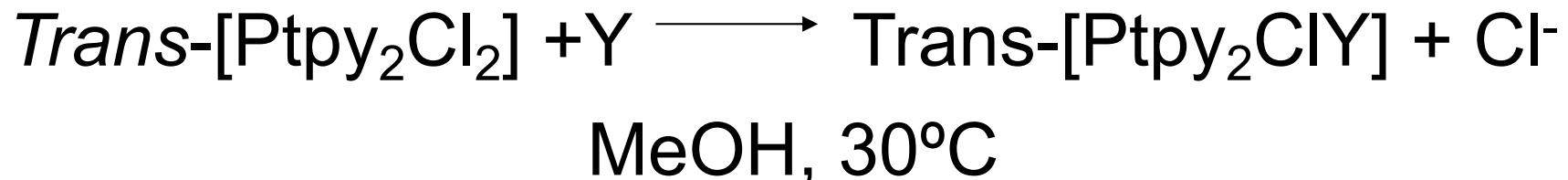
Nucleofilicidade, velocidade de ataque a um complexo por uma dada base de Lewis em relação à velocidade de uma base utilizada como referência.

- Trata-se de um conceito cinético em contraposição com o conceito de basicidade termodinâmico.
- A partir de agora referimo-nos a Substituição **Nucleofílica**.



Reacções de substituição em complexos quadrangulares planares

- Considerando a reacção



Define-se o parâmetro nucleofilia n_{Pt}

$$n_{\text{Pt}} = \log \left[K_2(\text{Y}) / K_2^\circ \right]$$

Onde $K_2(\text{Y})$ é a constante de velocidade de 2^a ordem, da reacção e K_2° é a constante de velocidade para a mesma reacção más considerando o nucleófilo MeOH



25.18

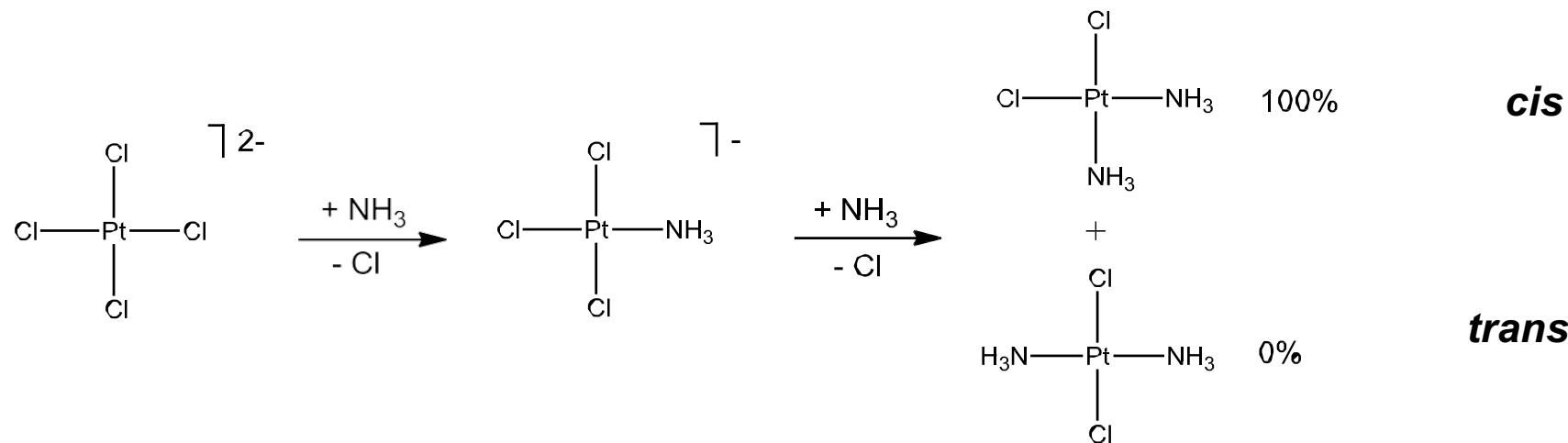
Ligand n_{Pt}	Cl^- 3.04	NH_3 3.07	py 3.19	Br^- 4.18	I^- 5.46	$[\text{CN}]^-$ 7.14	PPh_3 8.93
---------------------------	-----------------------	-----------------------	------------	-----------------------	----------------------	-------------------------	------------------------

[‡] For further data, see: R.G. Pearson, H. Sobel and J. Songstad (1968) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 319.

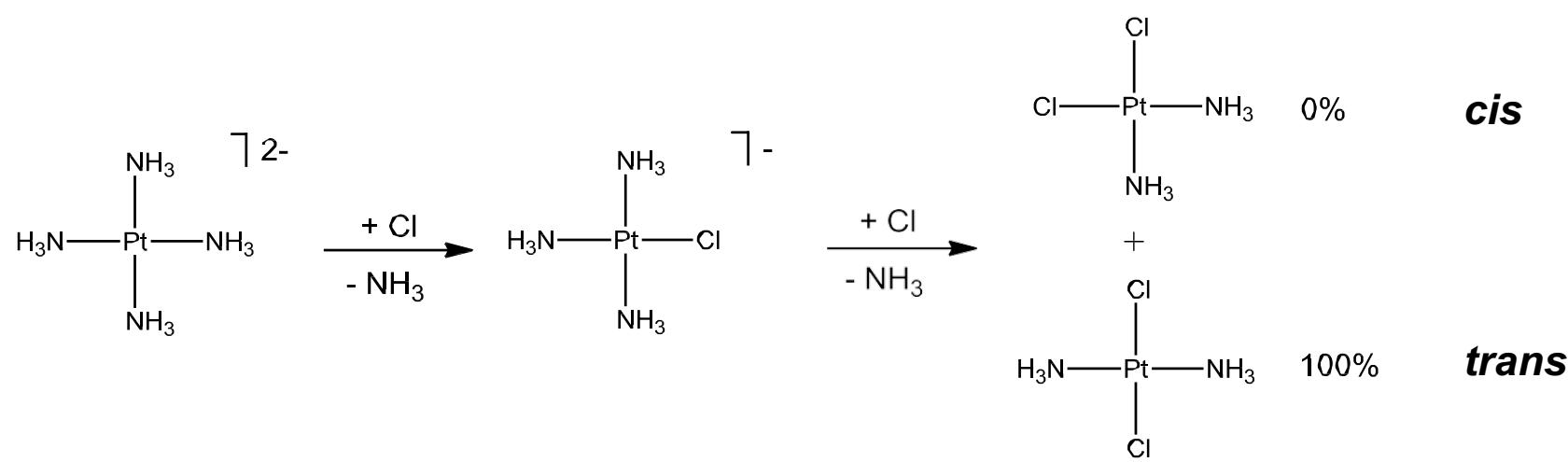
Table 25.2 Substitution in square planar complexes: n_{Pt} values.



Caso 1: Considere o complexo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ e as reações sucessivas de substituição de ligantes cloro por ligantes amino:

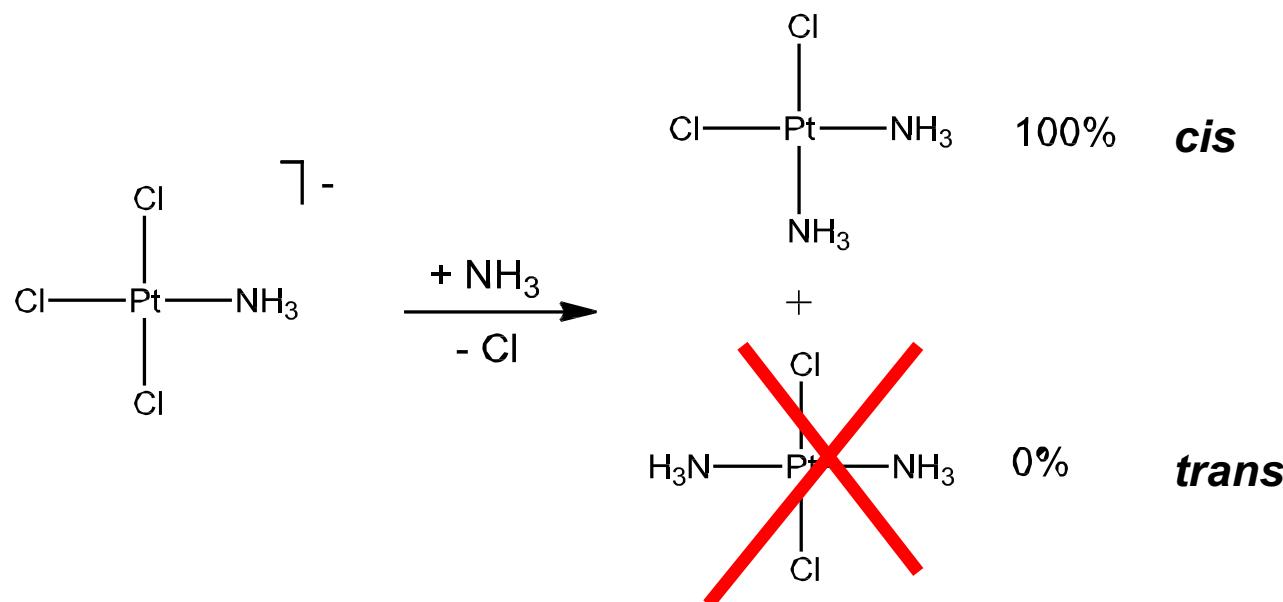


Caso 2: Considere o complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e as reações sucessivas de substituição de ligantes amino por ligantes cloro:



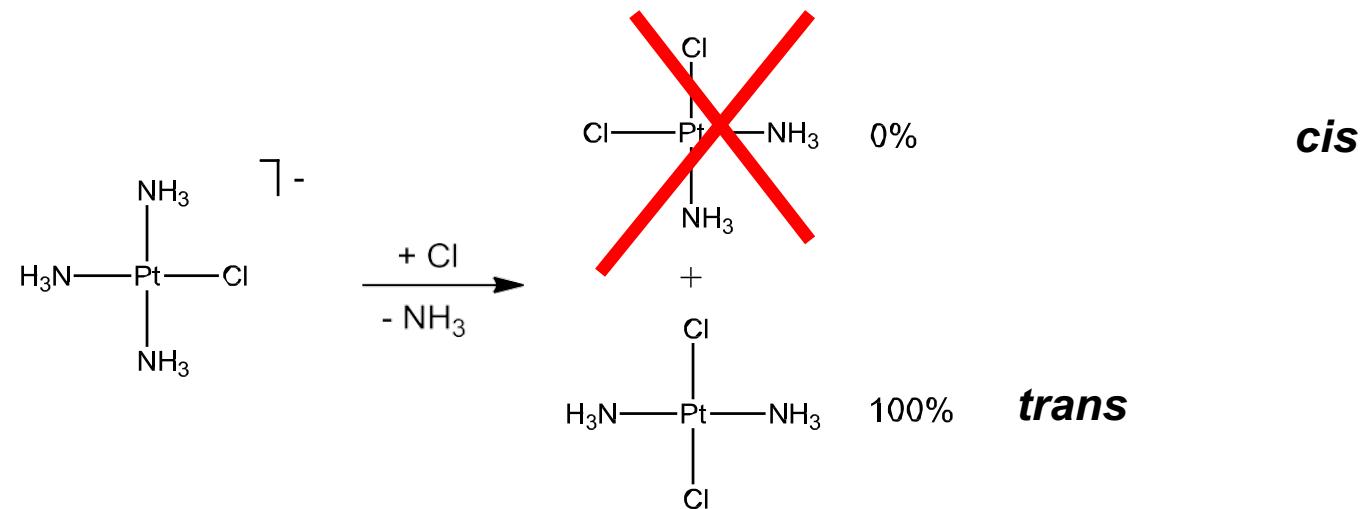
Nos exemplos anteriores é possível notar que os ligantes cloro possuem um maior efeito *trans*-dirigente que os ligantes amino.

No caso 1, o segundo ligante NH_3 não consegue entrar na posição *trans* ao grupo amino já existente, pois este tem um menor poder *trans*-direcionador que o ligante cloro.

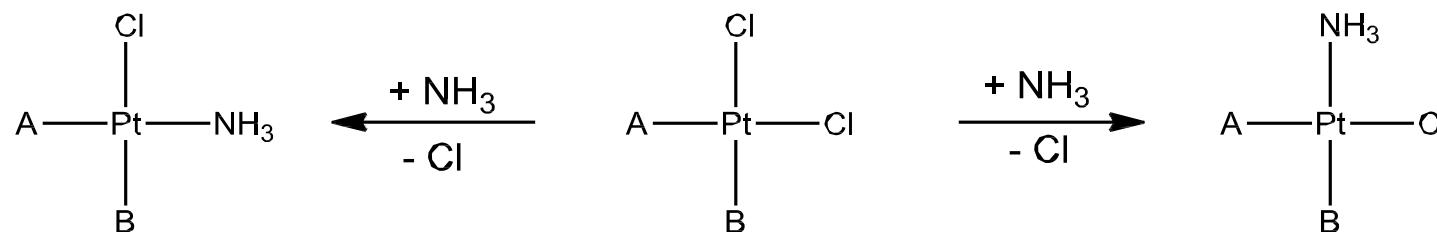


Cis –platino ou Cloreto de Peyrone

No caso 2, o segundo ligante cloro irá entrar na esfera de coordenação em posição *trans* ao grupo cloro já existente, pois este tem um maior poder *trans*-direcionador que o ligante amino.



Desta forma, em linhas gerais temos:

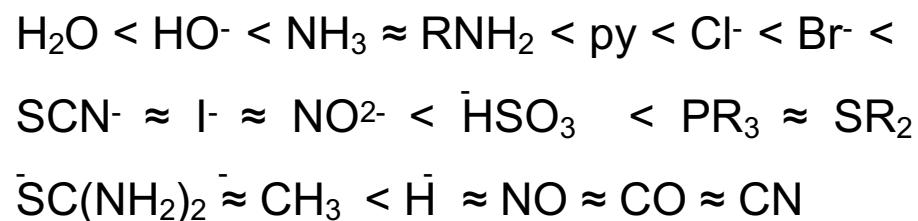


Se o efeito *trans* de **A** > **B**

Se o efeito *trans* de **A** < **B**

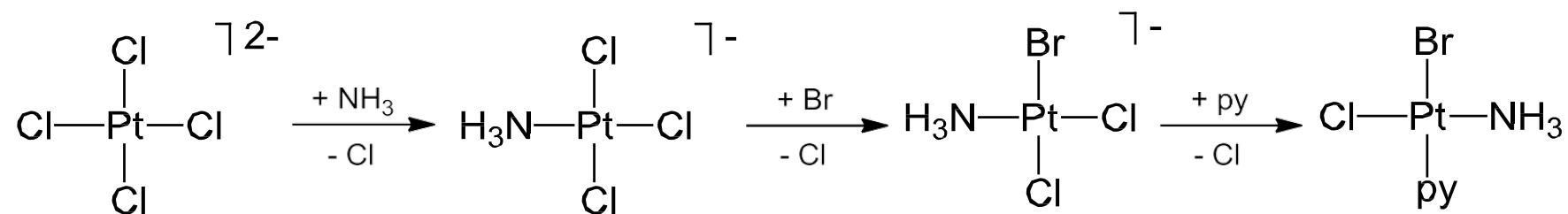
Através de inúmeros experimentos de substituição de ligantes em complexos quadrangulares-planos, foi possível traçar o seguinte perfil do comportamentos destes frente ao **efeito trans** (ordem crescente).

**Fraco
Efeito Trans**



**Forte
Efeito Trans**

Exemplo: Como preparar o composto *cis*-[PtBrCl(NH₃)py] partindo do [PtCl₄]²⁻:



25.3

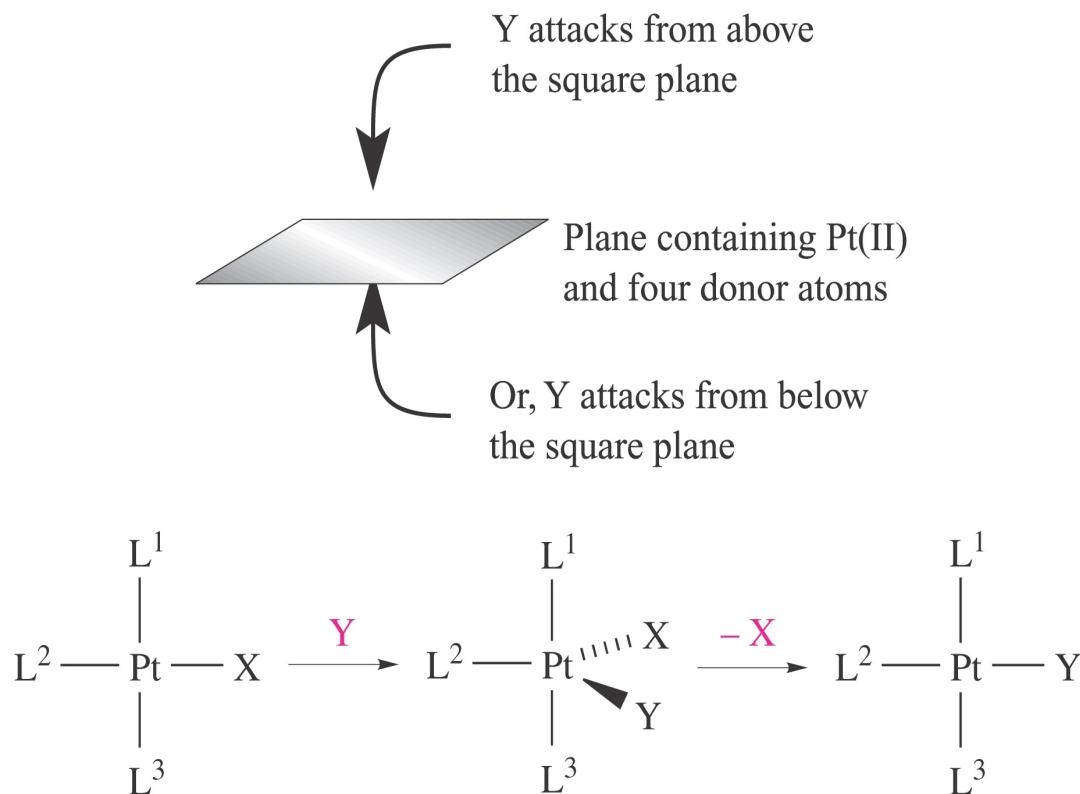


Fig. 25.3 Initial attack by the entering group at a square planar $\text{Pt}(\text{II})$ centre is from above or below the plane. Nucleophile Y then coordinates to give a trigonal bipyramidal species which loses X with retention of stereochemistry.



Reacções de substituição em complexos quadrangulares planares

Natureza do ligando –*trans* Efeito –*trans*

Quando T é um σ -doador:



Quando T é um π -aceitador:



*Esta ordenação coincide com a ordem de aumento de sobreposição das orbitais do ligando com as orbitais σ ou π das orbitais 5d da Pt, a maior sobreposição maior efeito -*trans**



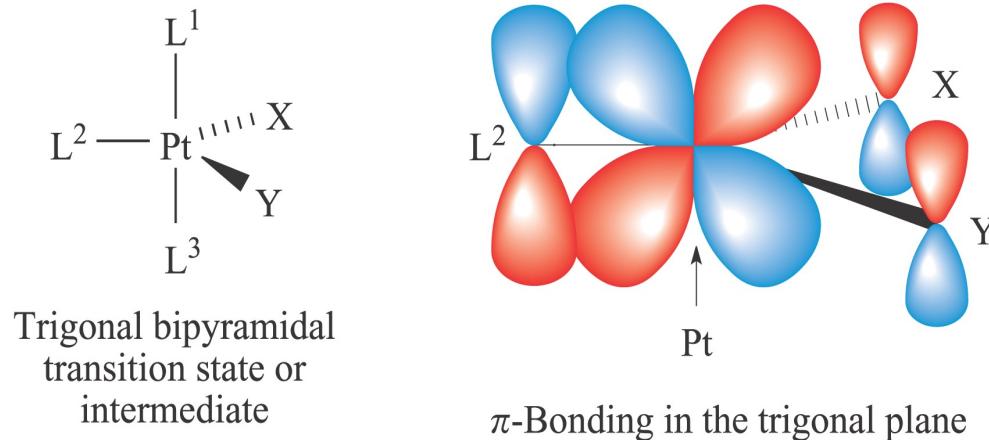


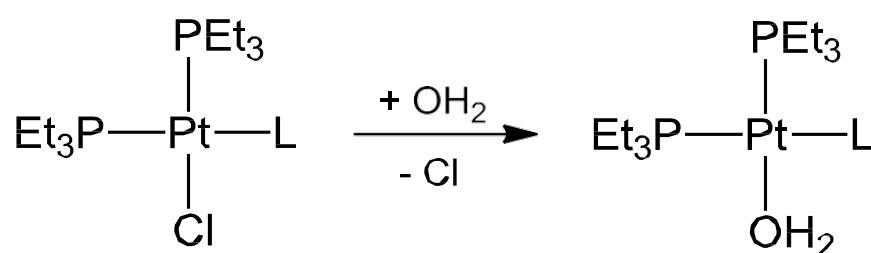
Fig. 25.4 In the trigonal plane of the 5-coordinate transition state or intermediate (see *Figure 25.3*), a π -bonding interaction can occur between a metal d orbital (e.g. d_{xy}) and suitable orbitals (e.g. p atomic orbitals, or molecular orbitals of π -symmetry) of ligand L² (the ligand *trans* to the leaving group), X (the leaving group) and Y (the entering group). Note that ligands may not necessarily contribute to the π -bonding scheme, e.g. NH₃.



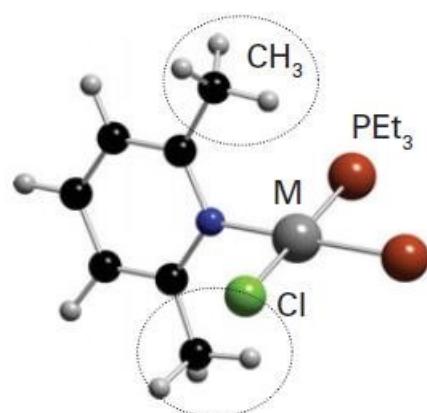
O Efeitos Estéricos

Complexos estericamente impedidos normalmente impedem mecanismos associativos (**A**) e favorecem mecanismos dissociativos (**D**).

Exemplo: Reação de aquação do complexo *cis*-[PtCl(PEt₃)₂L]:



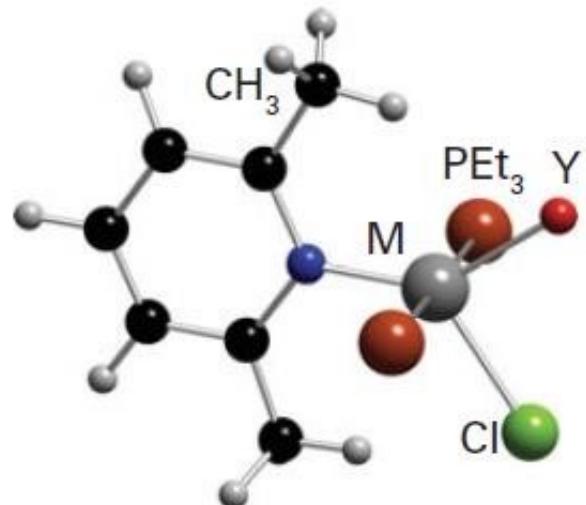
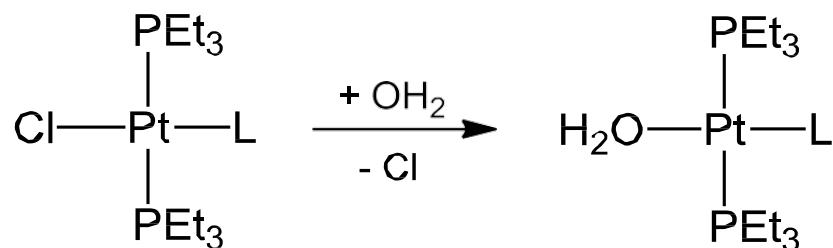
Ligante (L)	k (s ⁻¹)
piridina	8×10^{-2}
2-metilpiridina	2×10^{-4}
2,6-dimetilpiridina	1×10^{-6}



A medida que grupos metil são adicionados no ligante L, estes impedem o ataque do ligante aquo sobre o centro de platina(II).



Caso o complexo de partida seja o *trans*-[PtCl(PEt₃)₂L], o efeito de impedimento estérico é bem menos pronunciado.

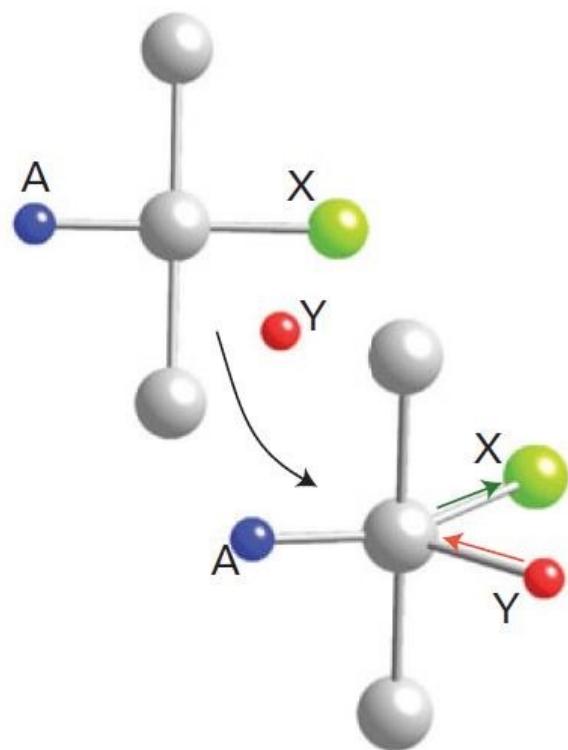


O estado de transição proposto para a reação de aquação acima ilustra o papel menos proeminente do impedimento estérico promovido pelos grupos metilo uma vez que os grupos trietilfosfina (PEt₃) estão *trans* orientados.



A esteroquímica

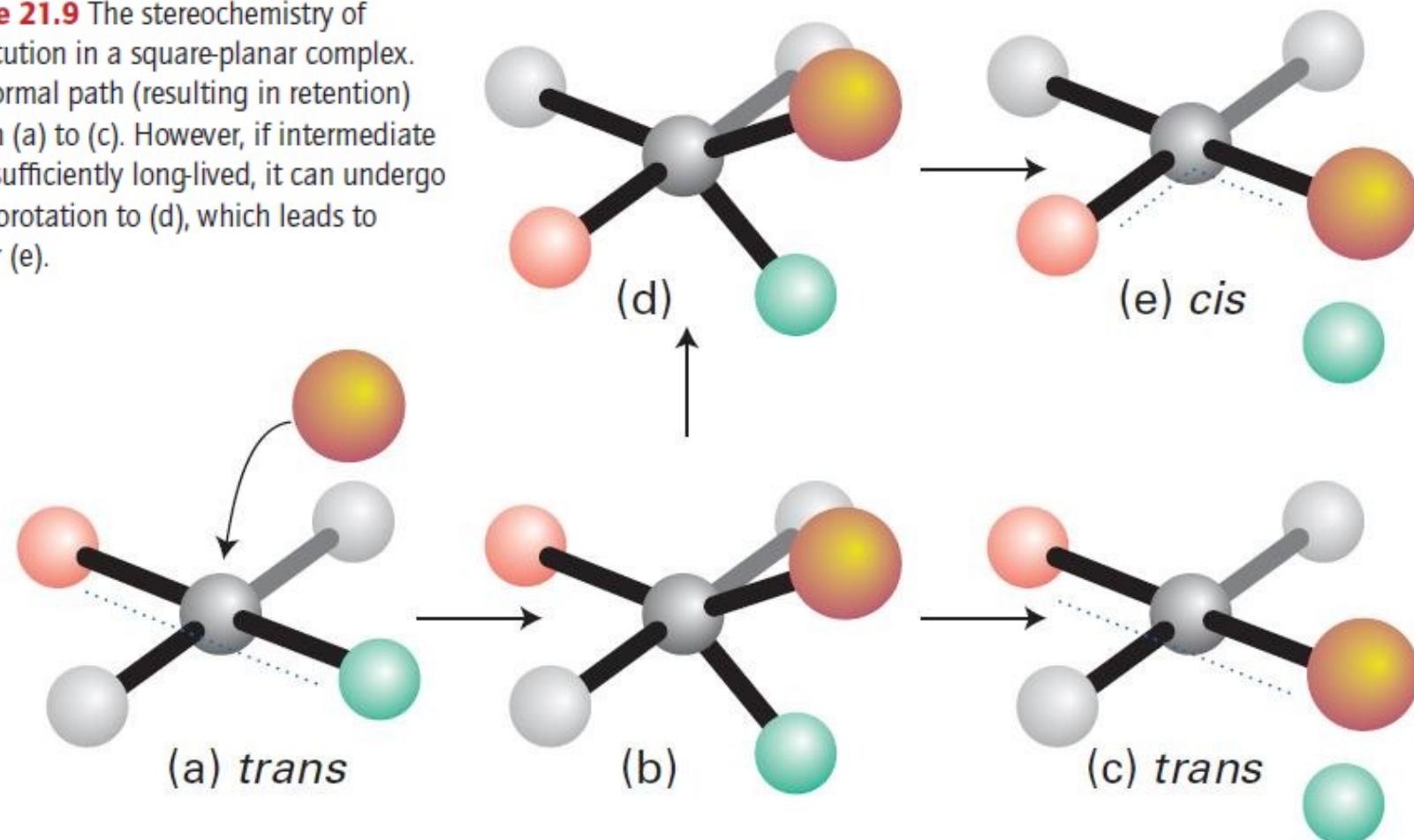
Como já visto anteriormente, reações de substituição de ligantes em complexos quadrangulares-planos tendem a **preservar sua esteroquímica original**, ou seja, um complexo *cis* reage dando origem a um produto também de configuração *cis*. Este fato sugere um estado de transição com geometria de **bipirâmide trigonal**.



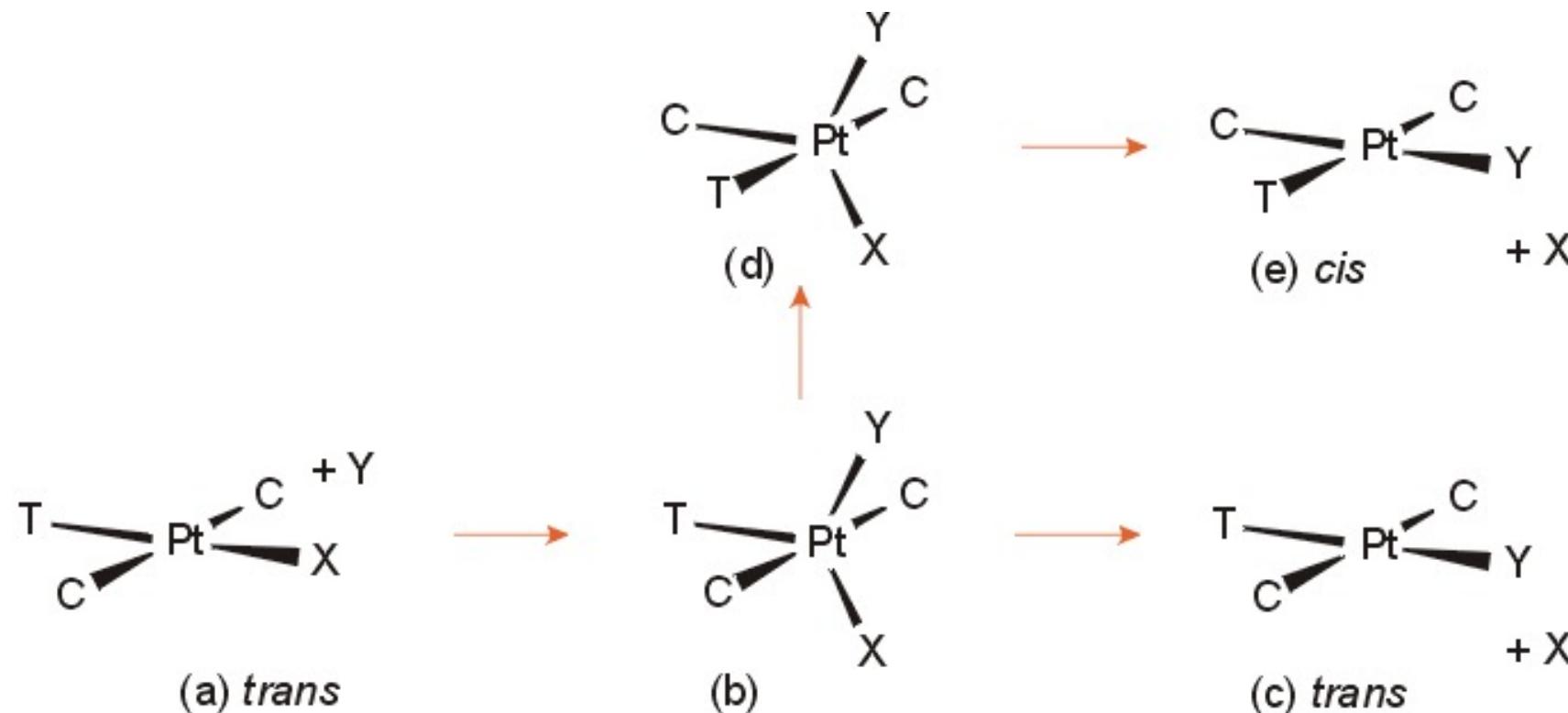
Entretanto, caso o intermediário, por alguma razão, tenha uma **meia vida suficientemente longa**, este pode sofrer uma pseudo-rotação e assim acarretar uma **inversão de configuração** $cis \rightarrow trans$ ou $trans \rightarrow cis$



Figure 21.9 The stereochemistry of substitution in a square-planar complex. The normal path (resulting in retention) is from (a) to (c). However, if intermediate (b) is sufficiently long-lived, it can undergo pseudorotation to (d), which leads to isomer (e).



Estereoquímica de substituição em complexos quadrangulares planares



A substituição em complexos quadrangulares planares preserva a geometria original, isto é um complexo –*trans* da um –*trans* e um –*cis* da um –*cis*.

O caminho normal é de (a) a (c) no entanto se o intermediário (b) tem uma meia-vida suficientemente grande pode experimentar uma pseudo rotação to (d) que conduz ao isómero (e), neste último caso a geometria não é preservada.



Como caracterizar o Cis e Trans

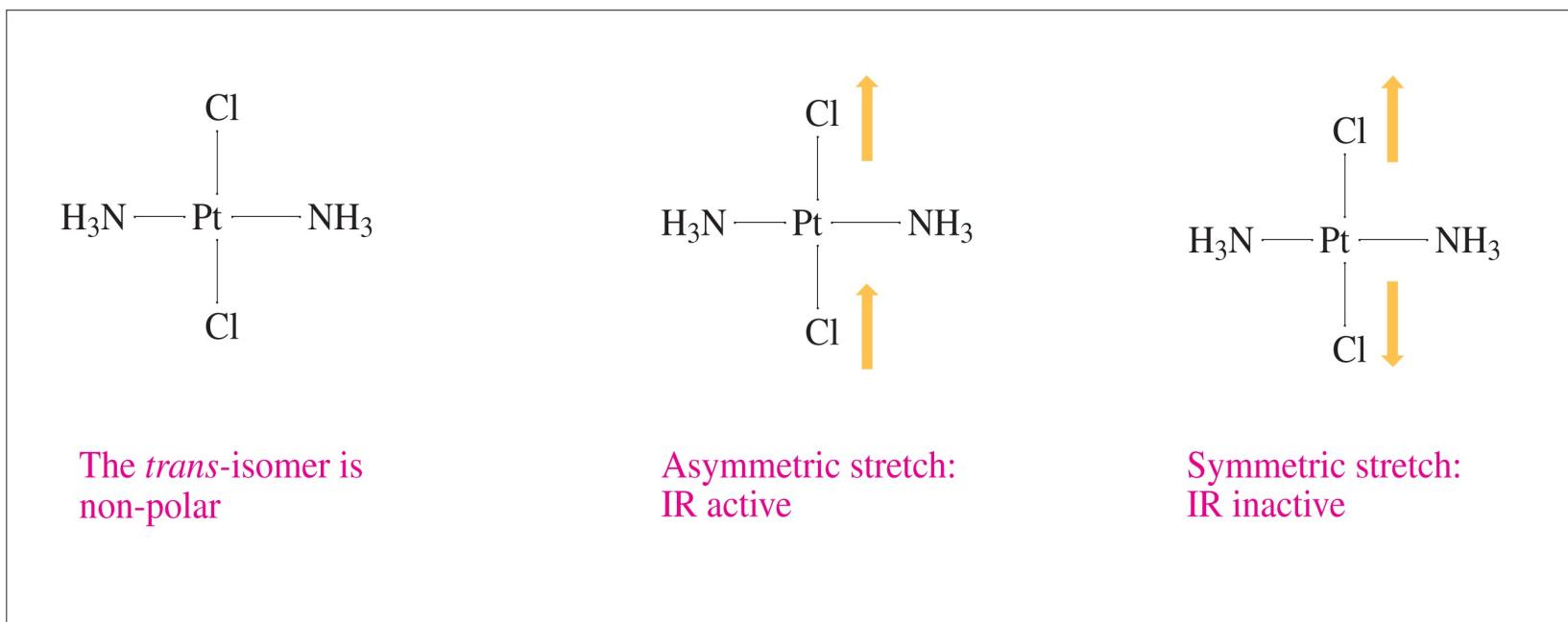


Fig. 19.11a The *trans*- and *cis*-isomers of the square planar complex $\text{[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2\text{]}$ can be distinguished by IR spectroscopy. The selection rule for an IR active vibration is that it must lead to a *change in molecular dipole moment* (see [Section 3.7](#)).



19.14

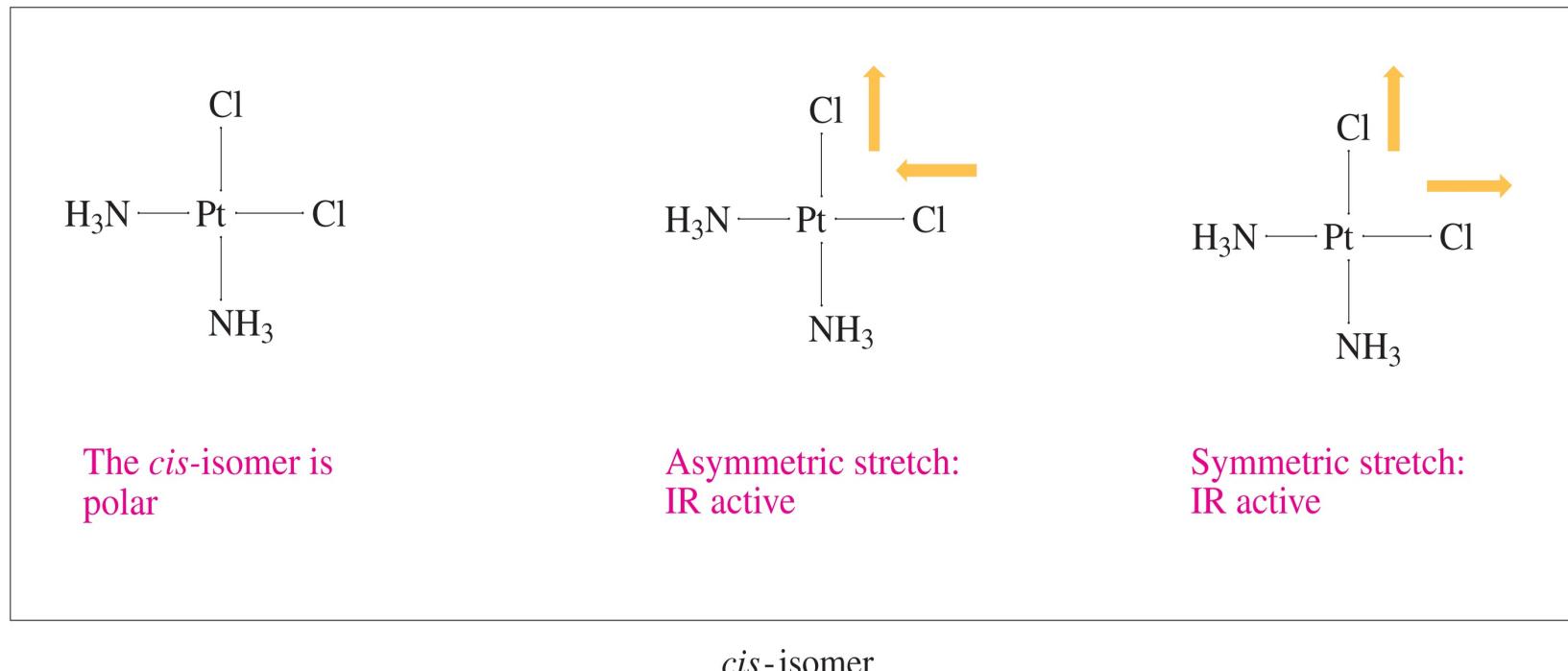
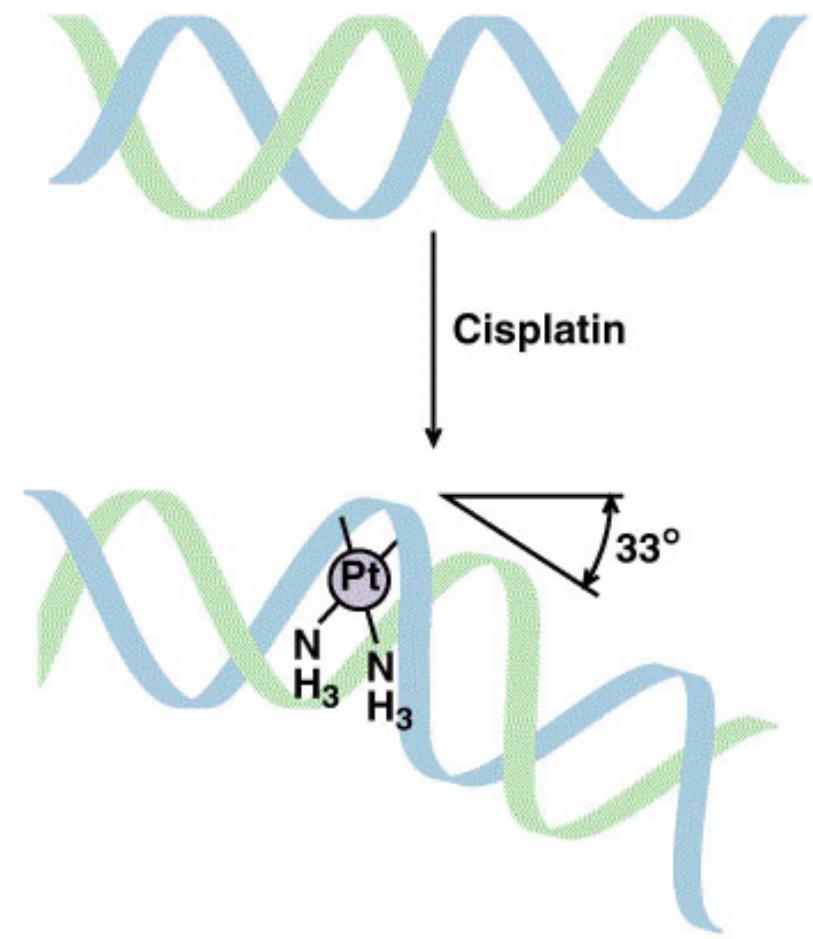
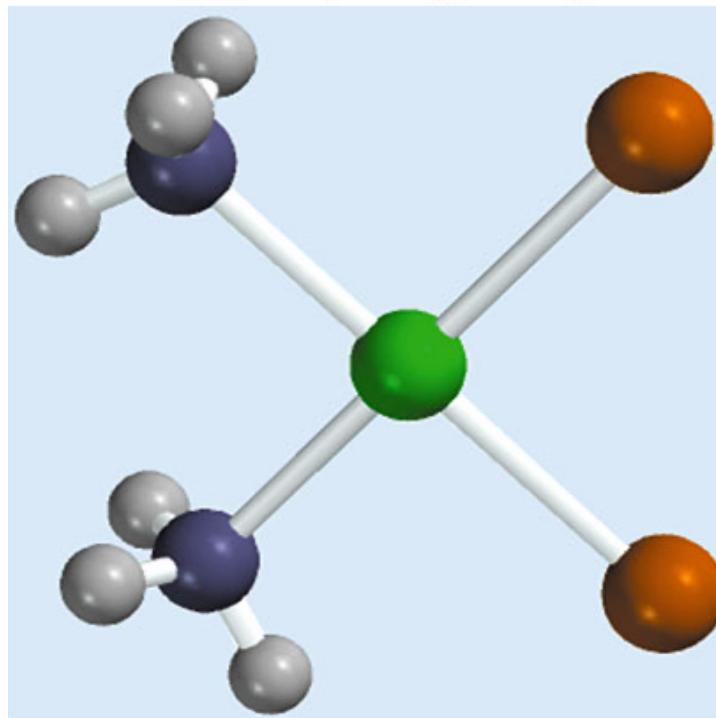
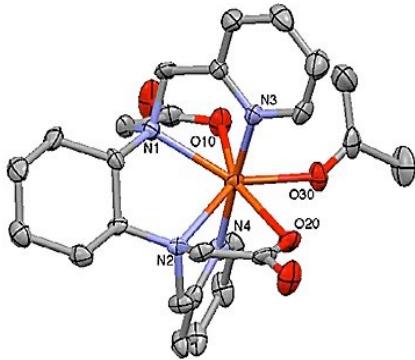


Fig. 19.11b The *trans*- and *cis*-isomers of the square planar complex $\text{[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2\text{]}$ can be distinguished by IR spectroscopy. The selection rule for an IR active vibration is that it must lead to a *change in molecular dipole moment* (see Section 3.7).



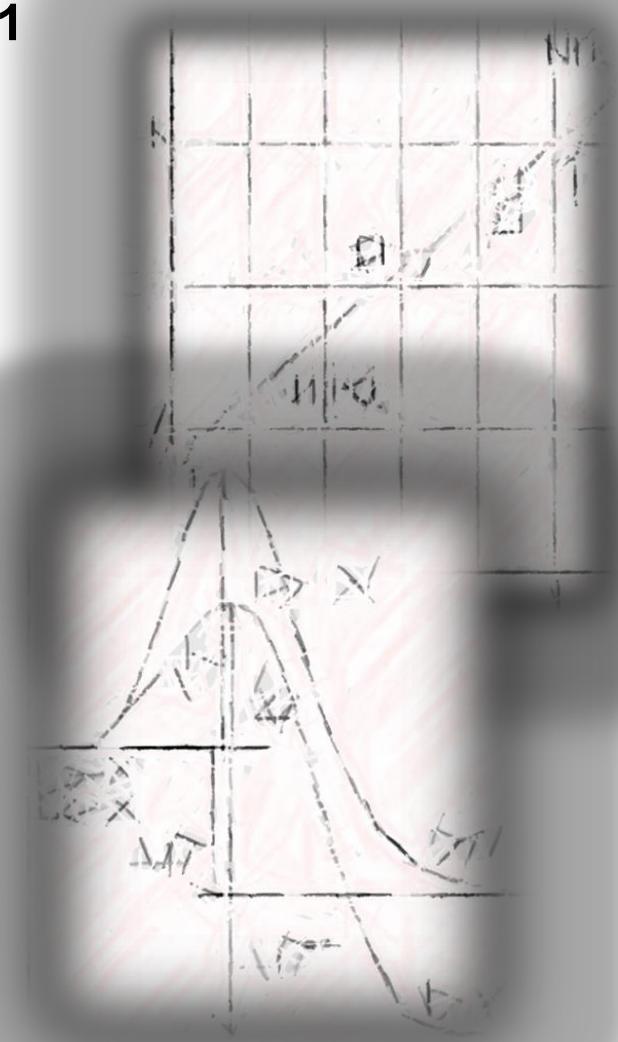
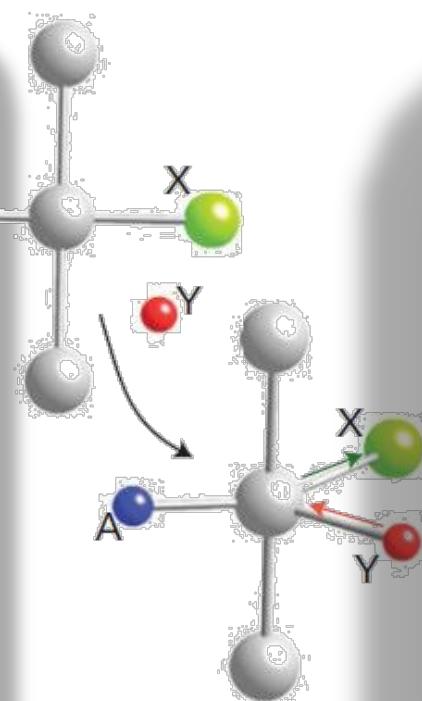
Cisplatina – Anticancerígeno

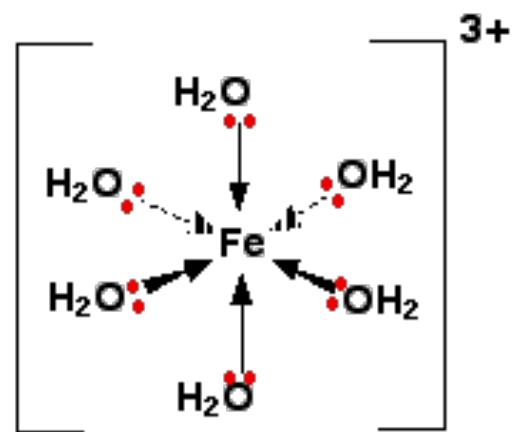




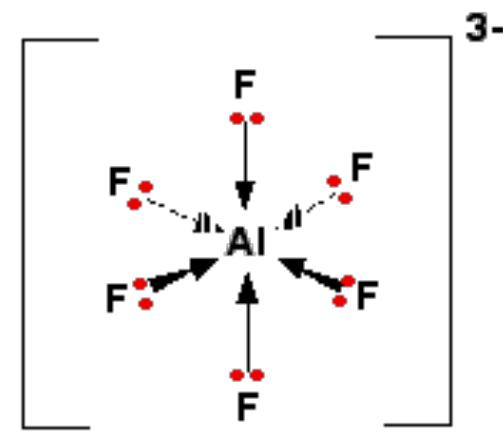
REACTIVIDADE QUIMICA EM COMPLEXOS METALICOS

Qui. INORGANICA . 2020-2021
Carlos Lodeiro
Gab309A – cle@fct.unl.pt

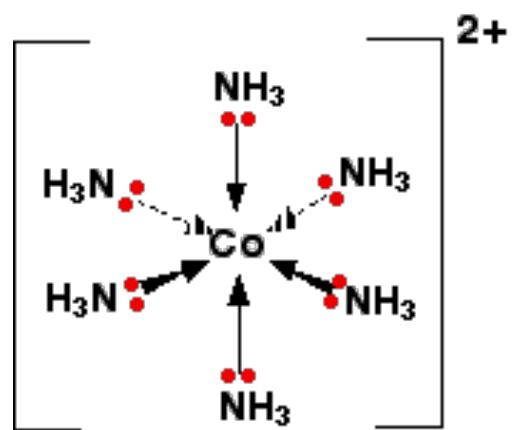




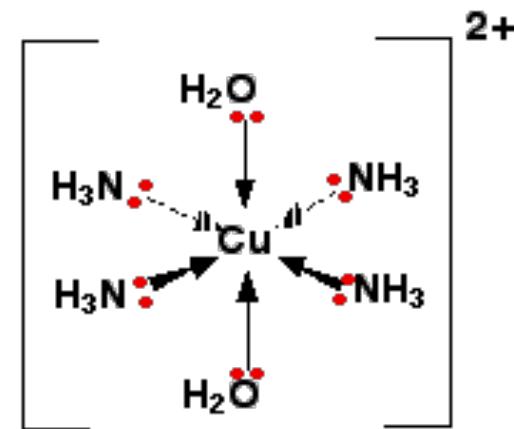
[Fe(H₂O)₆]³⁺



[AlF₆]³⁻



[Co(NH₃)₆]²⁺



[Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺



Reacções de substituição em complexos octaédricos

O principal factor determinante da E_{act} da reacção de substituição de um ligando por outro num complexo octaédrico é a quebra da ligação entre o metal e o grupo que vai sair (X). O grupo que vai entrar (Y) joga um papel menor na reacção de substituição, trata-se dum mecanismo dissociativo, o complexo activado apresenta um número de coordenação inferior ao do complexo inicial.

A *labilidade* dum complexo octaédrico, pode ser descrita sem especificar a natureza de Y. A *labilidade* é uma propriedade exclusiva do complexo

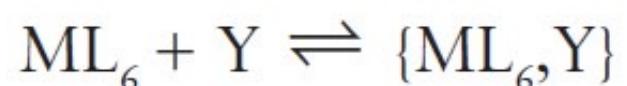


Substituição de Ligandos em Complexos Octaédricos

Os Complexos octaédricos ocorrem em grande número com variados metais. Desta forma é de esperar que o número de mecanismos possíveis também seja variado. Entretanto, quase todos os **complexos octaédricos reagem via o mecanismo de intertroca, intermedio ou intermediario (*I*)**.

O ponto chave nestes estudos é avaliar se este mecanismo será **associativa** ou **dissociativamente ativado (*I_a* ou *I_d*)**.

No mecanismo do tipo **Eigen-Wilkins**, o nucleófilo (Y) se associa ao centro metálico através de um pré-equilíbrio e, em seguida, o produto é formado, sendo esta segunda etapa a determinante da reação.

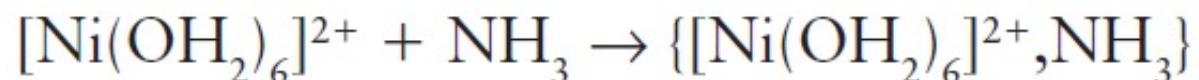


$$K_E = \frac{[\{\text{ML}_6, \text{Y}\}]}{[\text{ML}_6][\text{Y}]}$$



Em soluções aquosas este pré-equilíbrio é extremamente rápido, ocorrendo em aproximadamente em 1 ns !! (nanosegundo).

Exemplo: Reação entre o $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ e amônia.



No passo seguinte (etapa determinante da reação), ocorre a saída do grupo abandonador (**X**) e o produto se forma.



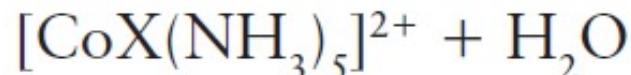
Desta forma, para o exemplo acima temos:



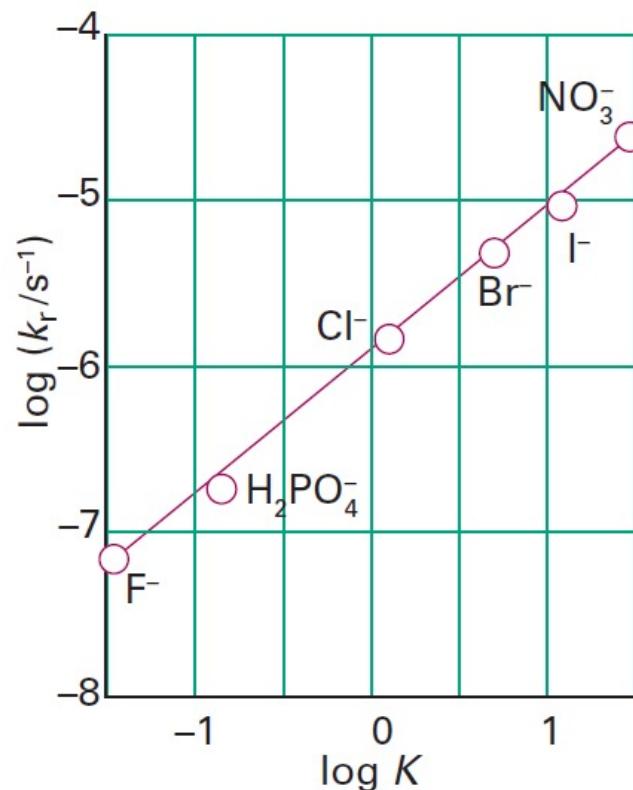
EFEITO DO GRUPO ABANDONADOR

No caso de mecanismos dissociativamente ativados (**d**), a identidade do grupo abandonador é fundamental. Quanto melhor o grupo de saída, maiores são as velocidades de substituição de ligantes.

Exemplo: Reações de aquação de pentaaminocobalto complexos:



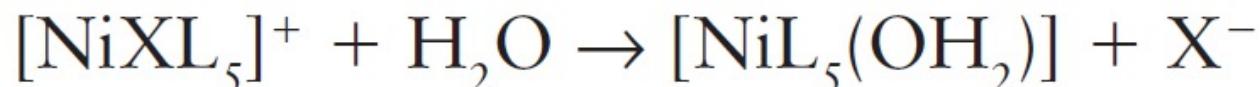
$$\ln k_r = \ln K + c$$



EFEITO DOS LIGANTES ESPECTADORES

A natureza dos ligantes espectadores presentes em um complexos podem afetar os valores de velocidades de reação na substituição de um determinado ligante.

Exemplo: Reações de aquação de complexos octaédricos de níquel:



Caso os ligantes espectadores (**L**) sejam NH₃, por exemplo, a velocidade de reação para a entrada do nucleófilo (**H₂O**) e saída do grupo abandonador (**X**) é maior se comparado ao complexo hexaaquoníquel(II) onde L é H₂O. Tal fato ocorre devido ao maior caráter **σ-doador** do NH₃ frente H₂O.

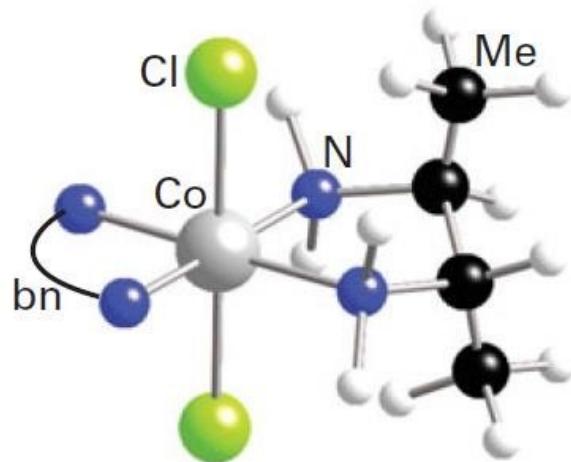
Ligantes σ-doadores aumentam a densidade eletrônica sobre o metal e assim facilitam a cisão da ligação M–X e, então, aumentam a velocidade de saída de X.



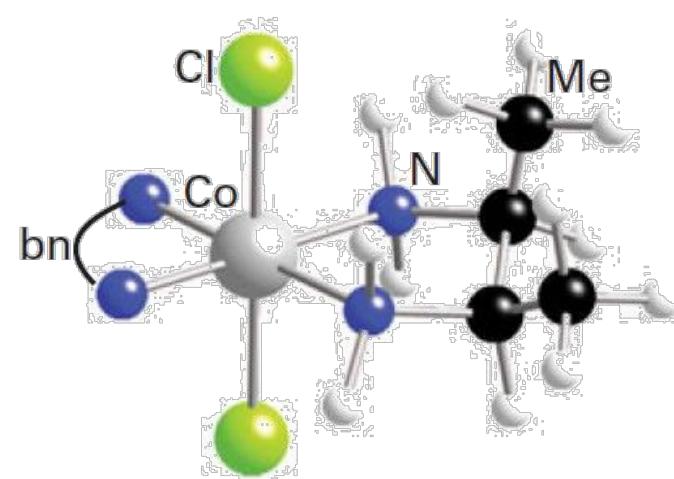
Efeitos estéricos

Complexos fortemente impedidos dão preferência a mecanismos **dissociativos** com formação de espécies intermediárias.

Exemplo: Reações de hidrólise de ligantes Cl⁻ em complexos estericamente impedidos de cobalto(III):



Estrutura quiral

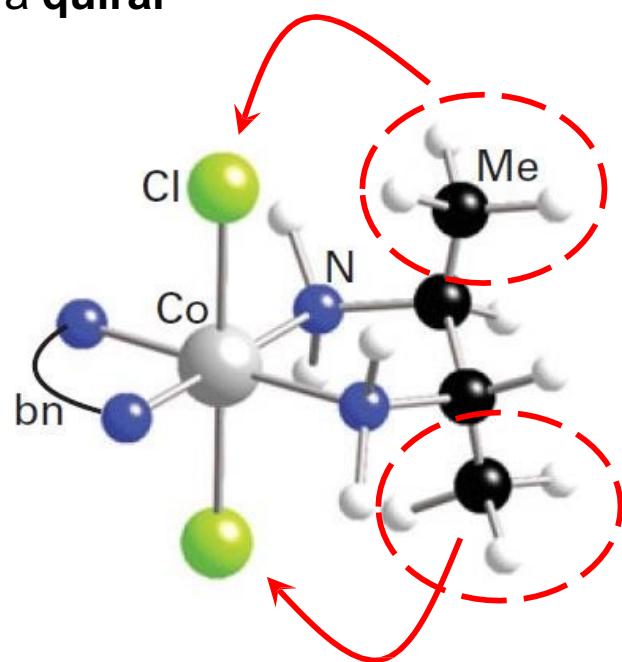


Estrutura aquiral

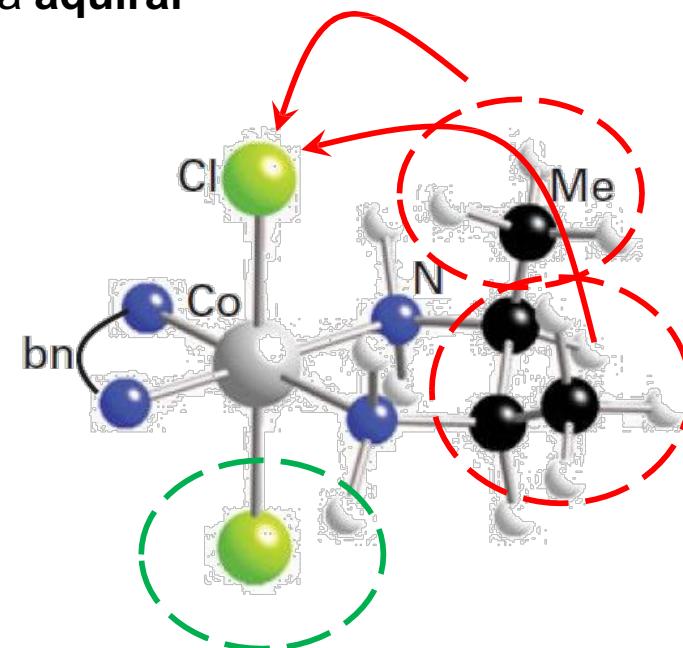


Experimentalmente é observado que o complexo com estrutura quiral sofre reação de hidrólise 30X mais lenta que o complexo com estrutura aquiral.

Estrutura quiral



Estrutura aquiral

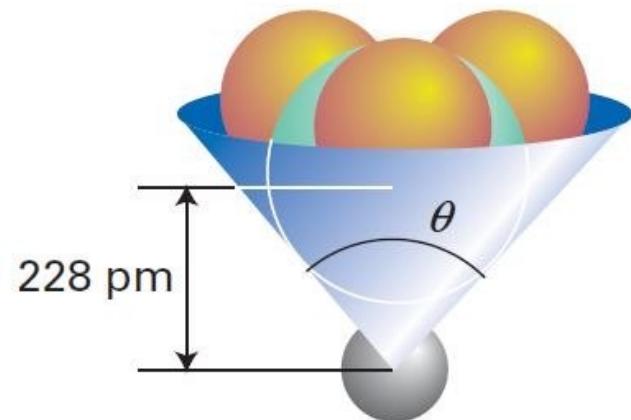


No complexo **quiral** os grupos metilo causam impedimento estérico para o ataque em ambos os átomos de cloro enquanto no complexo **aquiral** apenas um cloro está estericamente impedido.

Normalmente os **efeitos estéricos** são medidos em termos de interações de **wan der Waals**, entretanto estudos feitos por C. A. Tolman utilizam o conceito de **ângulo de cone** para verificar a magnitude do impedimento estérico exercido por um ligante.

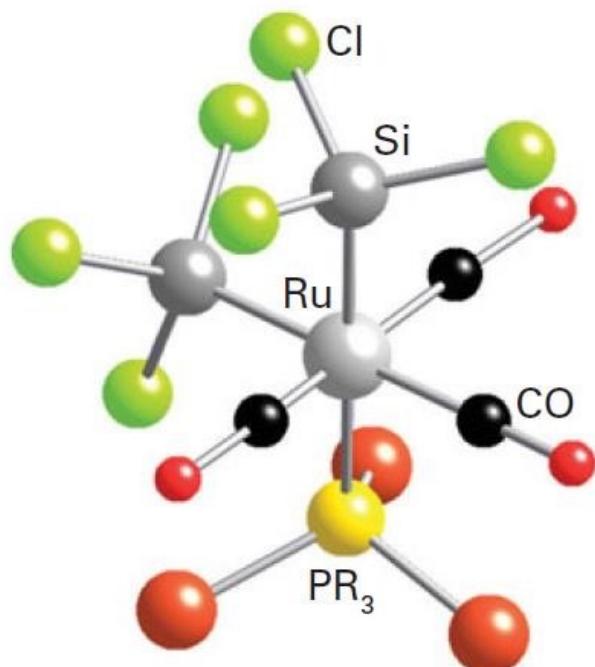
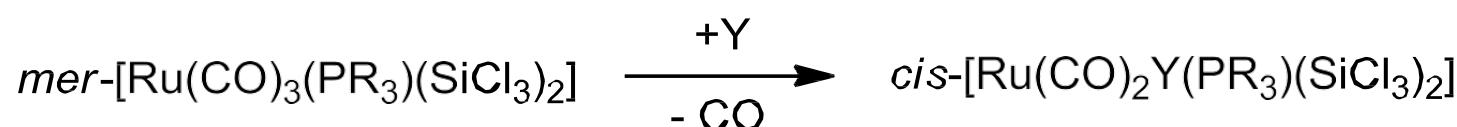
Estes valores são obtidos através de estudos de **modelagem molecular**.

Exemplo: Determinação do ângulo de cone do ligante PH_3 (fosfina):



Ligand	$\theta/^\circ$	Ligand	$\theta/^\circ$
CH_3	90	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	127
CO	95	PBu_3	130
Cl, Et	102	PEt_3	132
PF_3	104	$\eta^5\text{C}_5\text{H}_5(\text{Cp})$	136
Br, Ph	105	PPh_3	145
$\text{I}, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	107	$\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)$	165
PMe_3	118	$2,4\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3$	180
<i>t</i> -Butyl	126	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	182

Exemplo: Estudo da reação de substituição de ligados no complexo de rutênio *mer*-[Ru(CO)₃(PR₃)(SiCl₃)₂]:



O estudo revela que a velocidade de reação independe de Y (**nucleófilo**), sugerindo então um mecanismo dissociativamente ativado (**d**).

Quando são utilizados ligados Y com **ângulos de cone semelhantes**, não são encontrados grandes variações nas velocidades de reação.

Reacções de substituição em complexos octaédricos

- A maioria dos complexos dos elementos de transição são octaédricos. Os estudos de velocidades de reacção e mecanismos de reacções de substituição foram feitos na sua maioria utilizando complexos de Co(III).
- Estudos em complexos octaédricos foram limitados a dois tipos de reacções
 - 1- Substituição da H_2O coordenada
 - 2- Reacções de hidrólise



A capacidade de auto-troca de moléculas de água em íons metálicos varia amplamente partindo da ordem de nanosegundos (ns) (Cu^{2+} , Hg^{2+} e Cs^+) até séculos (Ir^{3+} , Rh^{3+}). Em alguns casos esta troca é da ordem de **eras geológicas!**

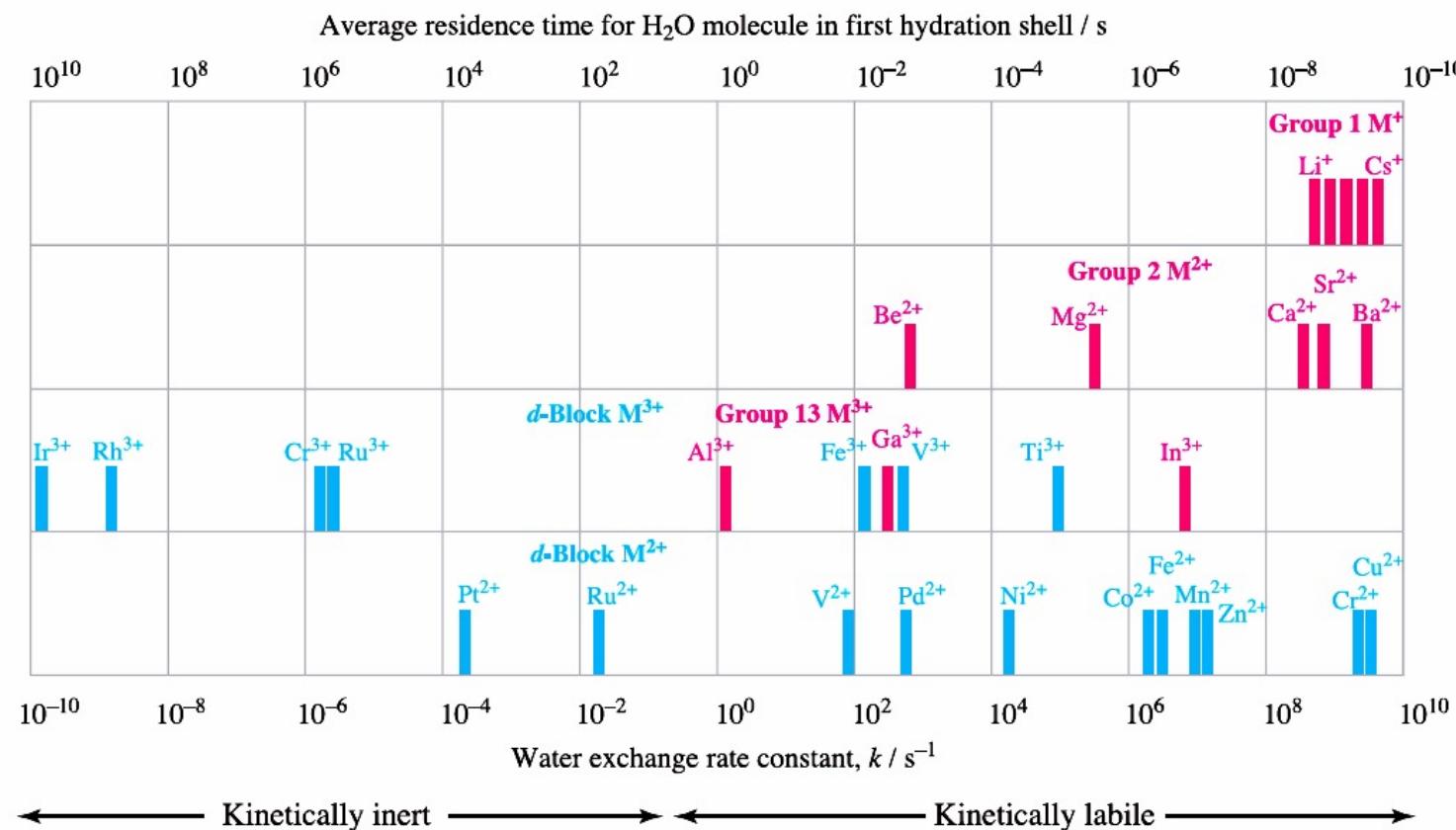


Fig. 26.1 Water exchange rate constants and average residence times for water molecules in the first coordination sphere of aquated metal ions at 298 K. Group 1, 2 and 13 metal ions are shown in pink, and *d*-block metal ions in blue. [Based on S.F. Lincoln (2005) *Helv. Chim. Acta*, vol. 88, p. 523 (Figure 1).]

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}

Intercambio de moléculas de água em aquo complexos

- 1.Todos os complexos de iões do bloco-s, e bloco-p, excepto os mais pequenos Be^{2+} e Mg^{2+} , são muito lábeis.**
- 2.A constante de velocidade aumenta com o aumento do raio iónico. Para raios semelhantes (Li^+ , Mg^{2+} , Ga^{3+}) a velocidade diminui com o aumento da carga**



Intercambio de moléculas de água em aquo complexos

2. Ao longo dos complexos de iões da 1^a série de transição, iões do bloco-d M(II), são moderadamente lábeis estando os complexos de Cu(II) octaédricos distorcidos entre os mais lábeis. No entanto complexos d⁶ com ligandos de campo forte são uma exceção, por exemplo [Fe(CN)₆]⁴⁻. Os complexos dos iões M(III) são muito menos lábeis.



Intercambio de moléculas de água em aquo complexos

3. Compostos com iões d¹⁰ em estados de oxidação baixos (Zn^{2+} , Cd^{2+} , e Hg^{2+} , são muito lábeis.



Intercambio de moléculas de água em aquo complexos

4. Complexos octaédricos com ligandos de campo forte da 1^a série de transição, de configurações d³ e d⁶, (tais como Cr(III) e Co(III)) são geralmente inertes, todos os outros são lábeis.



Intercambio de moléculas de água em aquo complexos

5. Na primeira série dos iões M(II) e M(III) menos lábeis são aqueles com maior “Estabilização por campo ligando”



Intercambio de moléculas de água em aquo complexos

6. Os complexos da 2^a e 3^a série de transição são inertes, o que reflecte a grande “EECL” e força da ligação Metal-Ligando.



Intercambio de moléculas de água em aquo complexos

7. Os complexos M(III) do bloco-f, são todos muito lábeis.



Reacções de transferência electrónica

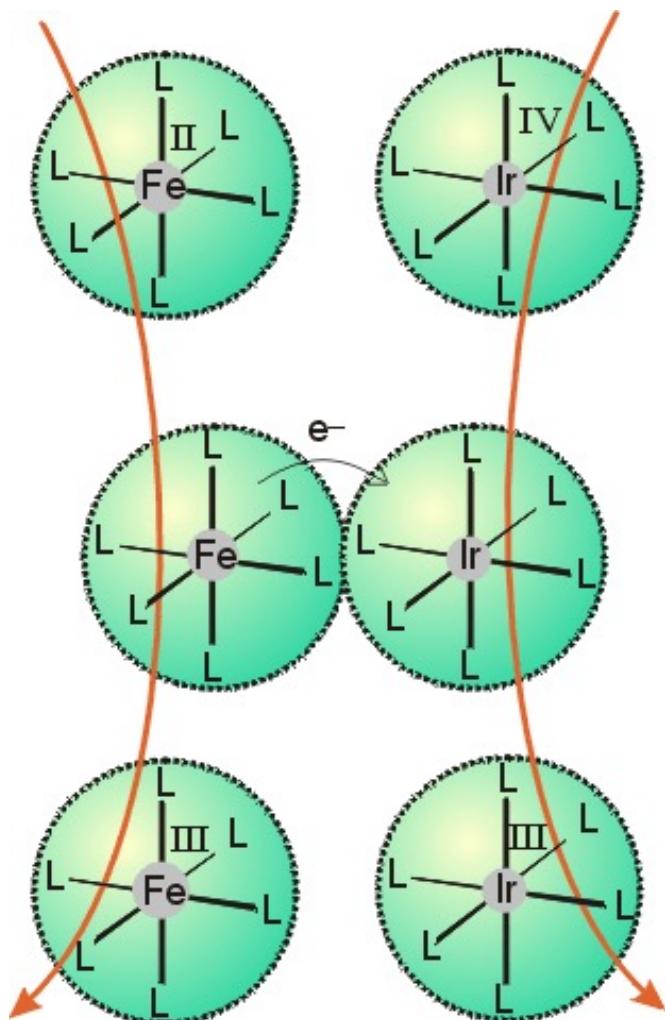
Podem ocorrer através de dois mecanismos:

1. Mecanismo de esfera **externa**



2. Mecanismo de esfera **interna**

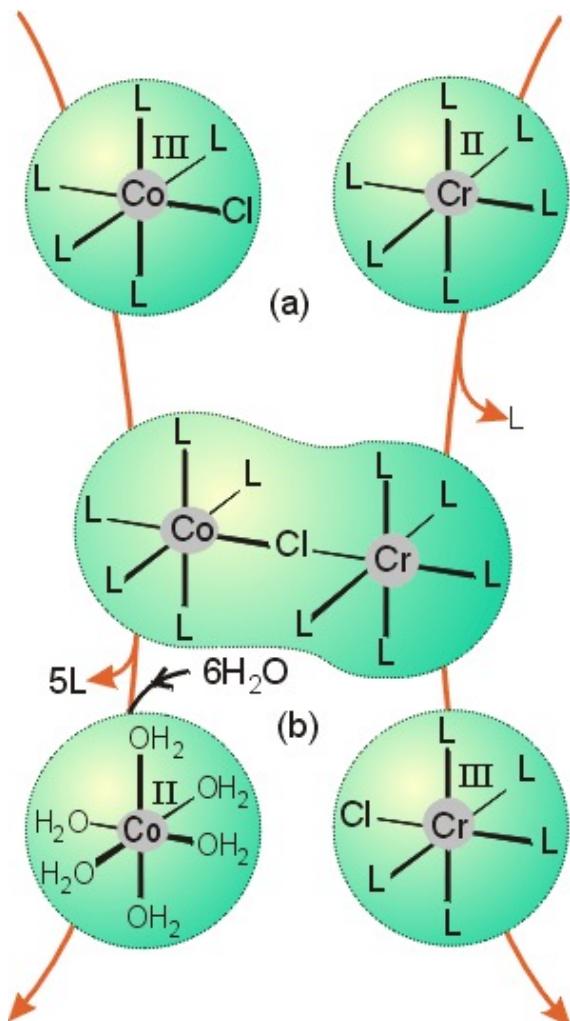
Reacções de transferência electrónica de esfera externa



- a) Os iões aproximam-se por difusão através do solvente, e quando estão em contacto, um electrão é transferido de um complexo (redutor) para o outro (oxidante).*
- b) Os produtos afastam-se por difusão com as esferas de coordenação originais intactas. Pode ocorrer um pequeno reajuste nos comprimentos de ligação metal-ligando para acomodar as mudanças do raio dos iões metálicos centrais.*



Reacções de transferência electrónica de esfera interna



a) Os iões aproximam-se por difusão através do solvente, e quando estão em contacto, ocorre uma reacção de substituição dum ligando, ficando os dois complexos ligados através duma ponte.

b) O ligando ponte é transferido (com os seus electrões, Cl⁻ neste exemplo) dum complexo para o outro, resultando numa mudança nos estados de oxidação dos complexos. Neste exemplo forma-se um complexo de Co(II) substitucionalmente lábil, que é substituído rapidamente pelas moléculas de solvente.



Reacções de transferência electrónica de esfera externa

- Provavelmente o passo determinante da velocidade nos processos de transferência electrónica seja a natureza das **orbitais moleculares** envolvidas na transferência electrónica.
- Nas reacções de transferência electrónica de esfera externa quando ambas orbitais são de **natureza π^*** , a transferência é mais fácil.



Reacções de transferência electrónica de esfera externa

- As velocidades das reacções de transferência electrónica de esfera externa variam muito (ver *tabela a seguir*). As reacções mais rápidas (1º exemplo da tabela) ocorrem entre dois complexos de **spin baixo** que diferem somente na presença de um eletrão não ligante nas orbitais t_{2g} do complexo com o metal no estado de oxidação mais baixo.



Reacções de transferência electrónica de esfera externa

	Reaction	$k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
No net chemical reaction (self-exchange)	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$>10^6$
	$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$>10^6$
	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	40
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3
	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	10^{-4}
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^{-6}
Net chemical reaction	$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	2×10^9
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	10^8
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{3-}$	4×10^5

Table 25.9 Outer-sphere mechanism for electron transfer.



Reacções de transferência electrónica de esfera externa

- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ apresentam comprimentos de ligação Fe-N semelhantes nos seus estados fundamentais que são respectivamente 197 e 196 pm.



Reacções de transferência electrónica de esfera externa

- Quando um complexo é de spin elevado e outro de spin baixo ex.
[Co(NH₃)₆]²⁺ ($t_{2g}^5e_g^2$) e [Co(NH₃)₆]³⁺ (t_{2g}^6) há uma grande diferença entre o comprimento da ligação Co-N, neste caso 211 e 196 pm respectivamente e consequentemente a velocidade da reacção de transferência electrónica de esfera externa é **baixa**. (ver *tabela anterior*)



Reacções de transferência electrónica de esfera externa

- A implicação dos diferentes comprimentos de ligação e estados de spin nas reacções de “self-exchange” pode ser explicado através da restrição imposta pelo princípio de Franck-Condon (*que diz que uma transição electrónica molecular é muito mais rápida que uma vibração molecular*)
- Durante a transferência electrónica os núcleos permanecem estacionários e a transferência electrónica só pode ocorrer entre **estados excitados** com estruturas idênticas (ver esquema a seguir)



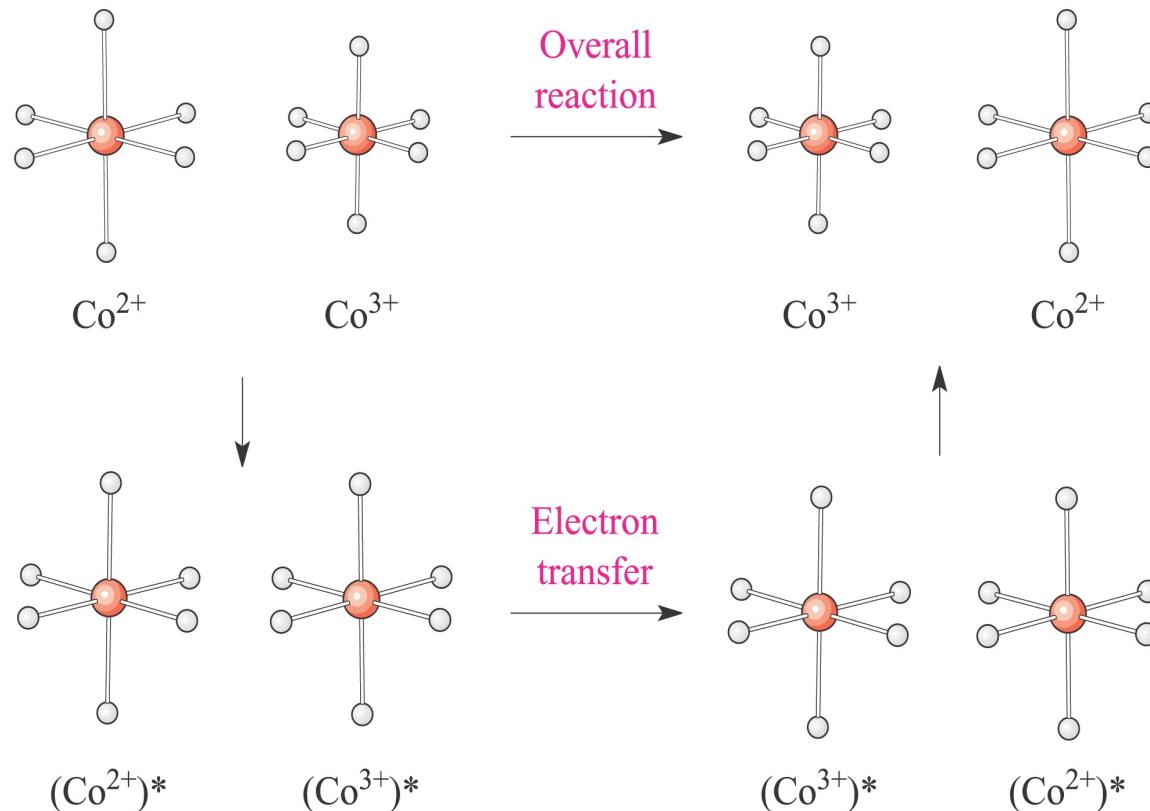


Fig. 25.9 The outer-sphere mechanism: when the reactants have differing bond lengths, vibrationally excited states with equal bond lengths must be formed in order to allow electron transfer to occur.



Reacções de transferência electrónica de esfera externa

- A maior mudança nos comprimentos de ligação M-L nos complexos, menor velocidade de reacção.



Reacções de transferência electrónica de esfera interna : formação da ponte

- Em 1953, Taube (*prémio Nobel de Química de 1983*) realizou uma demonstração clássica de um mecanismo de esfera interna:



Reacções de transferência electrónica de esfera interna

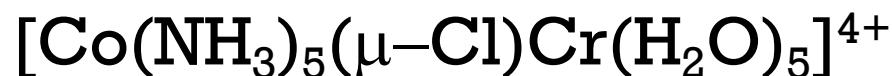
- Nesta reacção (slide anterior) tudo o Cr(III) produzido estava na forma de

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$. Num experimento usando o complexo $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ com Cl^- marcado isotópicamente e usando um excesso de Cl^- (não marcado isotópicamente) no meio reaccional, mostrou que todos os iões Cl^- no complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ procediam do complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.



Reacções de transferência electrónica de esfera interna

- Um composto intermediário com o ião Cl^- , funcionando como **ponte** foi proposto o que está de acordo com todas as observações.



A maioria das reacções de esfera interna apresentam uma cinética de **2^a ordem**



Reacções de transferência electrónica de esfera interna

- Os passos num mecanismo de transferência electrónica de esfera interna são.
- Formação da ponte
- Transferência electrónica
- Quebra da ponte



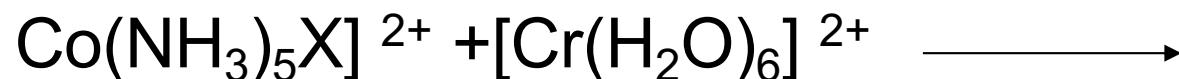
Reacções de transferência electrónica de esfera interna

- Qualquer dos três passos pode ser o passo determinante da velocidade, quando o passo determinante da velocidade é a Formação da ponte, a reação de substituição requerida para formar a ponte deverá ser mais lenta que a transferência eletrónica, no caso da reação:
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- É muito rápida e o passo determinante da velocidade é a transferência eletrónica.



Reacções de transferência electrónica de esfera interna

- Para a reacção



em que a natureza de X muda.

As K de velocidade da reacção varia com a natureza de X, por exemplo ao longo da série F^- , Cl^- , Br^- e I^- , aumenta K o que está de acordo com o aumento da habilidade do haleto de funcionar como ponte.

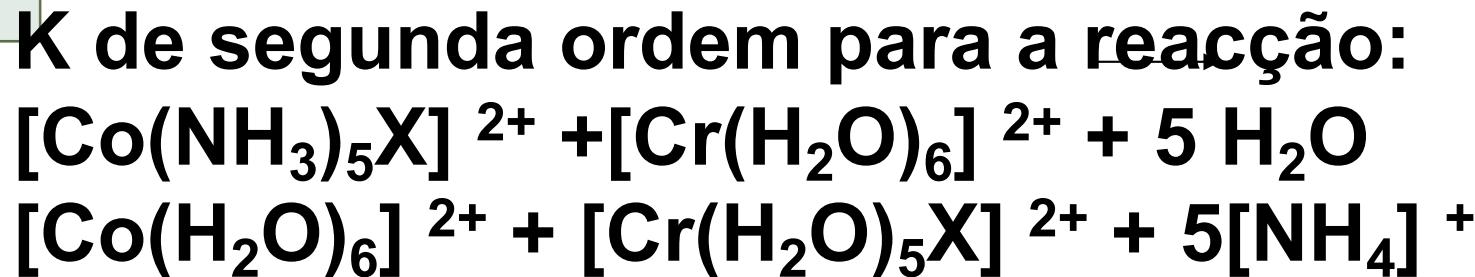


Reacções de transferência electrónica de esfera interna

- O ligando ponte OH^- é semelhante a Br^- , não entanto a água H_2O , apresenta um k muito pequeno é o valor depende do pH, o que está de acordo com a água não ser a ponte, mas o OH^- ,



25.24



Bridging ligand, X	$k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
F^-	2.5×10^5
Cl^-	6.0×10^5
Br^-	1.4×10^6
I^-	3.0×10^6
$[\text{N}_3]^-$	3.0×10^5
$[\text{OH}]^-$	1.5×10^6
H_2O	0.1

Table 25.8 Inner-sphere mechanism for electron transfer.





Color of various Ni(II) complexes in aqueous solutions: From left to right, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}_3]^{2+}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Reactions starting from $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ can be used to form a variety of nickel coordination complexes because the H_2O ligands are rapidly displaced by ammonia, amines, thioethers, thiolates, and organophosphines.

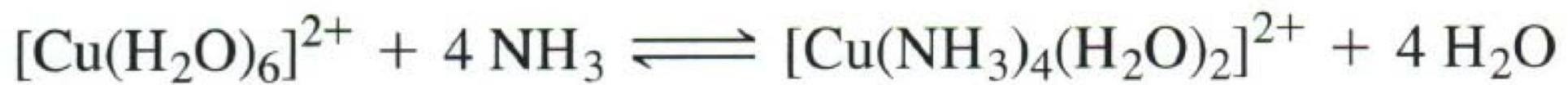
Colours of Various Example Coordination Complexes

	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Co ^{II}	Cu ^{II}	Al ^{III}	Cr ^{III}
Hydrated Ion	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Pale green Soln	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Yellow/brown Soln	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Pink Soln	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Blue Soln	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Colourless Soln	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Green Soln
OH⁻, dilute	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Dark green Ppt	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Brown Ppt	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Blue/green Ppt	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Blue Ppt	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ White Ppt	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Green Ppt
OH⁻, concentrated	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Dark green Ppt	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Brown Ppt	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Blue/green Ppt	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Blue Ppt	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ Colourless Soln	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ Green Soln
NH₃, dilute	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Dark green Ppt	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Brown Ppt	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Blue/green Ppt	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Blue Ppt	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ White Ppt	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Green Ppt
NH₃, concentrated	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Dark green Ppt	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Brown Ppt	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Straw coloured Soln	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ Deep blue Soln	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ White Ppt	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Green Soln
CO₃²⁻	FeCO ₃ Dark green Ppt	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Brown Ppt + bubbles	CoCO ₃ Pink Ppt	CuCO ₃ Blue/green Ppt		

Colors of various coordination complexes: Changing the metal or the ligand can change the color of the coordination complex.



REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO: DISSOCIAÇÃO



blue

much more intense blue



very pale violet

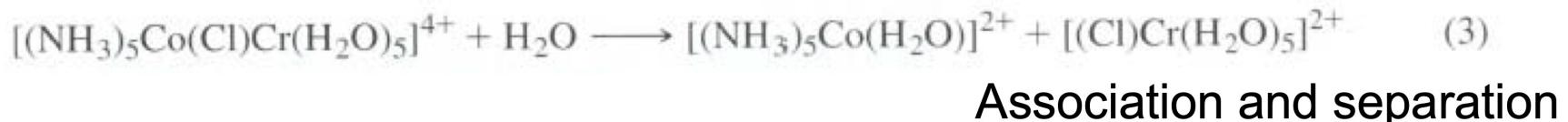
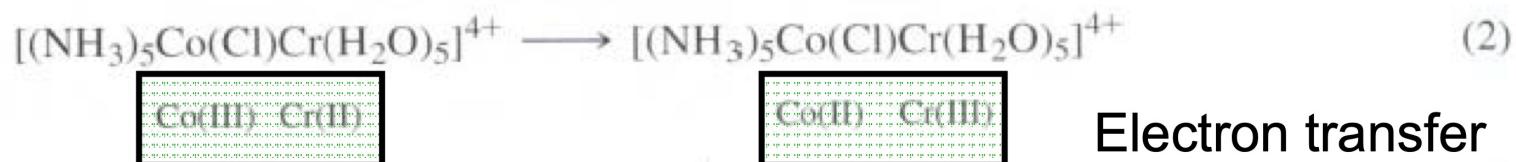
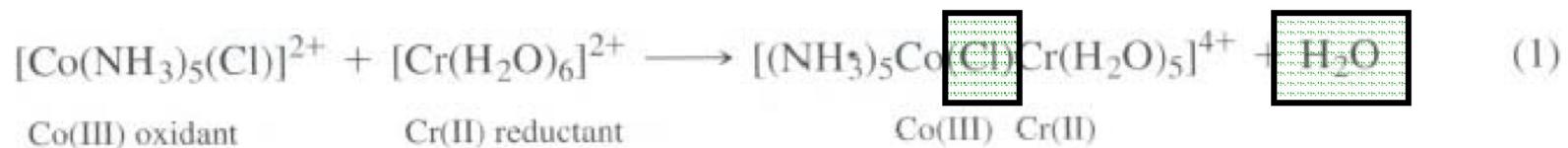
red



ESFERA INTERNA

Inner-sphere reaction

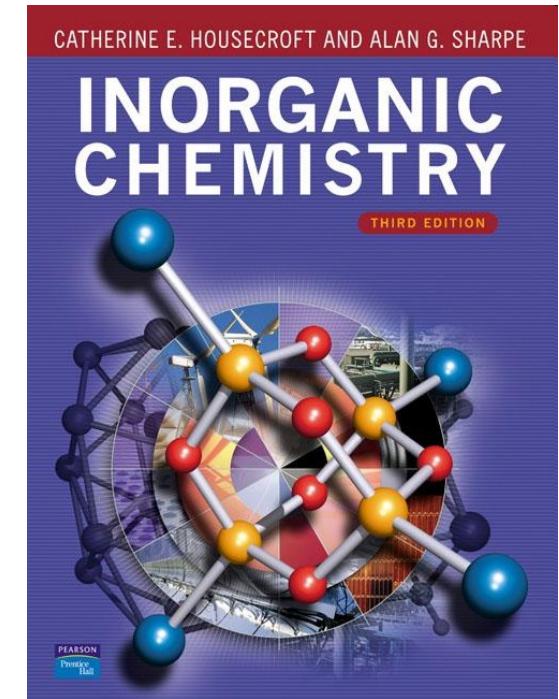
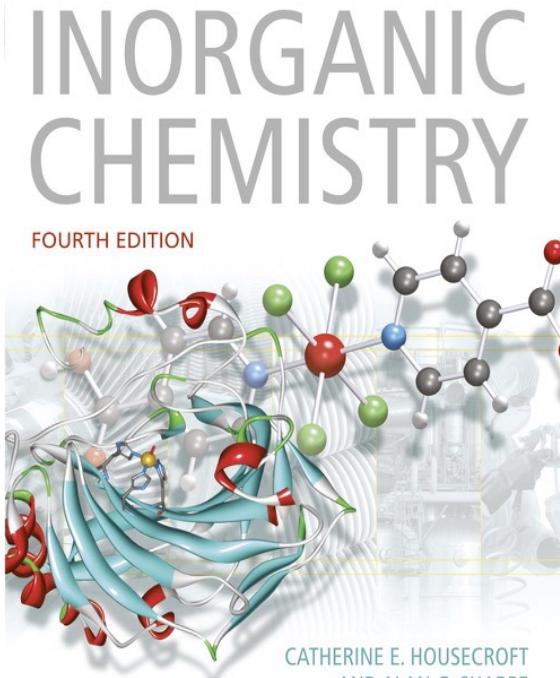
dissociation and bridging



BIBLIOGRAFIA

- *Inorganic Chemistry* C. E. Housecroft and A.G. Sharpe. Pearson. Prentice Hall. 3th Ed. 2008

TEMAS 19; 24; 25



- *Inorganic Chemistry* C. E. Housecroft and A.G. Sharpe. Pearson. Prentice Hall. 4th Ed. 2012

