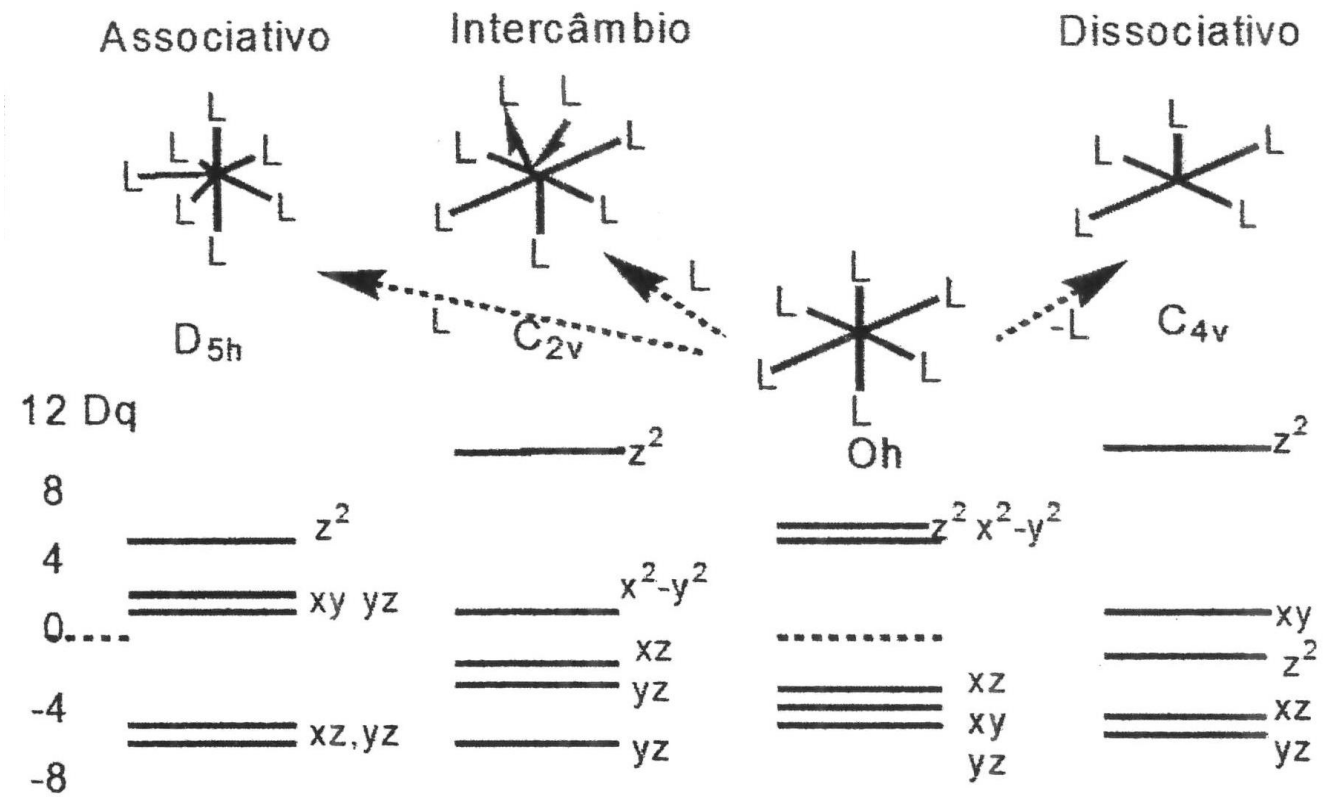
Universidade Federal do ABC

Cinética e reatividade de compostos de coordenação Oh

Universidade Federal do ABC

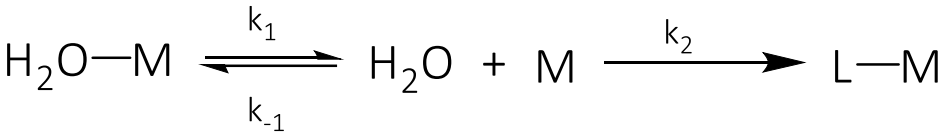
Reações em compostos octaédricos

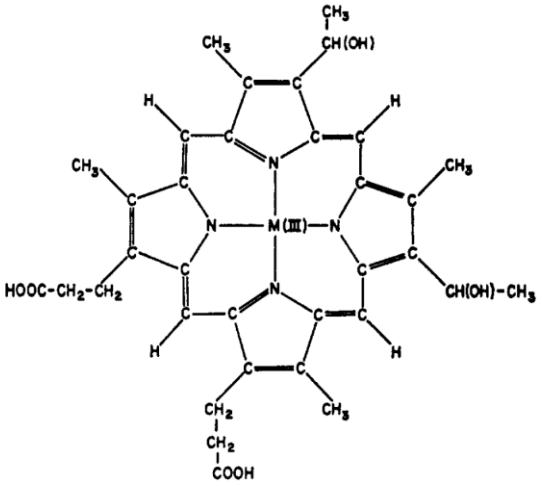


Dificuldade em diferenciar "D" do "I"

- Leis de velocidade

Dissociativo





$$-\frac{d[H_2O-M]}{dt}=\frac{k_1k_2[H_2O-M][X]}{k_{-1}[H_2O]+k_2[X]}$$

Se [X] é alta: $k_2[X] > k_{-1}[H_2O]$

$$-\frac{d[H_2O-M]}{dt}=k_{obs}[H_2O-M]$$

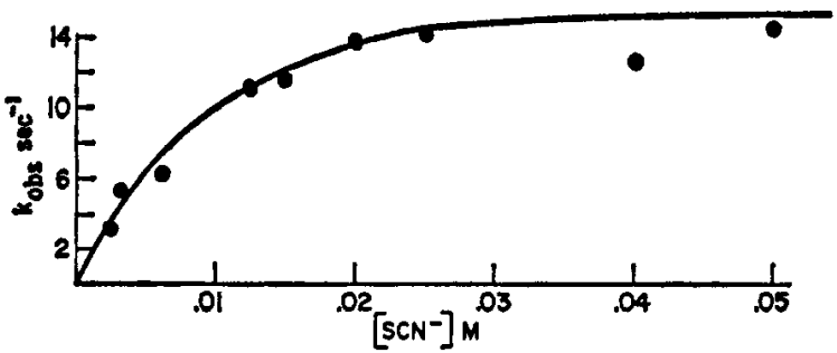
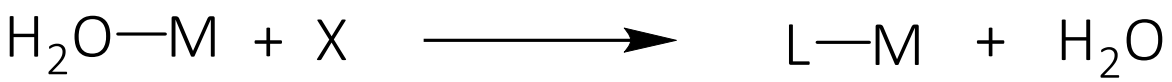


Figure 2. k_{obsd} *vs.* thiocyanate concentration for the reaction between $Co^{III}HP$ and SCN^- 25.0°, pH 7.2. The line was calculated from the rate constants in Table III.

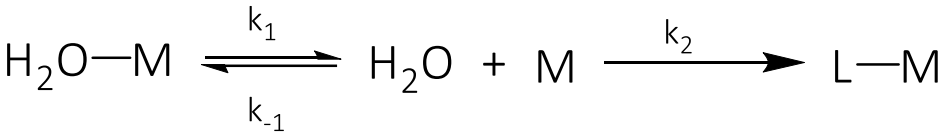
JACS, 1968, 90, 2527

Dificuldade em diferenciar "D" do "I"

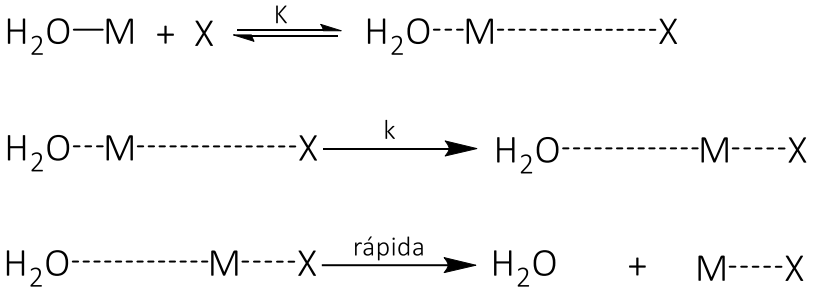


- Leis de velocidade

Dissociativo



Intercâmbio



$$-\frac{d[H_2O-M]}{dt}=\frac{k_1k_2[H_2O-M][L]}{k_{-1}[H_2O]+k_2[L]}$$

$$-\frac{d[H_2O-M]}{dt}=\frac{kK[H_2O-M][X]}{1+K[X]}$$

Se [L] é alta: $k_2[L] > k_{-1}[H_2O]$

Se [X] é alta:

$$-\frac{d[H_2O-M]}{dt}=k_{obs}[H_2O-M]$$

$$-\frac{d[H_2O-M]}{dt}=k_{obs}[H_2O-M]$$

Não é possível definir com grande certeza qual a etapa limitante do processo.

Grupos de saída

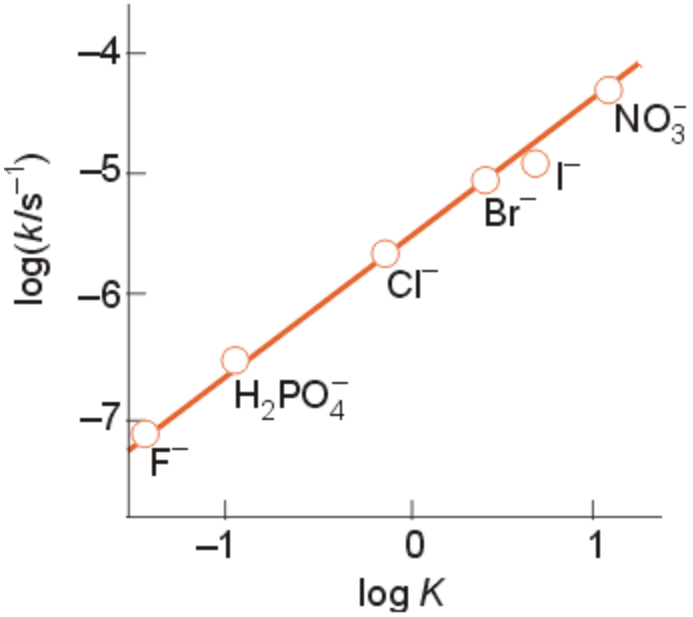
- Efeito nos mecanismos D e I_{da}

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^-$$

$$H_2O{-}M + X \overset{K}{\rightleftharpoons} H_2O{\cdots}M{\cdots\cdots}X$$

$$H_2O{\cdots}M{\cdots\cdots}X \xrightarrow{k} H_2O{\cdots\cdots}M{-\!-\!-}X$$

$$H_2O{\cdots\cdots}M{-\!-\!-}X \xrightarrow{\text{rápida}} H_2O + M{-\!-\!-}X$$



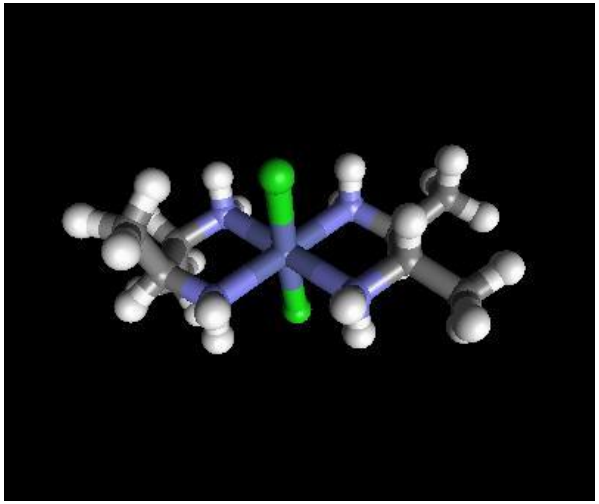
Universidade Federal do ABC

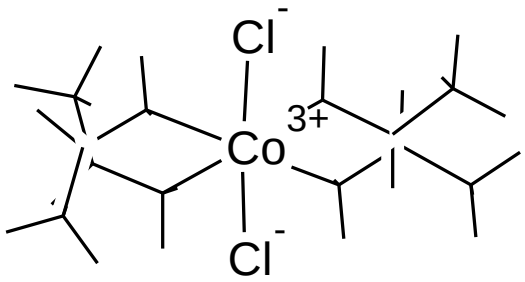
Ligantes espectadores

- Alteram a densidade eletrônica do átomo central (efeito indutivo)
  - Aumenta ou diminui a força de ligação com o grupo de saída

Efeitos estéricos

- Volume dos ligantes
  - Favorecimento do mecanismo dissociativo.





Universidade Federal do ABC

Outros efeitos

- Presença de ácido ou base no meio
  - Aumenta a velocidade de troca quando existem ligantes com pares de elétrons disponíveis.

$$[Cr(H_2O)_5F]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5 - - - F - - - H]^{3+}$$

$$[Cr(H_2O)_5 - - - F - - - H]^{3+} + H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{2+} + HF$$

  - Aumenta a velocidade de troca quando existem ligantes que podem ter prótons passíveis de serem abstraídos

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ + H_2O$$

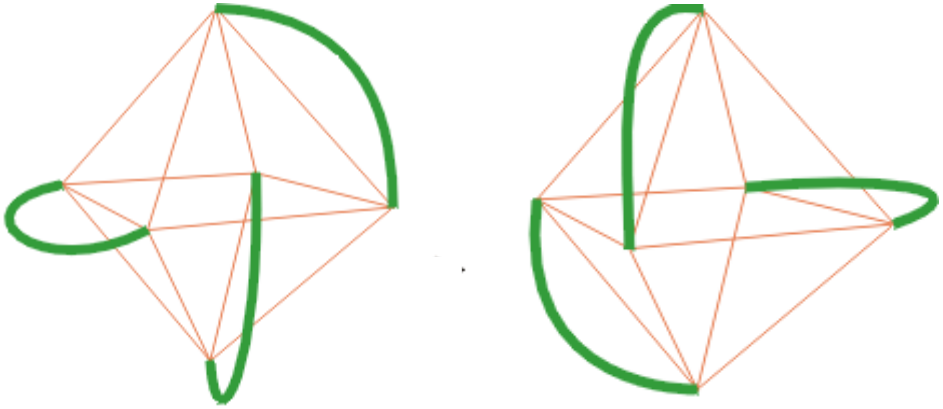
$$[Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ \rightarrow [Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+} + Cl^-$$

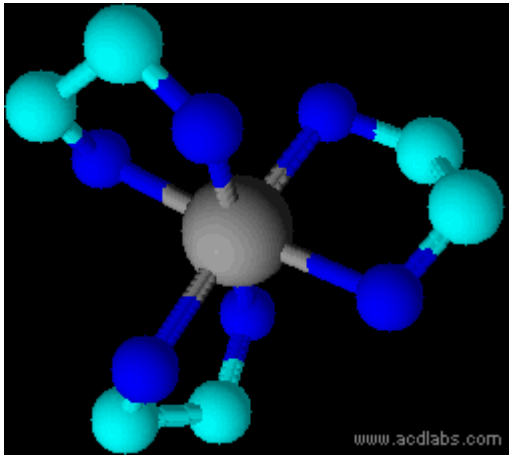
$$[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+} + H_2O \rightarrow \text{rápida} \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$$

- Presença de íons metálicos
  - Acelera a troca de ligantes através da interação de pares de elétrons do ligante de saída com o íon no meio.

Útil para a preparação de compostos de coordenação

Racemização e isomerização





$[Ni(en)_3]^{2+}$

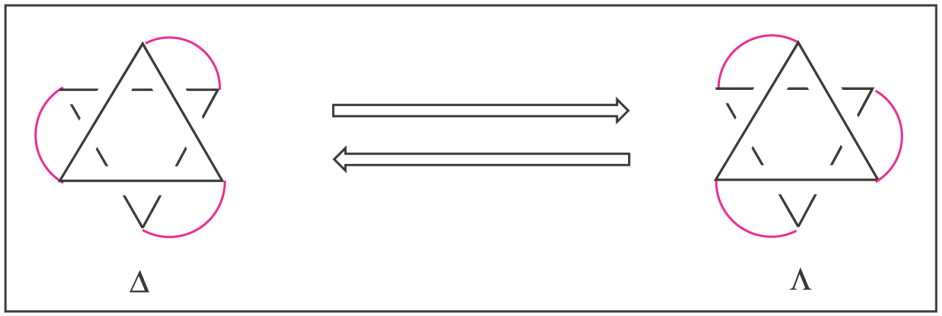
1ª hipótese: Dissociação de um ligante seguida da formação de quelato (50% de chance de formar cada isômero)

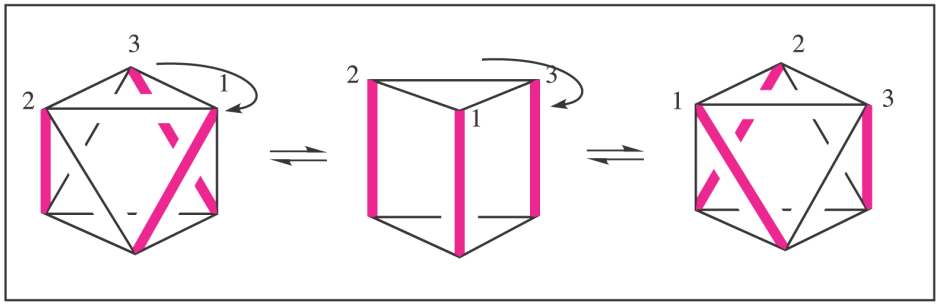
$[Ni(phen)_3]^{2+}$; $k_r = 1,5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$; $k_d = 1,6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

$[Fe(phen)_3]^{2+}$; $k_r = 6,7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$; $k_d = 0,7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

Universidade Federal do ABC

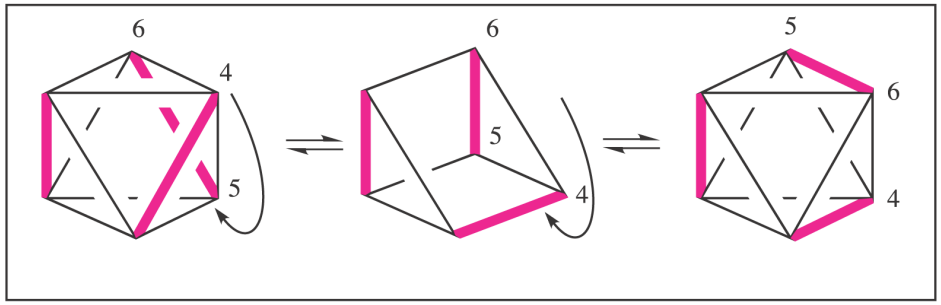
Torções





(a)

Bailar



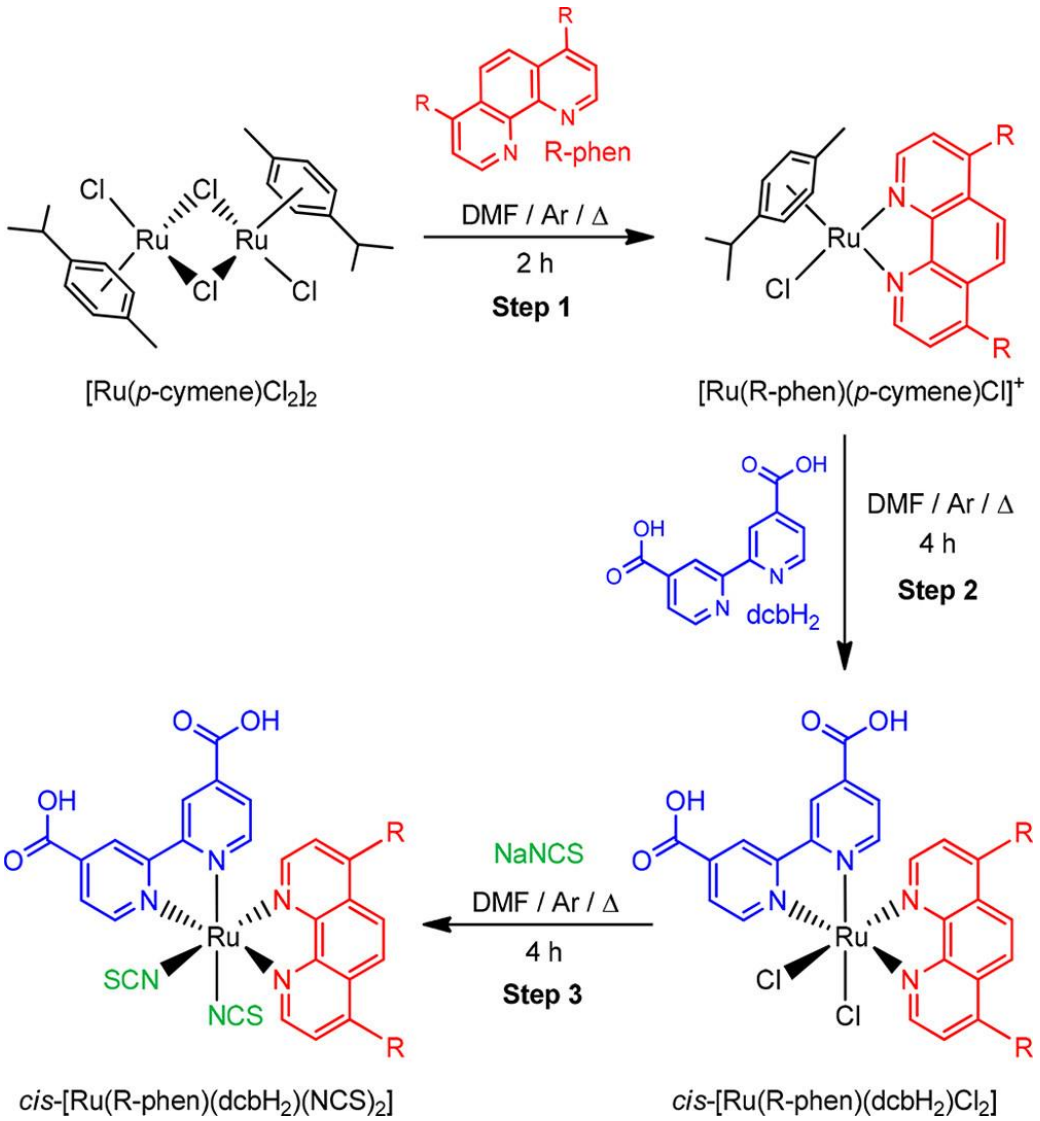
(b)

Ray- Dutt

Universidade Federal do ABC

Estudo de caso

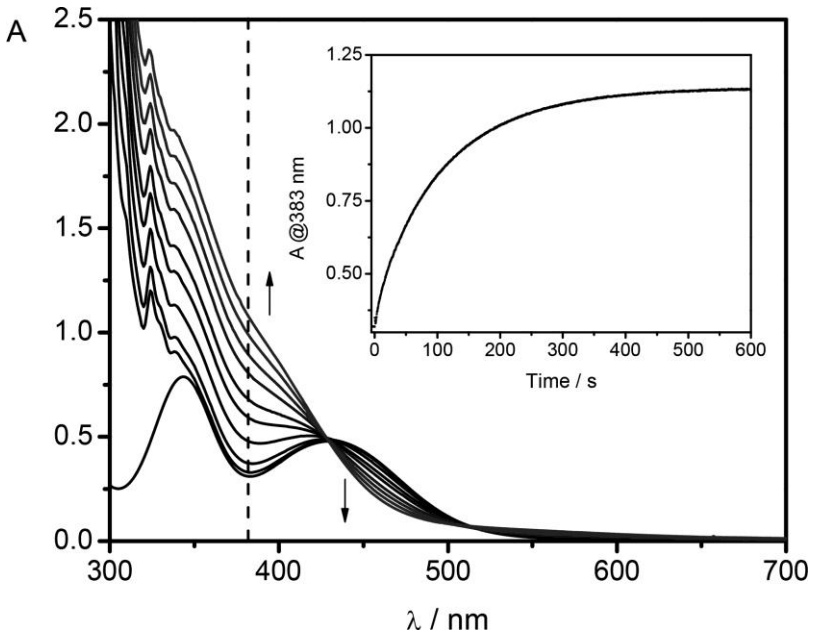
A.V. Muller; A.S. Polo; Inorg. Chem. 2018, 57, 21, 13829-13839

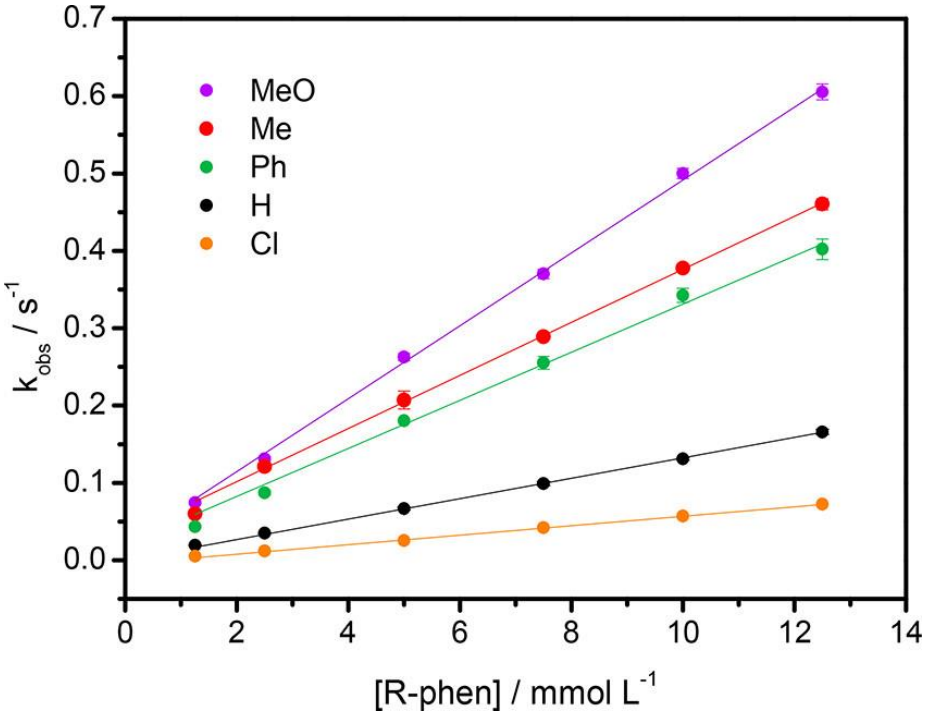


Universidade Federal do ABC

Estudo de caso

A.V. Muller; A.S. Polo; Inorg. Chem. 2018, 57, 21, 13829-13839

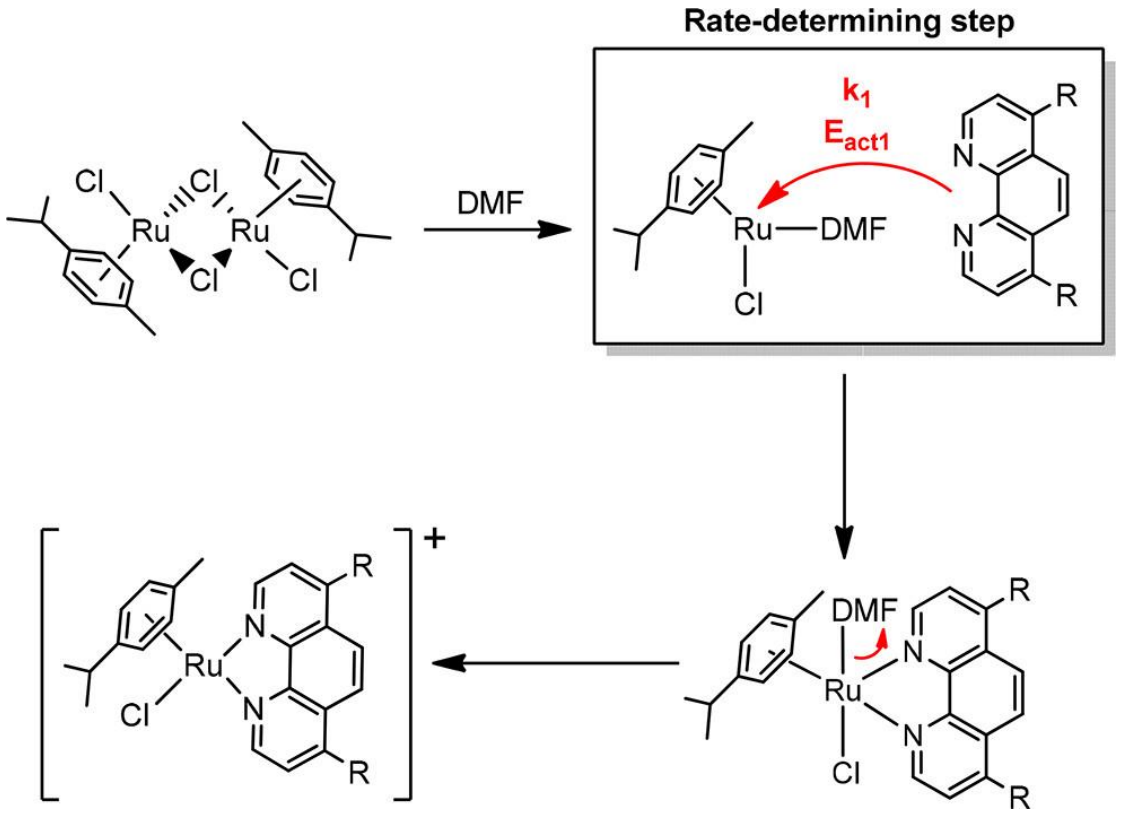




Universidade Federal do ABC

Estudo de caso

A.V. Muller; A.S. Polo; Inorg. Chem. 2018, 57, 21, 13829-13839



Universidade Federal do ABC

Estudo de caso

A.V. Muller; A.S. Polo; Inorg. Chem. 2018, 57, 21, 13829-13839