

## Mecanismos de reacções

Tabela - Energia relativa das orbitais **d** para várias geometrias (unidades Dq)

NC	Estrutura	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
2	Linear <sup>a</sup>	-6,28	10,28	-6,28	1,14	1,14
3	Triangular <sup>b</sup>	5,46	-3,21	5,46	-3,86	-3,86
4	Tetraédrica	-2,67	-2,67	1,78	1,78	1,78
4	Quadrangular plana <sup>b</sup>	12,28	-4,28	2,28	-5,14	-5,14
5	Bipirâmide trigonal <sup>c</sup>	-0,82	7,07	-0,82	-2,72	-2,72
5	Pirâmide quadrangular <sup>c</sup>	9,14	0,86	-0,86	-4,57	-4,57
6	Octaédrica	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00
7	Bipirâmide. pentagonal <sup>c</sup>	2,82	4,93	2,82	-5,28	-5,28

<sup>a</sup> ligandos segundo o eixo dos zz

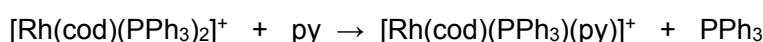
<sup>b</sup> ligações no plano xy

<sup>c</sup> base no plano xy

- Ordene por ordem crescente de velocidade de substituição de NH<sub>3</sub> por H<sub>2</sub>O os complexos [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> e [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>? Justifique.
- A reacção [Ni(CO)<sub>4</sub>] + L → [Ni(CO)<sub>3</sub>L] + CO, em que L é uma fosfina, ocorrem à mesma velocidade, independentemente da fosfina usada.
  - O mecanismo é dissociativo ou associativo? Justifique e esquematize-o.
  - A substituição de ligandos carbonilo por fosfinas é muito mais lenta no complexo [Cr(CO)<sub>6</sub>]. Explique a diferença de velocidades observada e indique o mecanismo da reacção.
- Admitindo que o mecanismo é dissociativo, discuta se a reacção de substituição de ligandos seria mais rápida em aquocomplexos de Co(II) ou nos análogos de Co(III). Calcule o valor aproximado da energia de activação com base nos valores da tabela acima.
- Racionalize os valores de  $k_{obs}$  para a reacção de substituição de Cl por Y no complexo cis-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>LCI]. Descreva o mecanismo da reacção.

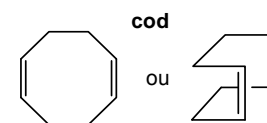
L	fenilo, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>-</sup>	o-tolilo, (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	mesitilo, {1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sup>-</sup>
$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )	0,08	0,0002	0,000001

- Considere a reacção do complexo quadrangular plano:



Em condições de pseudo-primeira ordem, com  $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2\}^+] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a variação de  $k_{obs}$  com  $[\text{py}]$  é a seguinte:

[py] (molL <sup>-1</sup> )	0,00625	0,0125	0,025	0,05
$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )	27,85	30,06	34,10	42,04

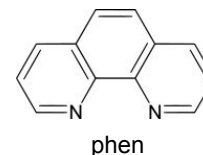


Verifique se os dados são compatíveis com a existência de dois caminhos competitivos para a reacção e escreva a equação de velocidades correspondente.

Determine os valores das constantes de velocidade e esquematize o mecanismo.

6. A velocidade da reacção de hidrólise do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  é acelerada em meio ácido quando  $\text{X} = \text{F}^-$  (de  $6,2 \times 10^{-10}$  para  $1,4 \times 10^{-8}$ ), mas isso não acontece quando  $\text{X} = \text{NH}_3$ . Justifique, com base no mecanismo da reacção.
7. A reacção de transferência electrónica entre  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  e  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  deve ocorrer por um mecanismo de esfera interna ou de esfera externa? Justifique.
8. Considere as reacções de transferência electrónica indicadas na tabela:

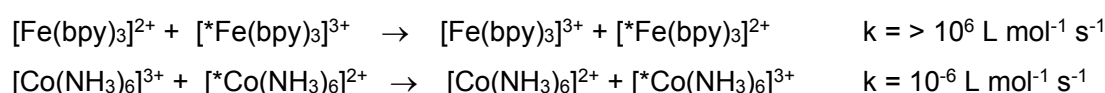
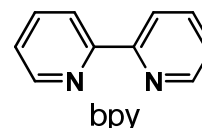
Reacção	Reagentes	$k$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
i	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [^*\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$10^4$
ii	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [^*\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$10^{-8}$
iii	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [^*\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$	40



Escreva as equações das reacções, indique as características electrónicas dos complexos e justifique os valores relativos das constantes de velocidade observadas.

9. Na reacção de  $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  com  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  em solução aquosa foi identificado o intermediário  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . O que sugere esta observação sobre o mecanismo da reacção? Esquematize o mecanismo e indique os produtos finais.
10. A velocidade de transferência electrónica na reacção do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  com  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  aumenta de 25 para  $1,4 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  quando M passa de V(II) para Cr(II). Complete a equação da reacção, caracterize electronicamente todas as espécies e justifique os valores observados, com base no mecanismo da reacção.

11. Justifique as velocidades relativas das duas reacções seguintes, descrevendo o mecanismo e as características electrónicas dos complexos.



12. Considere as reacções de transferência electrónica i e ii indicadas na tabela seguinte.

Reacção	Reagentes	$k$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
i	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\sim 2 \times 10^{-5}$
ii	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{I})]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$3 \times 10^6$

Indique os produtos das reacções, as características electrónicas dos complexos e justifique os valores relativos das constantes de velocidade observadas, com base no mecanismo proposto para cada reacção.