

Química de Coordenação (IQG-241)

Química Inorgânica II (IQG-364)

QAT - Química - Licenciatura



Aula 9

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Departamento de Química Inorgânica



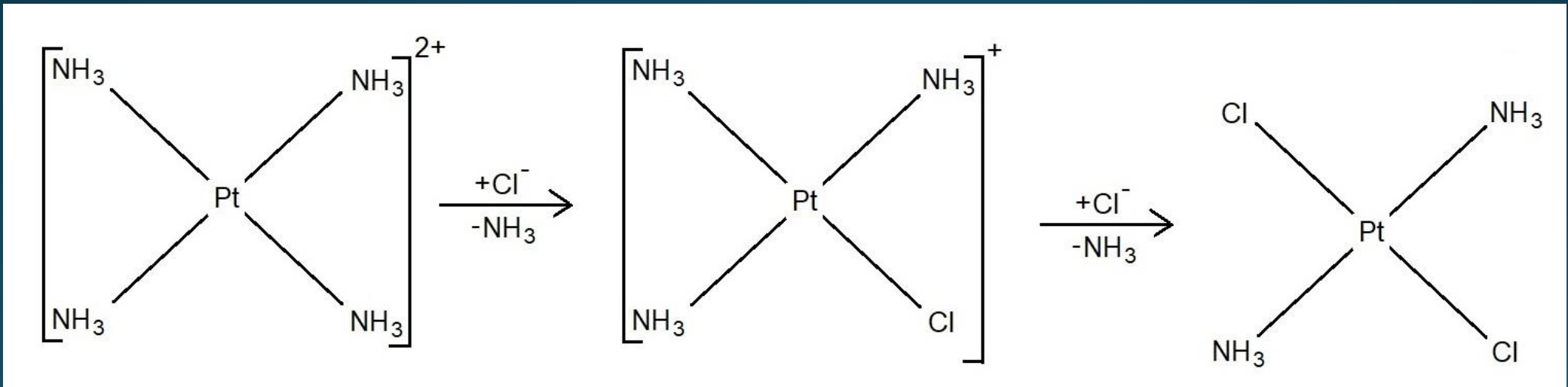
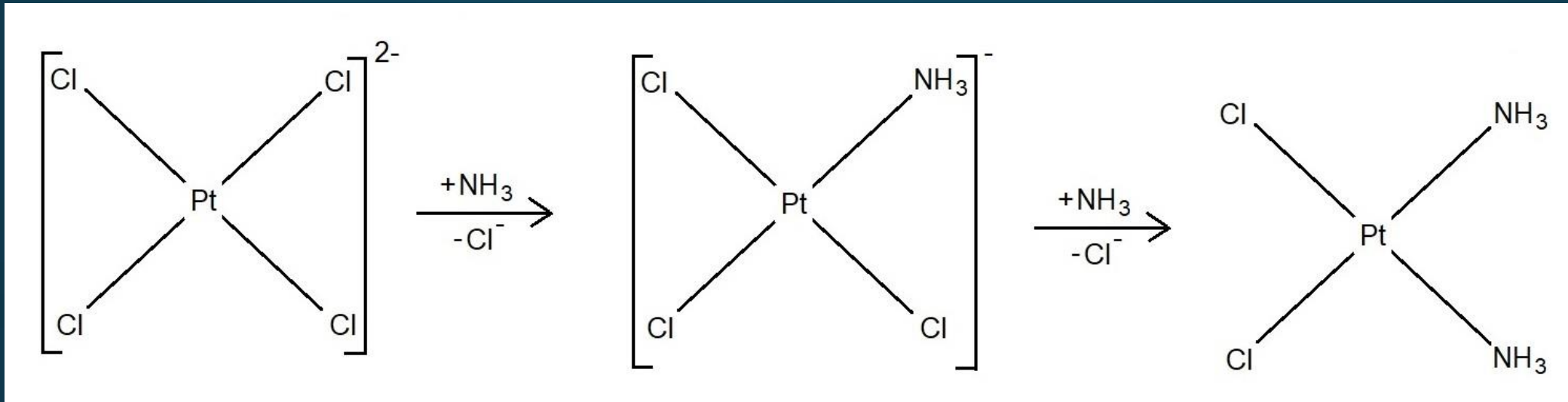
17/03/2024

Reações, cinética e mecanismos

Efeito *trans*

- Restringe-se aos complexos quadráticos planos
- Os complexos de Pt^{2+} são os mais estudados

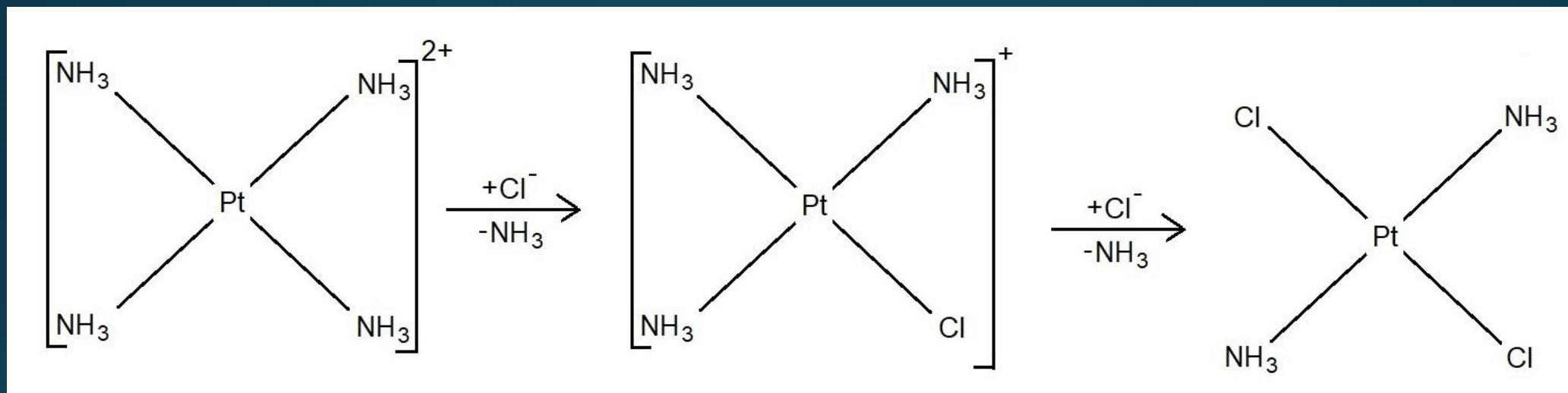
Formam-se apenas os isômeros indicados



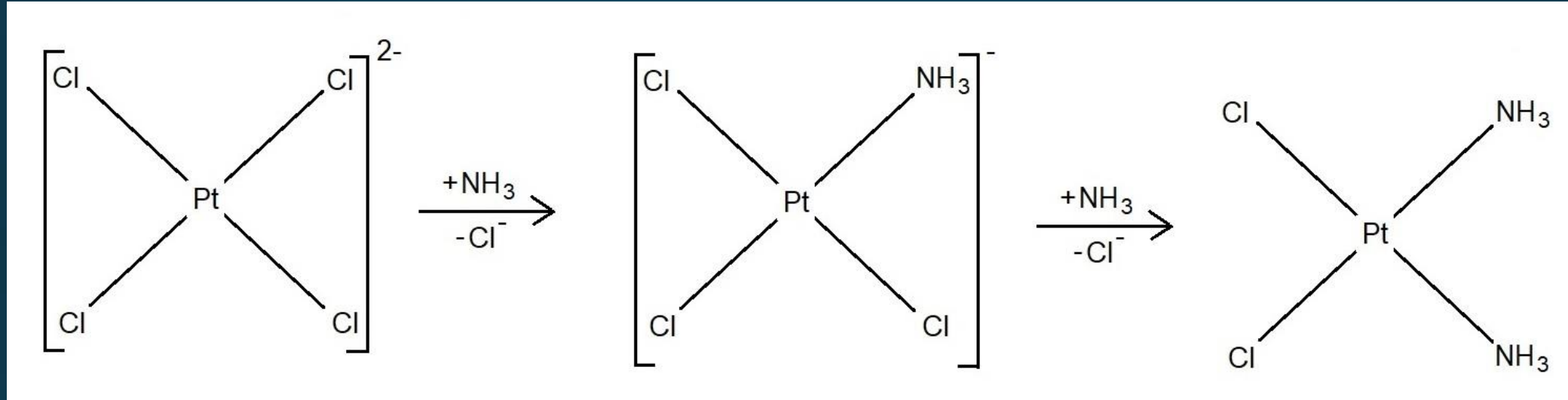
Efeito *trans*

- Uma vez que um dos isômeros é termodinamicamente mais estável do que o outro, trata-se de um processo cujo produto é **cineticamente controlado**.

O cloreto é melhor “diretor *trans*” do que o NH₃



O cloreto é melhor "diretor *trans*" do que o NH₃



Notar que a ligação M-halogênio é mais lábil que M-N, se todos os outros fatores forem iguais (2ª etapa)

Ordem do poder "diretor *trans*"

$\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3 \sim \text{RNH}_2 < \text{py} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- <$

$< \text{I}^- \sim \text{SCN}^- \sim \text{NO}_2^- < \text{HSO}_3^- <$

$< \text{PR}_3 \sim \text{SR}_2 \sim \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \text{ (tu)} \sim \text{CH}_3^- <$

$< \text{H}^- \sim \text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{NO} \sim \text{CO} \sim \text{CN}^-$

Parece que os ligantes de campo forte, π receptores, são melhores diretores *trans*, mas esta é uma série diferente.

Ordem do poder "diretor *trans*"

$\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3 \sim \text{RNH}_2 < \text{py} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- <$
 $< \text{I}^- \sim \text{SCN}^- \sim \text{NO}_2^- < \text{HSO}_3^- <$
 $< \text{PR}_3 \sim \text{SR}_2 \sim \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \text{ (tu)} \sim \text{CH}_3^- <$
 $< \text{H}^- \sim \text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{NO} \sim \text{CO} \sim \text{CN}^-$

Série espectroquímica

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{ONO}^-, \text{OPCl}_3 < \text{N}_3^- < \text{F}^-$
 $< \text{OS}(\text{CH}_3)_2 < \text{OC}(\text{NH}_2)_2, \text{OH}^- < \text{ox, malonato, O}^{2-}$
 $< \text{OH}_2 < \text{NCS}^- < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en, SO}_3^{2-} < \text{bipy} < \text{phen}$
 $< \text{NO}^{2-} < \text{PPh}_3 < \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

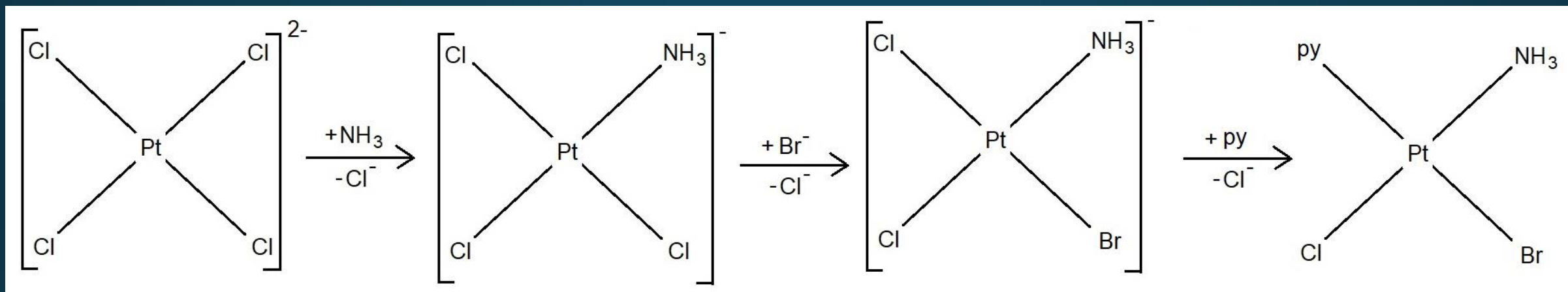
Ordem do poder "diretor *trans*"

$\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3 \sim \text{RNH}_2 < \text{py} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- <$
 $< \text{I}^- \sim \text{SCN}^- \sim \text{NO}_2^- < \text{HSO}_3^- <$
 $< \text{PR}_3 \sim \text{SR}_2 \sim \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \text{ (tu)} \sim \text{CH}_3^- <$
 $< \text{H}^- \sim \text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{NO} \sim \text{CO} \sim \text{CN}^-$

Facilidade de formação de ligação π com metal

$\text{NO} > \text{CO}, \text{RNC}, \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PCl}_2\text{OR} > \text{PCl}_2\text{R} > \text{PBr}_2\text{R} > \text{PCl}(\text{OR})_2 >$
 $\text{PClR}_2 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3, \text{SR}_2 > \text{RCN} > \text{phen} > \text{alquilaminas}, \text{éteres}, \text{álcoois}$

Uso em sínteses

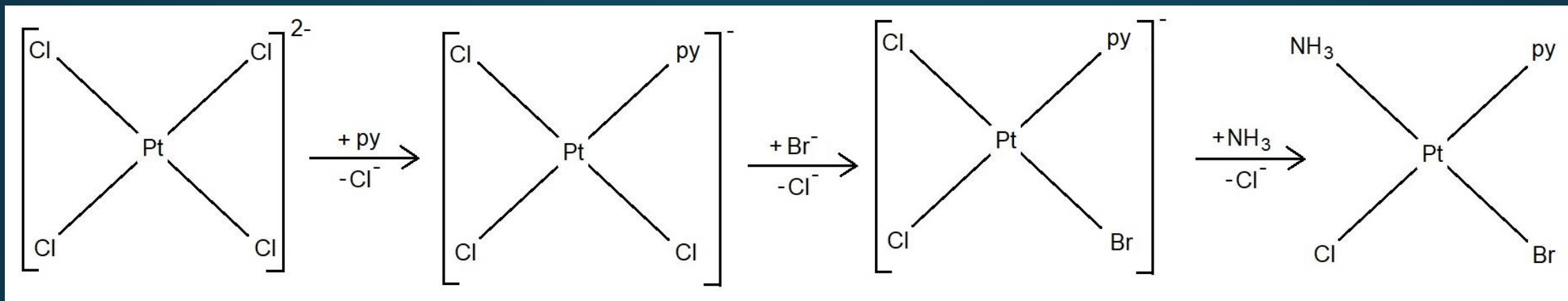


Notar a ordem do poder “diretor *trans*”



Notar que a ligação M-halogênio é mais lábil que M-N, se todos os outros fatores forem iguais (2ª etapa)

Uso em sínteses

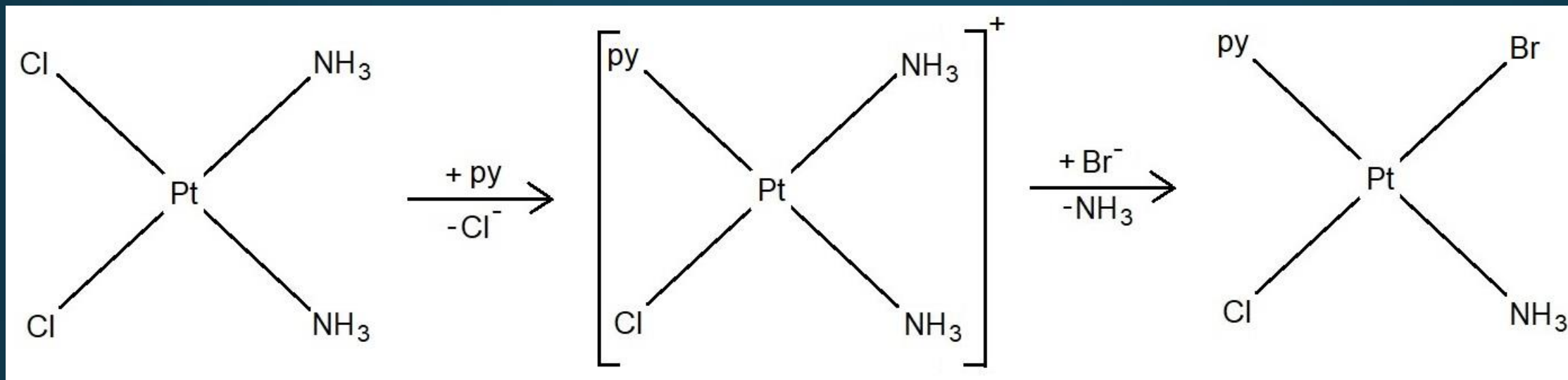


Notar a ordem do poder “diretor *trans*”



Notar que a ligação M-halogênio é mais lábil que M-N, se todos os outros fatores forem iguais (2ª etapa)

Uso em sínteses



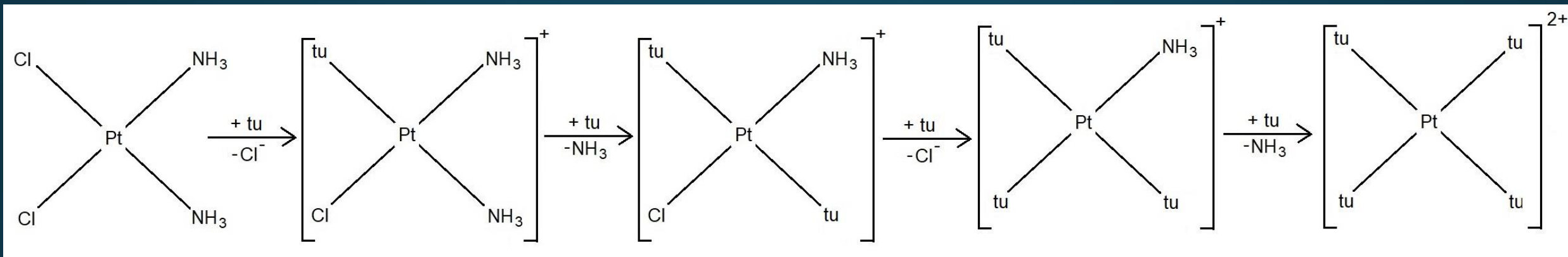
Notar a ordem do poder “diretor *trans*”



Na 1^a etapa, devia sair um NH₃, mas a ligação M-halogênio é mais lábil que M-N

Teste de Kurnakov

Distingue os isômeros *cis* e *trans* de complexos $[PtA_2X_2]$, onde A = amina e X = haleto, pela adição de tiourea (tu)



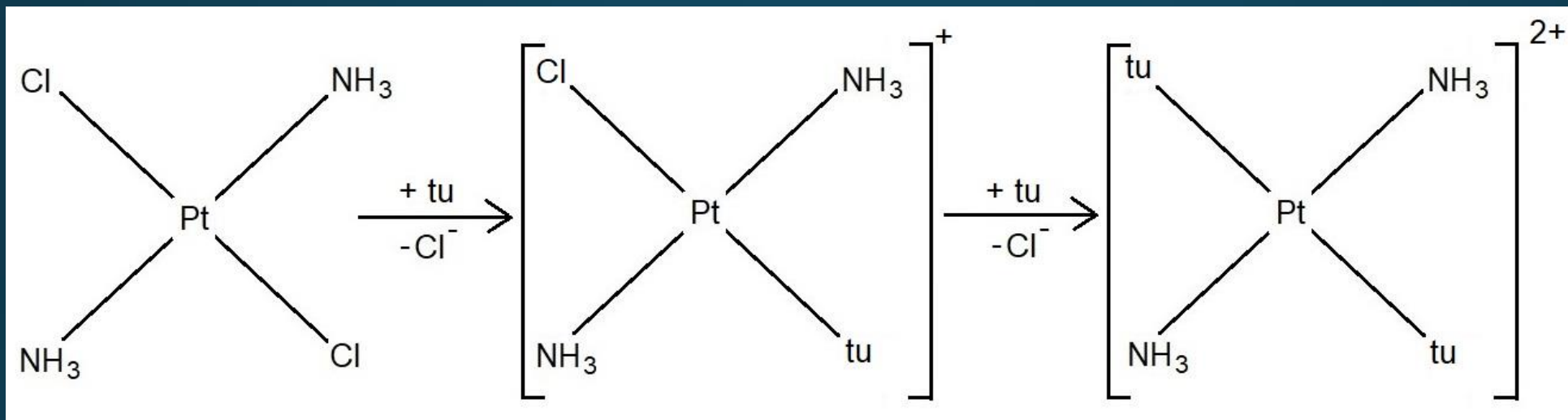
Notar a ordem do poder “diretor *trans*”



Na 1ª e 3ª etapas, devia sair um NH_3 , mas a ligação M-halogênio é mais lábil que M-N

Teste de Kurnakov

Distingue os isômeros *cis* e *trans* de complexos $[PtA_2X_2]$, onde A = amina e X = haleto, pela adição de tiourea (tu)



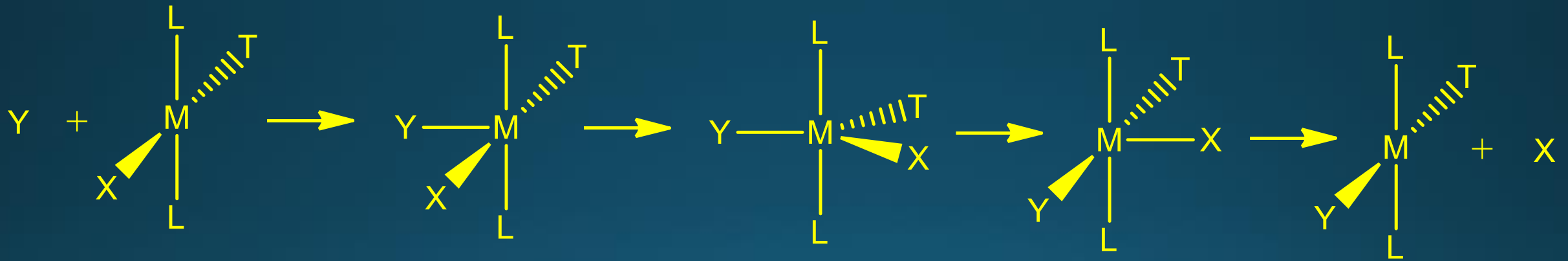
Notar a ordem do poder "diretor *trans*"



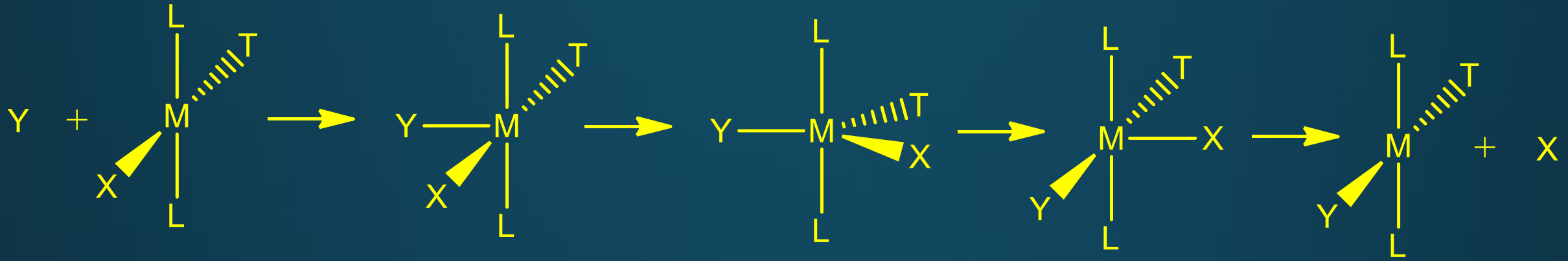
Na 1ª etapa, devia sair um NH_3 , mas a ligação M-halogênio é mais lábil que M-N

Mecanismo do Efeito *trans*

Considera-se um mecanismo Associativo



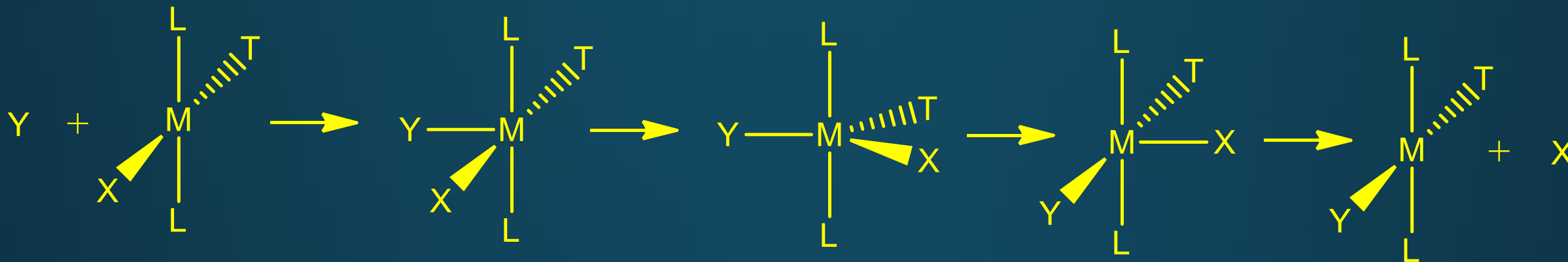
Mecanismo do Efeito *trans*



Dois efeitos devem ser considerados:

- Ligação σ do ligante para o metal (**influência *trans***)
- Ligação π do metal para o ligante (**efeito do estado de transição**)

Mecanismo do Efeito *trans*

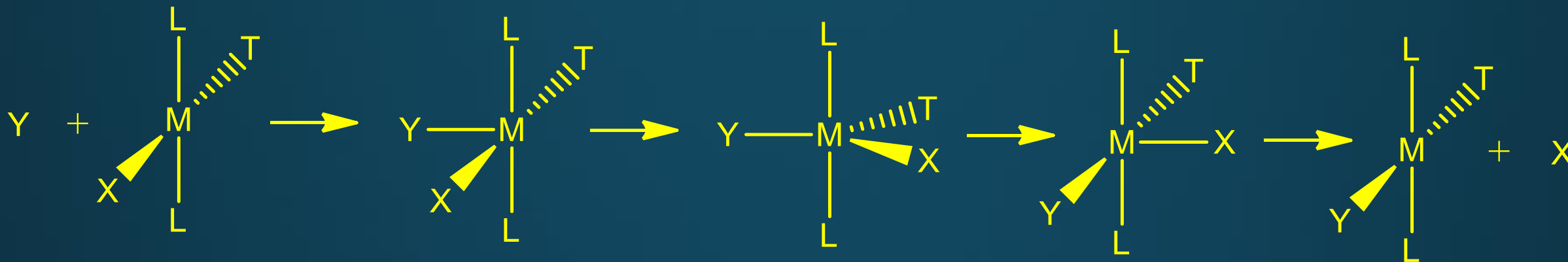


Influência *trans* (é uma consideração termodinâmica):

Trata-se do enfraquecimento da ligação oposta ao ligante diretor *trans*. Se um ligante é forte doador σ , ele “satura” o metal com densidade eletrônica, dificultando a ligação σ com o ligante em posição *trans* a ele. Explica o início da série do poder diretor *trans*.



Mecanismo do Efeito *trans*



Efeito do estado de transição:

Uma vez que o ligante de entrada adiciona densidade eletrônica ao átomo central, um ligante π receptor torna o metal mais eletrofílico, estabilizando o estado de transição e facilitando esse processo. Explica o final da série do poder diretor *trans*.



Mecanismo do Efeito *trans*

A série completa do poder diretor *trans* é uma combinação dos dois efeitos.

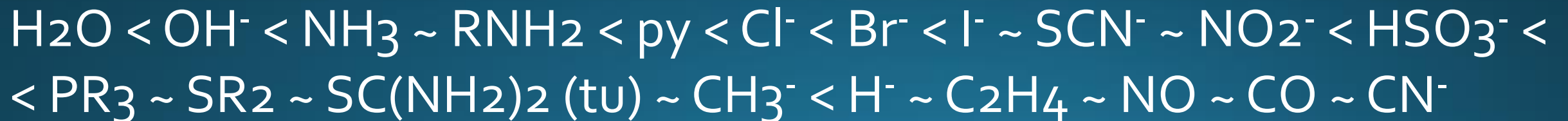
Influência *trans*



Efeito do estado de transição:



Efeito *trans*



Fim