



MECANISMOS DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

E DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO PLANOS

Profa. Sílvia Dias

BIBLIOGRAFIA

- 1) Shriver, D. F., Atkins, P. W.; “Química Inorgânica”, Bookman, São Paulo, 2008.
- 2) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Gaus, P. L.; “Advanced Inorganic Chemistry”, Wiley, New York, 1988.
- 3) Basolo, F., Pearson, R. G.; “Mechanisms of Inorganic Reactions”, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- 4) Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; “Inorganic Chemistry”, 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

Poderia ser assumido que o mecanismo de uma reação de transferência de elétrons seria bem simples.

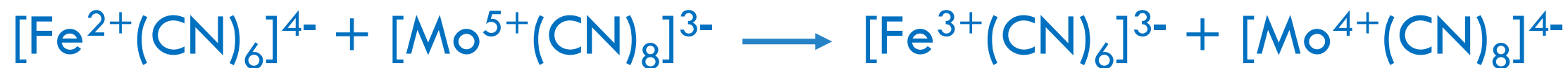
Reações em solução são complicadas porque as espécies oxidantes e redutoras estão rodeadas por escudos de ligantes e moléculas solvatantes.

Reações de transferência de elétrons têm sido divididos em dois mecanismos:

- 1) mecanismo de esfera externa
- 2) mecanismo de esfera interna

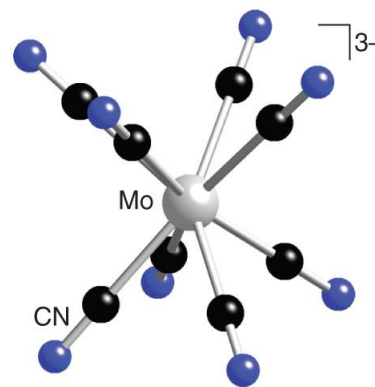
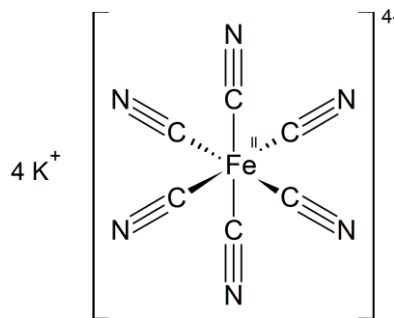
OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: MECANISMO DE ESFERA EXTERNA

Considere a reação:



Neste tipo de reação, as ligações químicas **não** são formadas e nem rompidas.

Tal reação pode ser considerada através de um modelo de uma simples colisão.



A velocidade da reação é mais rápida que a troca de um ligante CN^- em ambos os reagentes. Portanto, o processo consiste na transferência de elétrons de um complexo estável para outro sem a quebra das ligações Fe-CN ou Mo-CN .

Transferência de elétron de **esfera externa**:

- (1) $\text{O} + \text{R} \rightarrow [\text{O}\cdots\text{R}]$ Formação do complexo precursor (oxidante-redutor);
- (2) $[\text{O}\cdots\text{R}] \rightarrow [\text{O}\cdots\text{R}]^*$ Ativação do complexo precursor (reorganização do solvente e comprimento de ligações M-L), antes da transferência de elétrons;
- (3) $[\text{O}\cdots\text{R}]^* \rightarrow [\text{O}^-\cdots\text{R}^+]$ Transferência de elétron;
- (4) $[\text{O}^-\cdots\text{R}^+] \rightarrow \text{O}^- + \text{R}^+$ Dissociação do par iônico nos produtos.

EXEMPLO:



$\Delta G^\ddagger = 33 \text{ kJ/mol}$ (energia de ativação).

ΔG^\ddagger é diferente de zero porque para que ocorra uma transferência de elétron, as energias dos orbitais eletrônicos participantes devem ser as mesmas como requerido pelo princípio de Franck-Condon: “Transições eletrônicas são tão rápidas (10^{-15} s) em comparação com o movimento nuclear (10^{-12} s) que durante o ato de uma transição eletrônica, os núcleos não alteram apreciavelmente suas posições ou suas energias cinéticas”.

O elétron é transferido do orbital t_{2g} do Fe^{2+} para um orbital t_{2g} do Fe^{3+} :

Raios iônicos diferentes \rightarrow energia dos orbitais diferentes

Se a transferência de elétron ocorresse sem uma entrada (ganho) de energia, os produtos obtidos seriam o complexo de Fe^{2+} com comprimento de ligação típico de Fe^{3+} e vice-versa. Ambos, então relaxariam e liberariam energia, o que claramente violaria a primeira lei da termodinâmica.

De fato, tem que existir um ganho de energia para que a transferência de elétrons proceda, e o processo ocorre com o encurtamento das ligações no complexo de Fe^{2+} e aumento do comprimento das ligações no complexo de Fe^{3+} até os orbitais participantes estarem com a mesma energia.

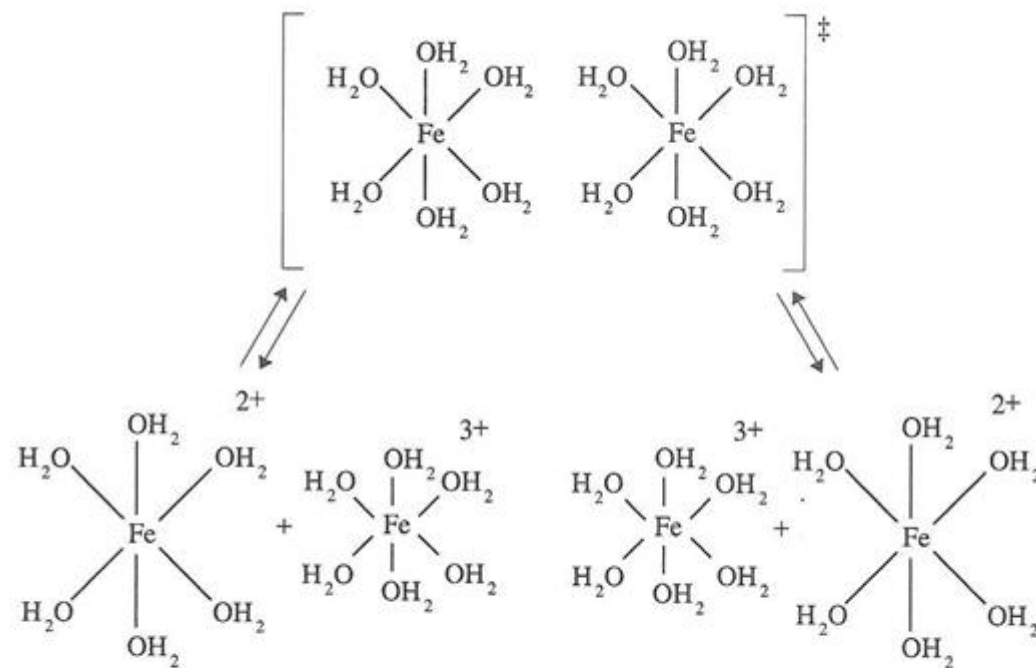


Fig. 13.8 Extension and compression of the Fe—O bonds in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, respectively, to form an activated complex in which all metal-ligand distances are identical, a prerequisite for electron transfer between the two complexes. [From Lewis, N. A. *J. Chem. Educ.* 1980, 57, 478–483. Used with permission.]

Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; “Inorganic Chemistry”, 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

A energia de ativação é a soma de três termos:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\ddagger}^\ddagger + \Delta G_i^\ddagger + \Delta G_o^\ddagger$$

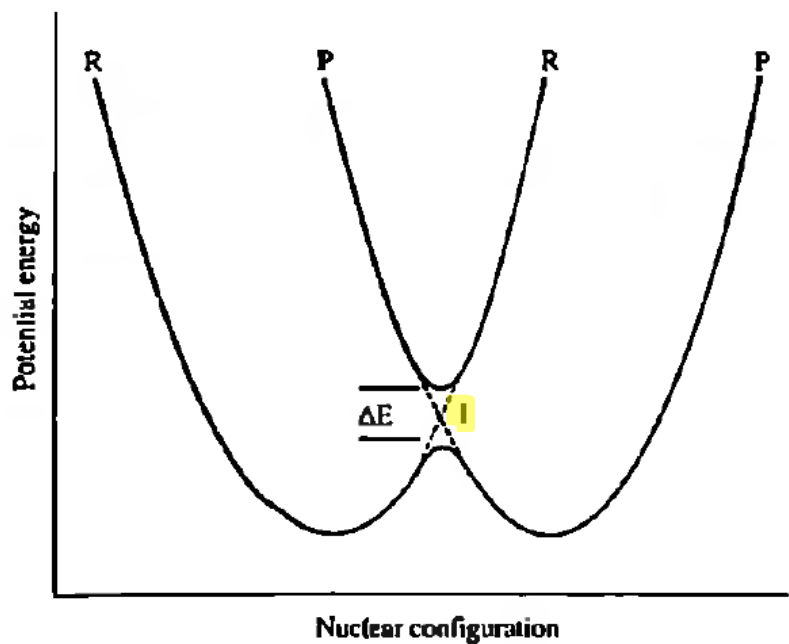
$\Delta G_{\ddagger}^\ddagger$ → energia para trazer O e R na configuração correta;

ΔG_i^\ddagger → energia para aumentar-diminuir o comprimento de ligação (orbitais de energia igual);

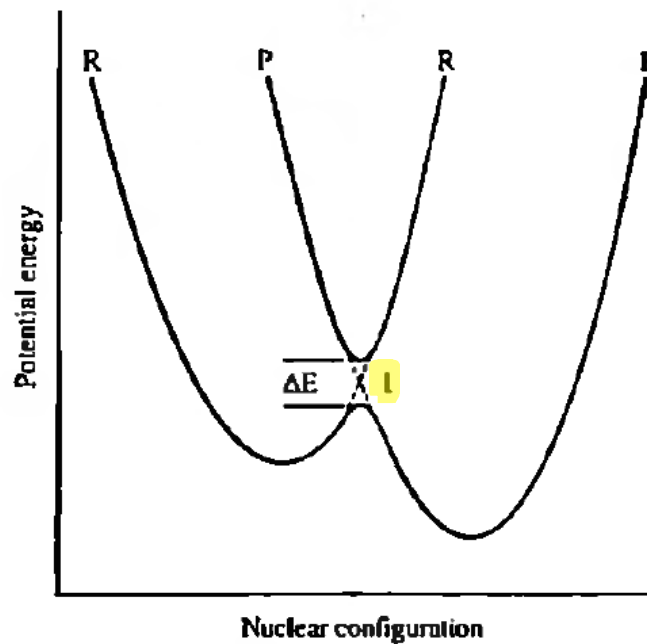
ΔG_o^\ddagger → energia para reorganização do solvente na primeira esfera de coordenação.

Diagramas de energia potencial podem esclarecer a conexão entre movimento molecular e a transferência de elétrons:

A energia potencial de todos os reagentes e produtos e solvente com seus respectivos núcleos, antes da transferência de elétron* pode ser aproximado como um potencial harmônico. (*reagentes e depois da transferência de elétrons, produtos). Os reagentes e produtos têm a mesma energia pois são complexos similares (a).



(a)



(b)

Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; "Inorganic Chemistry", 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

(a) Potential energy diagram for a homonuclear electron transfer reaction such as



(b) Potential energy diagram for a heteronuclear electron transfer reaction. Each diagram represents a cross section of the total potential energy of reactants (R) and products (P) in configurational space. Electron transfer may occur at I, the intersection of the two potential energy surfaces, where the energies of the participating orbitals are equal.

Ponto I (interseção das curvas): a energia dos orbitais dos complexos são iguais.

Para haver a transferência de elétron tem que ocorrer o acoplamento do movimento vibracional e eletrônico.

Extensão desta interação (acoplamento) está relacionado a ΔE :

ΔE pequeno \rightarrow acoplamento forte \rightarrow ΔG^\ddagger pequeno \rightarrow transferência do elétron favorável \rightarrow reação rápida.

ΔE grande \rightarrow acoplamento pequeno \rightarrow ΔG^\ddagger grande \rightarrow transferência do elétron dificultada \rightarrow reação lenta.

A importância da magnitude das distorções da ligação é mostrada para a reação:



k_2 (constante de veloc. 2ª ordem) = $10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (reação lenta).



Necessita-se considerável alongamento da ligação $\text{Co}^{3+}-\text{N}$ e compressão da ligação $\text{Co}^{2+}-\text{N}$ antes da transferência de elétrons.

Para o par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Consistente com um pequeno ajuste de comprimento de ligação antes da transferência.

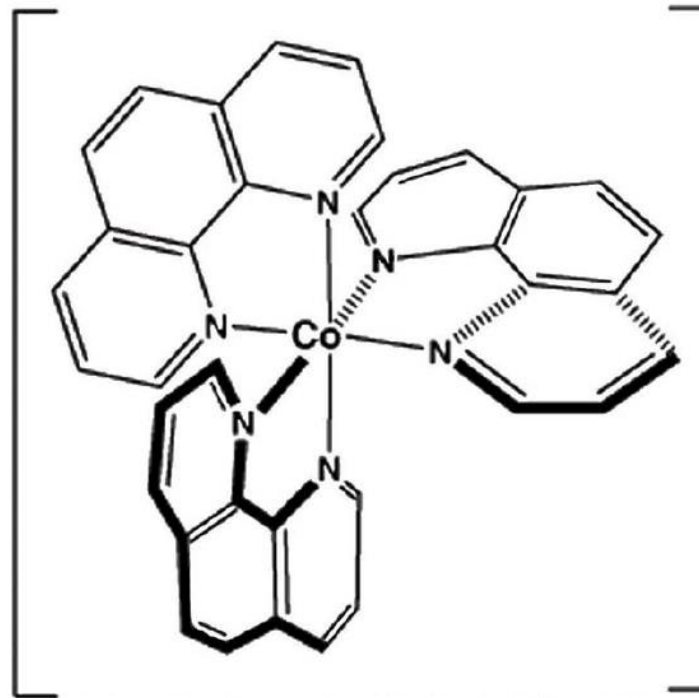
Apenas um pequeno ajuste nos comprimentos de ligação dos complexos é necessária antes da transferência de elétron.

Os sistemas de Co e Ru não são totalmente análogos, já que Co vai de um complexo baixo spin d^6 para um alto spin d^7 , enquanto Ru permanece como baixo spin para ambas as formas oxidada e reduzida.

A natureza do ligante tem influência significativa na velocidade da reação:

Ex.: $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$: $k_2 = 40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$;

phen (fenantrolina), tem sistema π de elétrons que fornece uma passagem fácil de elétrons.



OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: MECANISMO DE ESFERA INTERNA

Reações de esfera interna são mais complicadas do que as de esfera externa porque além da transferência de elétrons, ligações químicas são quebradas e formadas. Um ligante que faz uma ponte entre dois metais está intimamente envolvido na transferência do elétron.

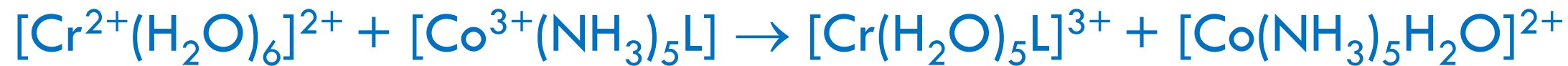
Um exemplo clássico deste tipo de mecanismo foi fornecido por Taube et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4118).

O sistema envolve a redução do Co^{3+} , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, por Cr^{2+} , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e foi escolhido porque:

- (1) ambos Co^{3+} e Cr^{3+} formam complexos inertes e
- (2) os complexos de Co^{2+} e Cr^{2+} são lábeis.

Sob estas condições, o átomo de Cl, enquanto permanece firmemente ligado ao íon inerte Co^{3+} , pode deslocar uma molécula de água do complexo lábel Cr^{2+} para formar um intermediário ponte.

Pode-se identificar as etapas individuais para o mecanismo de esfera interna. Vamos fazer isto através de uma reação específica:



Etapa 1: Formação do complexo precursor

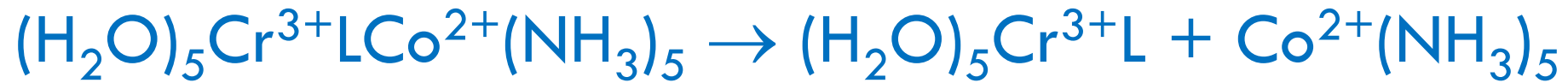


Etapa 2: Transferência do elétron intramolecular e formação do complexo sucessor



O cloroaquo complexo de Cr^{3+} é inerte, mas o Co^{2+} é lábil, assim o intermediário se dissocia com o átomo de Cl ficando com o Cr.

Etapa 3 : Dissociação do complexo sucessor nos produtos



A espécie penta-coordenada de Co^{2+} imediatamente pega uma molécula de água para preencher sua sexta posição de coordenação e então se hidrolisa rapidamente para $[Co^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$. Formalmente, tal reação de esfera interna consiste da transferência de um átomo de Cl do Co para Cr, diminuindo o estado de oxidação do primeiro, mas aumentando o do último.

A importância da natureza do ligante ponte em uma reação de esfera interna é apresentada na Tabela a seguir:

Rate constants for the reaction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ with Cr^{2+} ^a

X	k, M ⁻¹ s ⁻¹
NH ₃	8.9 × 10 ⁻⁵
H ₂ O	0.5
OH ⁻	1.5 × 10 ⁶
F ⁻	2.5 × 10 ⁵
Cl ⁻	6 × 10 ⁵
Br ⁻	1.4 × 10 ⁶
I ⁻	3 × 10 ⁶
N ₃ ⁻	3 × 10 ⁵

^a Basolo, F.; Pearson, R. *G. Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1967.

A redução do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ é cerca de 10^{10} mais rápida do que a redução do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. O ligante amônia ligado não tem pares de elétrons não ligantes para doar ao segundo metal. Assim a redução do complexo hexamin não pode proceder por um mecanismo de esfera interna.

Se ligantes não estão disponíveis para fazer a ponte entre os dois metais, um mecanismo de esfera interna pode ser descartado.

Uma segunda característica importante de uma reação de esfera interna é que sua velocidade pode não ser mais rápida do que a velocidade de troca do ligante na ausência de uma reação redox, desde que a troca do ligante é uma parte interna do processo. Como já foi dito, reações de transferência de elétrons devem ser de esfera externa se elas procederem mais rápidas do que a troca do ligante.

Normalmente é difícil distinguir entre mecanismos de esfera externa e interna. A lei de velocidade é de pouca ajuda já que ambos os tipos de reações de transferência de elétrons usualmente são de segunda ordem:

$$\text{Velocidade} = k[\text{oxidante}][\text{redutor}]$$

Além disso, embora o ligante cloro tenha sido transferido do oxidante para o redutor, nem sempre é o caso que o ligante ponte é transferido em uma reação de esfera interna.

Depois da transferência de elétrons ocorrer no complexo dinuclear, a dissociação subsequente pode deixar o ligante que funcionou como ponte ligado ao metal que este começou a reação. Se o ligante ponte estabilizou seu complexo original mais do que o novo complexo, não é surpresa que não ocorra a transferência.



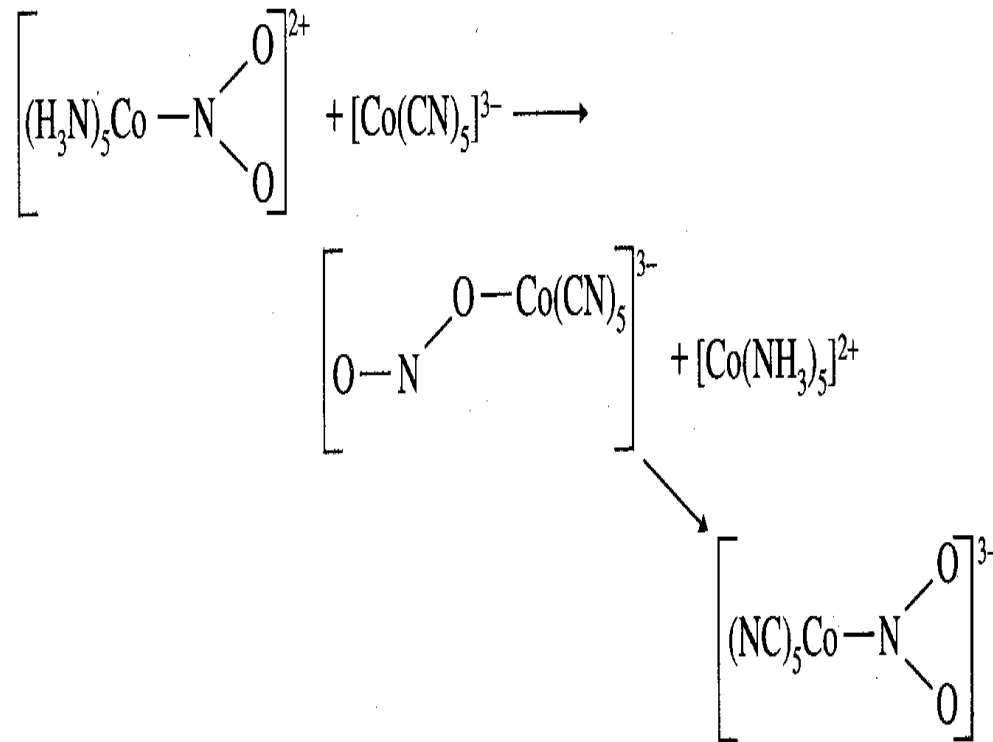
Provavelmente o C do grupo ciano estabiliza a configuração d^6 (Fe^{2+}) do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mais do que se o grupo ciano estivesse ligado através do N iria estabilizar uma configuração d^6 (Co^{3+}) no $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NC})]^{3-}$.

Se o ligante ponte contém somente um átomo (e.g., Cl^-), ambos os átomos metálicos do complexo devem estar ligados a ele.

Contudo, se o ligante ponte contém mais que um átomo (e.g., SCN^-), os dois átomos metálicos podem ou não estar ligados ao mesmo átomo do ligante ponte (ataque adjacente ou remoto).

Um ataque remoto pode conduzir a ambos os isômeros de ligação:

Exemplo: o nitrito complexo favorecido cineticamente se isomeriza para o nitro complexo (favorecido termodinamicamente) em segundos.



REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADO-PLANOS

Complexos com configurações eletrônicas d^8 usualmente são tetracoordenados e possuem geometrias quadrado planas. Esses incluem: Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} (também algumas vezes tetraédricos e frequentemente octaédricos), Ir^+ , Rh^+ , Co^+ e Au^{3+} .

Complexos de Pt^{2+} são atrativos pois são estáveis, relativamente fáceis de serem preparados e sofrem reações de troca de ligantes à velocidades lentas o suficiente para serem estudadas.

Razão das veloc. Pt(II):Pd(II):Ni(II) = 1:10⁵:10⁷.

Os complexos quadrados são, devido a solvatação, efetivamente tetragonais na maior parte dos solventes.

As moléculas do solvente(s) são lábeis e são substituídas por nucleófilos que possam se aproximar mais de M e, assim causar a ejeção de um dos ligantes existentes no plano do quadrado.

Estudos da década de 1960 a respeito da hidrólise da *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ continuam a despertar interesse devido a habilidade desse complexo em inibir o crescimento de tumores malignos.

Acredita-se que a **atividade biológica** deste composto envolve a **coordenação do DNA à Pt**, e os detalhes desta interação permanecem sob intenso estudo.

Contudo, é consenso que antes da complexação com DNA, os **grupos cloro** são **reversivelmente substituídos por água**, assim, auxiliando na transferência da droga do sangue para a **célula do tumor**, onde a **água ou os ligantes cloretos** podem ser deslocados por grupos doadores de DNA (guanina).

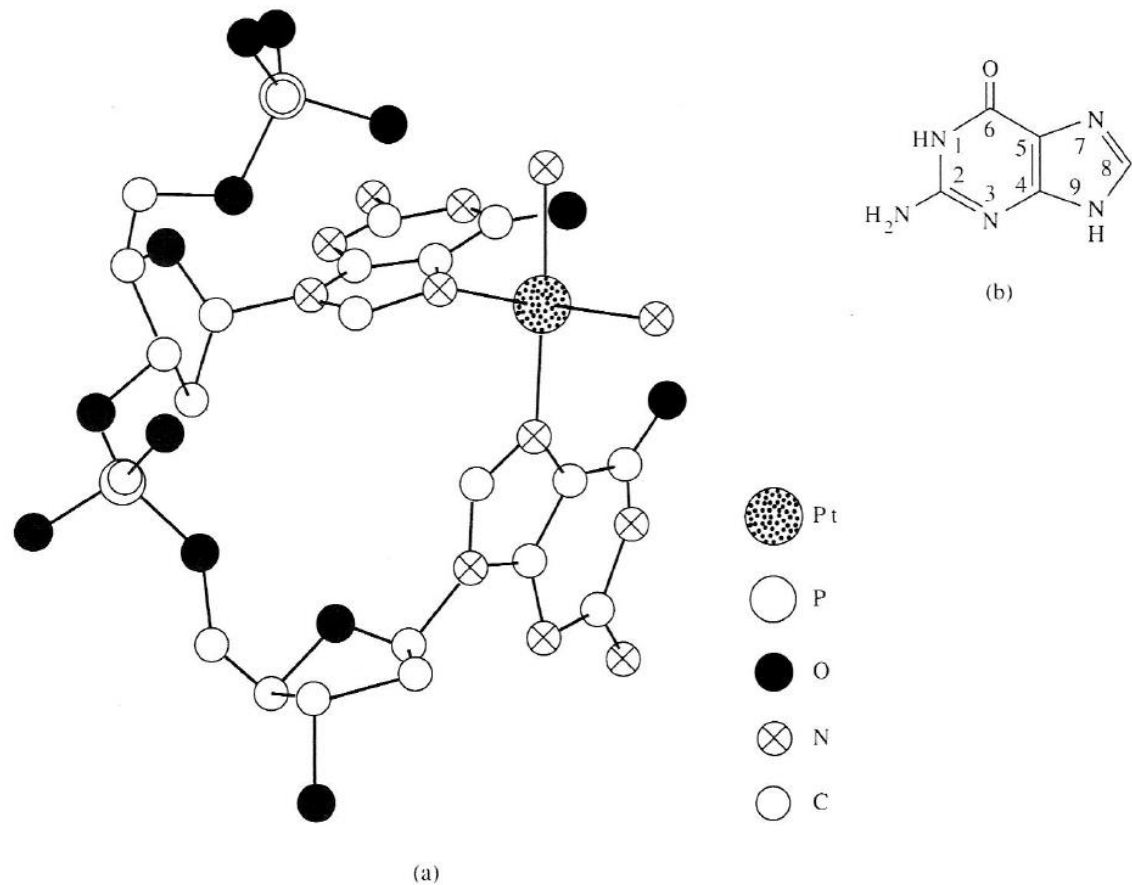


Fig. 19.31 (a) Structure of the $\text{cis}-(\text{NH}_3)_2\text{Pt}\{\text{d}(\text{pGpG})\}$ complex, where $\text{d}(\text{pGpG}) =$ guanine deoxyribose phosphate dinucleotide. (b) Numbering system of guanine to indicate N7. [From Sherman, S. E.; Gibson, D.; Wang, A. H.-J.; Lippard, S. J. *Science* **1985**, *230*, 412-417. Reproduced with permission.]

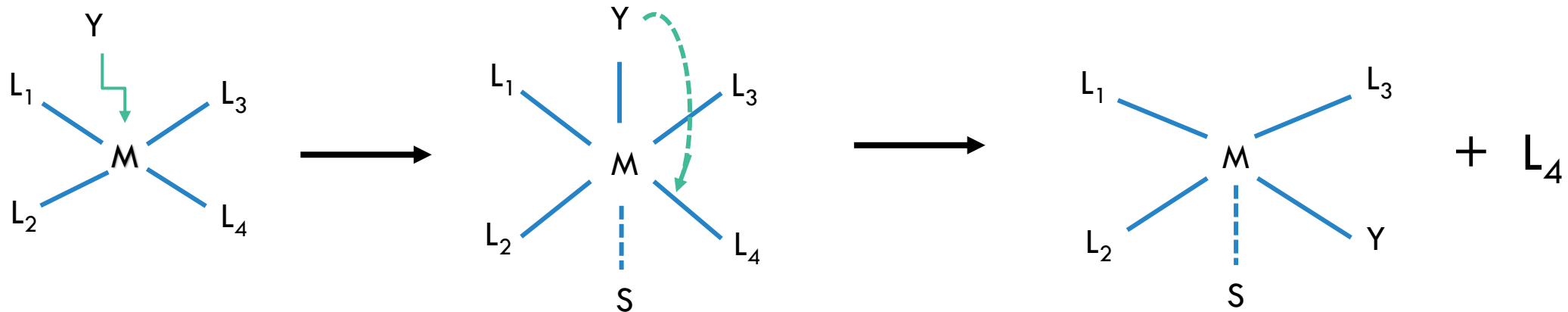


Scanning electron microphotographs. (left) Normal *E. coli* bacteria. (right) *E. coli* grown in a medium containing a few parts per million of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, cisplatin. Same magnification in both pictures. The drug has inhibited cell division, but not growth, leading to long filaments. (Photos by D. Beck, Bowling Green University).

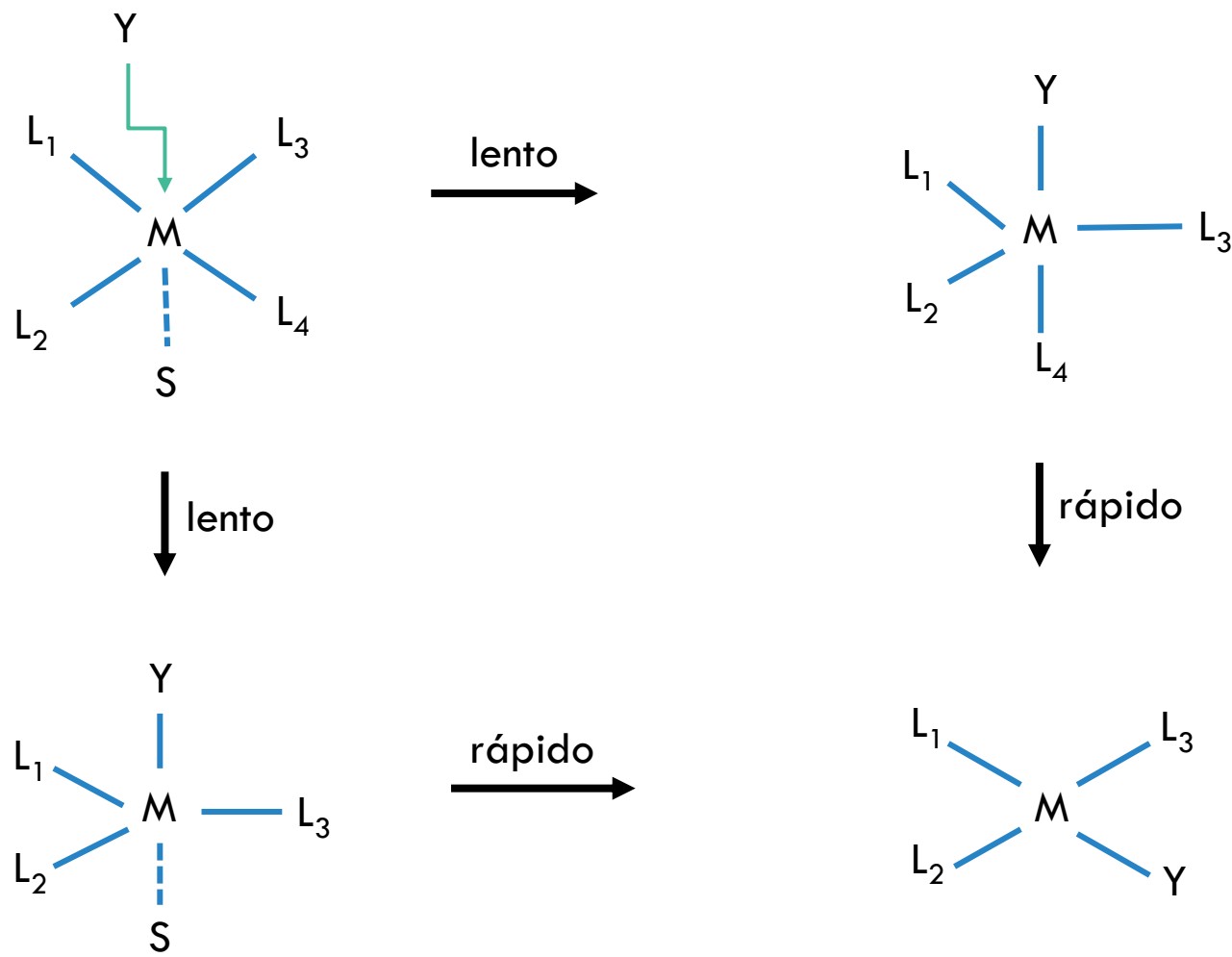
Kotz, J. C.; Purcell, K.F. *Chemistry & Chemical Reactivity*, 2nd edition, 1991.

O mecanismo preferencial ocorre por um processo associativo do ligante de entrada à esfera de coordenação do metal, que não é muito congestionada. Há dois mecanismos para esta substituição:

1) Formação de um complexo ativado piramidal-quadrado, no qual o ligante mais lábil (L_4) é ejetado.



2) Formação de um complexo ativado **bipiramidal-trigonal**, o qual pode ocorrer por **dois caminhos**:



Exemplo: Reações em solução aquosa:



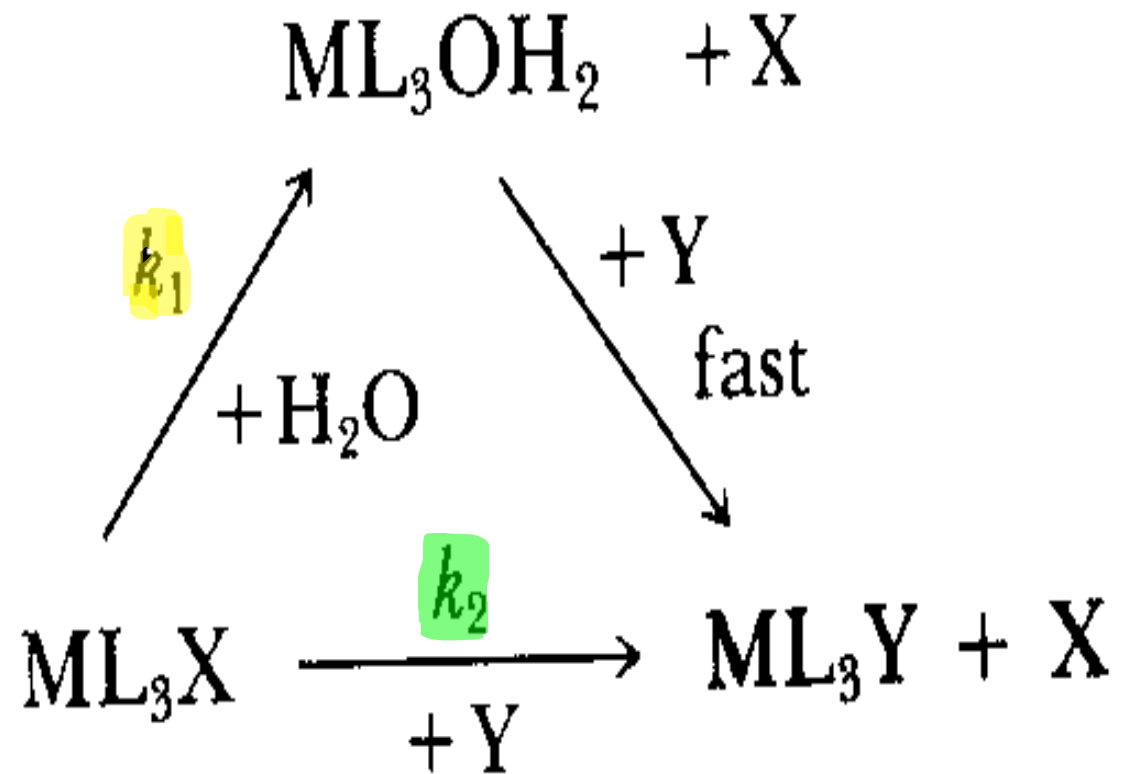
L → ligante não lábil; X → ligante de saída (lábil); Y → ligante de entrada

Lei de velocidade: $\text{vel} = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}]$

-Uma Lei de velocidade com dois termos indica que dois caminhos são disponíveis para reação. O seguinte esquema é representativo deste processo:

O primeiro caminho (k_1) representa um processo de duas etapas no qual X é substituído primeiro pelo solvente (H_2O) na etapa determinante da velocidade, e então o caminho k_1 é completado quando o ligante H_2O é substituído rapidamente por Y .

O segundo caminho (k_2) representa um processo verdadeiramente associativo, no qual Y é adicionado a Pt para formar um intermediário pentacoordenado.



As evidências que ambos os caminhos envolvem ativação associativa, mecanismos I_a (k_1) e A (k_2) respectivamente, podem ser apontadas a seguir:

EFEITO DAS CARGAS

- Para a série de complexos de Pt(II):



k_1 (em H_2O) difere apenas por um fator de dois \Rightarrow pequena variação embora há grande diferença nas cargas.

A) A quebra da ligação Pt–Cl deve ser mais difícil nos complexos com carga positiva mais alta. B) complexos com carga positiva maior devem favorecer a aproximação de um nucleófilo.

Como nenhuma destas tendências é observada \Rightarrow tanto a quebra da ligação Pt–Cl como a formação da ligação Pt–OH₂ são tão importantes \Rightarrow **PROCESSO ASSOCIATIVO**.

EFEITO ESTÉRICO

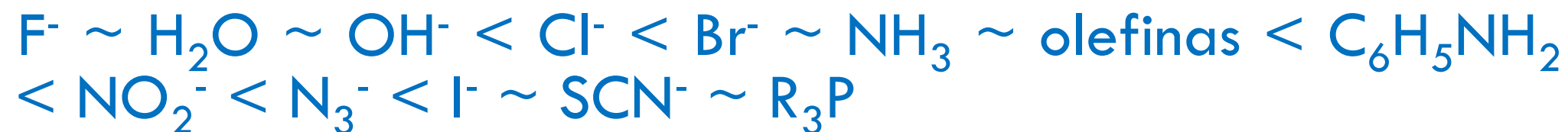
Aceleração estérica é observada para reações de substituição de complexos octaédricos, e isto é tomado como evidência para um mecanismo dissociativo em tais reações.

Para complexos quadrado-planos, reações de substituição são retardadas por ligantes volumosos ao redor do metal central \Rightarrow evidência que o ligante de entrada Y deve aproximar-se do metal para alcançar o estado de transição, o que é consistente com os mecanismos A ou I_A .

EFEITO DO LIGANTE DE ENTRADA

A constante de velocidade de segunda ordem (k_2) é fortemente dependente da natureza do ligante de entrada.

Ordem de reatividade:



Essencialmente esta é a ordem de nucleofilicidade do ligante de entrada para a Pt(II) e é indicativo de um mecanismo associativo.

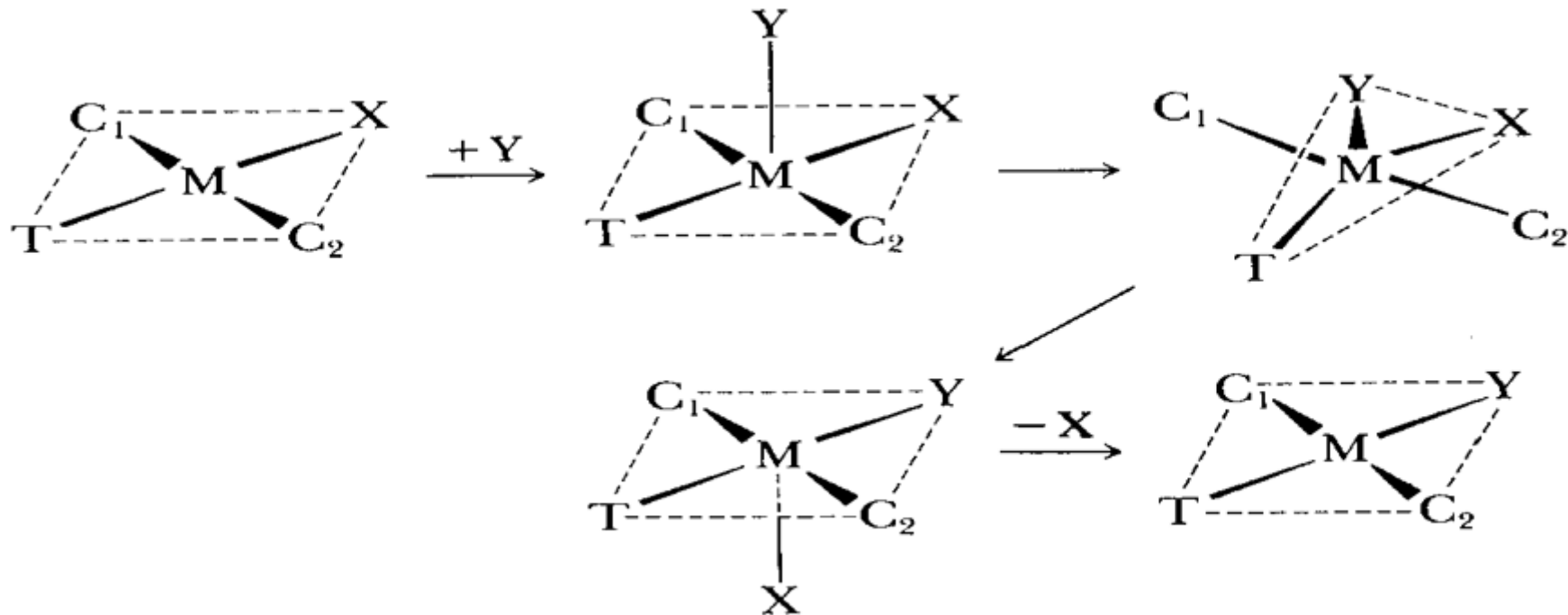
ESTEREOQUÍMICA

Uma representação geral do curso da substituição em reações de complexos quadrados planos é dado abaixo.

O processo é completamente estereoespecífico: materiais de partida *cis* e *trans* conduzem a produtos *cis* e *trans* especificamente.

O curso estérico da substituição em complexos quadrados planos pode ser evidenciado no esquema a seguir, através da indicação dos intermediários penta-coordenados:

Os ligantes C_1 e C_2 que ocupam as posições *trans* um ao outro no composto de partida, passam a ocupar **posições axiais** no intermediário com configuração **bipirâmide trigonal**. Eles estão em posição *cis* em relação ao ligante de saída X no composto de partida. O ligante T no composto de partida é o **direcionador mais forte** e está posicionado *trans* ao ligante de saída X . O ligante de entrada Y , o ligante de saída X e o direcionador T compartilham posições equatoriais no **intermediário bipirâmide trigonal**. O novo ligante Y ocupa no produto a **posição** que foi **deixada** pelo ligante de saída X . As três configurações intermediárias podem ser fases do complexo ativado ou possuir suficiente estabilidade para serem considerados intermediários.



LIGANTES NÃO LÁBEIS: O EFEITO TRANS

Ligantes não lábeis que estão posicionados *trans* em relação ao grupo de saída tem papel importante na substituição em complexos quadrados.

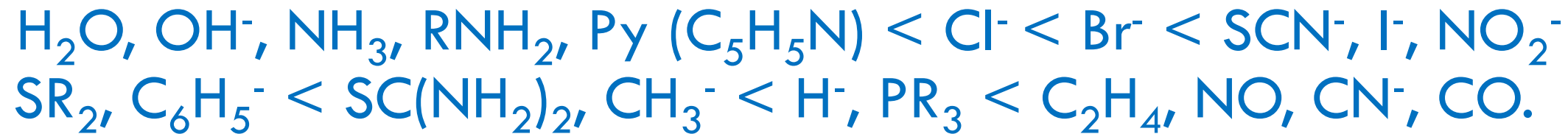
Um ligante doador σ ou receptor π forte acelera significativamente a substituição de um ligante que se encontra em posição *trans*.



Qualquer um dos ligantes lábeis X podem ser substituídos pelo ligante de entrada Y . X pode estar *cis* ou *trans* em relação a L , conduzindo a um produto *cis* ou *trans* de Y em relação a L . A proporção dos produtos *cis* e *trans* varia com a natureza de L .

Ligantes “ L ” que favorecem fortemente substituição para formar produtos *trans* são chamados *direcionadores trans*.

ORDEM CRESCENTE DE LIGANTES DIRECIONADORES TRANS:



Série de efeito *trans* \Rightarrow efeito do ligante L na velocidade de substituição na posição *trans* em relação a si mesmo. (fenômeno cinético). De modo geral, ligantes em posição *trans* utilizam o mesmo orbital do metal para se ligarem. Um ligante com forte efeito direcionador *trans* promove mais rapidamente a substituição do ligante *trans* (em relação a ele) do que a substituição do ligante *cis*.

Assim, se um **ligante** é um **forte doador σ** , então o **ligante *trans*** a ele **não pode doar muito bem elétrons** para o metal e, dessa forma, possui uma **interação mais fraca** com o metal.

O efeito ***trans*** tem sido utilizado para racionalizar procedimentos sintéticos em vários complexos.

O **efeito *cis*** também é observado, mas em uma **extensão muito menor** que o efeito ***trans***.

Os efeitos relativos *cis* e *trans* baseados nas velocidades de substituição de uma molécula de H₂O por Cl⁻ nos complexos [PtCl₃L] é ilustrado na Tabela a seguir:

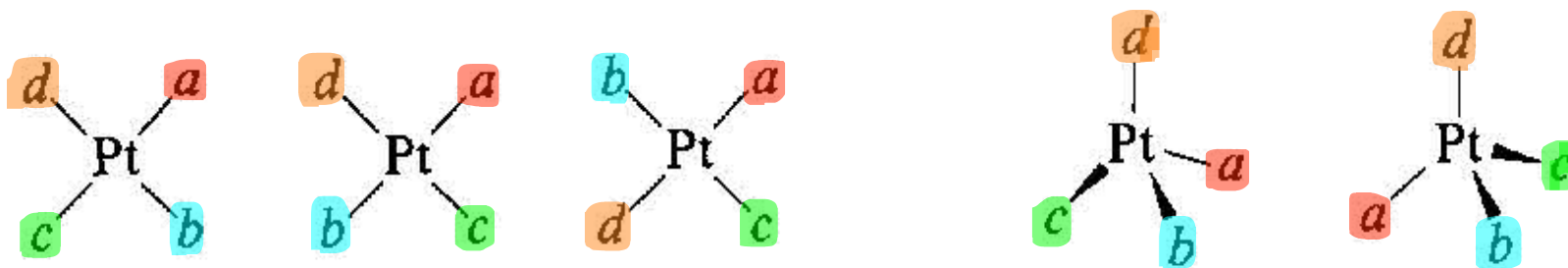
trans ligand	trans effect	cis ligand	cis effect
H ₂ O	1	H ₂ O	1
NH ₃	200	NH ₃	1
Cl ⁻	330	Cl ⁻	0.4
Br ⁻	3000	Br ⁻	0.3
dmso	2 × 10 ⁶	dmso	5
C ₂ H ₄	10 ¹¹	C ₂ H ₄	0.05

^a Elding, L. I.; Groning, O. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1872–1880.

Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; “Inorganic Chemistry”, 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

Até 1920 não havia uma resposta satisfatória a respeito de se os complexos de Pt(II) eram quadrado planos ($\text{Pt}abcd$: 3 diastereoisômeros) ou tetraédricos ($\text{Pt}abcd$: 2 enantiômeros).

É como a compreensão da cinética – o efeito dos ligantes sobre a facilidade de substituição dos grupos situados na posição trans a um determinado ligante - desempenha um papel primordial na reatividade de certos compostos.



O efeito *trans* é resultado de duas influências distintas: uma tem origem no estado fundamental e a outra no próprio estado de transição.

A influência *trans* é a intensidade com que um ligante T enfraquece uma ligação *trans* no estado fundamental do complexo. A influência *trans* se correlaciona com o poder doador σ do ligante T, pois, de modo geral, ligantes em posição *trans* usam o mesmo orbital do metal para se ligarem. Assim, se um ligante é um forte doador σ , então o ligante *trans* a ele não pode doar muito bem elétrons para o metal e, dessa forma, possui uma interação mais fraca com o metal.

A influência *trans* é avaliada quantitativamente pela medida do comprimento da ligação, pelas frequências de estiramento e pelas constantes de acoplamento metal-ligante no RMN.

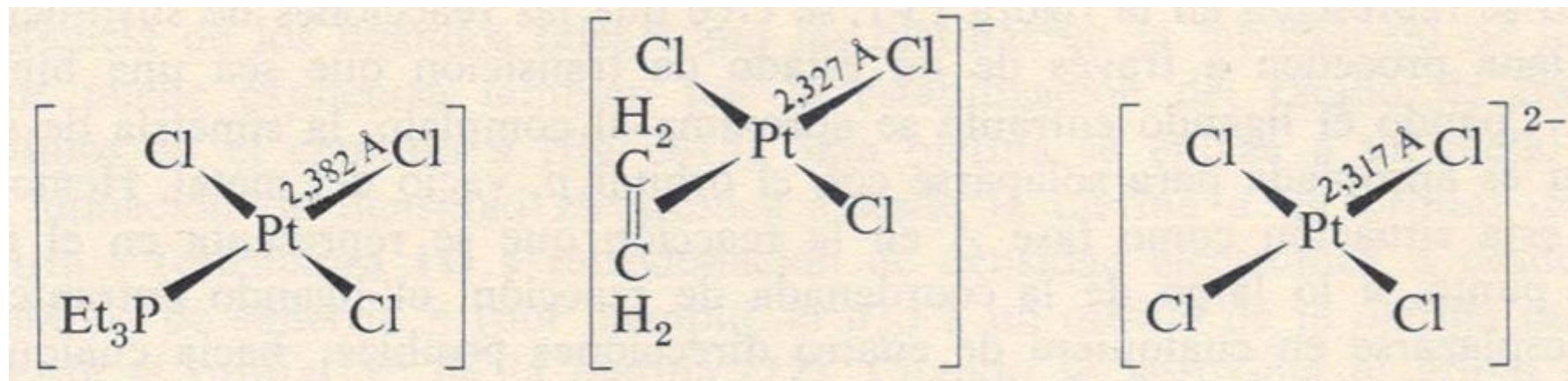
O efeito do estado de transição se correlaciona com a capacidade π receptora do ligante. Acredita-se que sua origem seja o aumento da densidade eletrônica no átomo metálico que se origina do ligante de entrada: qualquer ligante que puder acolher este aumento de densidade eletrônica irá estabilizar o estado de transição.

O efeito *trans* é a combinação de ambos os efeitos; deve-se notar que os mesmos fatores contribuem para um grande desdobramento de campo ligante.

A influência trans de uma variedade de ligantes pode ser “medida” através de técnicas como cristalografia de raios X, espectroscopia de infravermelho, RMN e outras.

Por exemplo, as técnicas mais precisas de **cristalografia de raios X** têm conduzido a uma informação mais exata sobre a **variação dos comprimentos de ligação Pt-Cl** em posições **trans** em relação a uma variedade de ligantes.

Observe os três comprimentos de ligações Pt-Cl a seguir:



A **extensão** na qual um ligante **afeta a ligação *trans*** à ele em um complexo é chamada **influência *trans***. O efeito de T na ligação M-X em um complexo quadrado planar (sua influência *trans* pode ser vista em termos dos **orbitais do metal nos quais T e X têm em comum**).

O orbital do **metal p_x** é direcional e é **compartilhado por ambos os ligantes**. Se T forma uma **forte ligação σ** com o metal, a ligação **M-X é enfraquecida** já que o orbital p_x não estará disponível para X. O efeito real é desestabilizar o substrato e assim reduzir a energia de ativação (E_a).

Se nós arranjarmos os ligantes X na ordem de suas habilidades para funcionarem como doadores σ , nós teremos uma ordem quase paralela à série do efeito trans:



Dois ligantes da lista anterior, CO e CN^- , não são fortes doadores σ , mas ainda, eles aceleram fortemente a reação de substituição. Exceções como esta, podem ser explicadas considerando-se como eles afetam a energia do estado de transição ao invés do estado fundamental.

Ambos CO e CN^- são bons ligantes aceptores π , o que sugere que eles podem retirar efetivamente densidade eletrônica que se acumula no metal como resultado da adição de um quinto ligante.

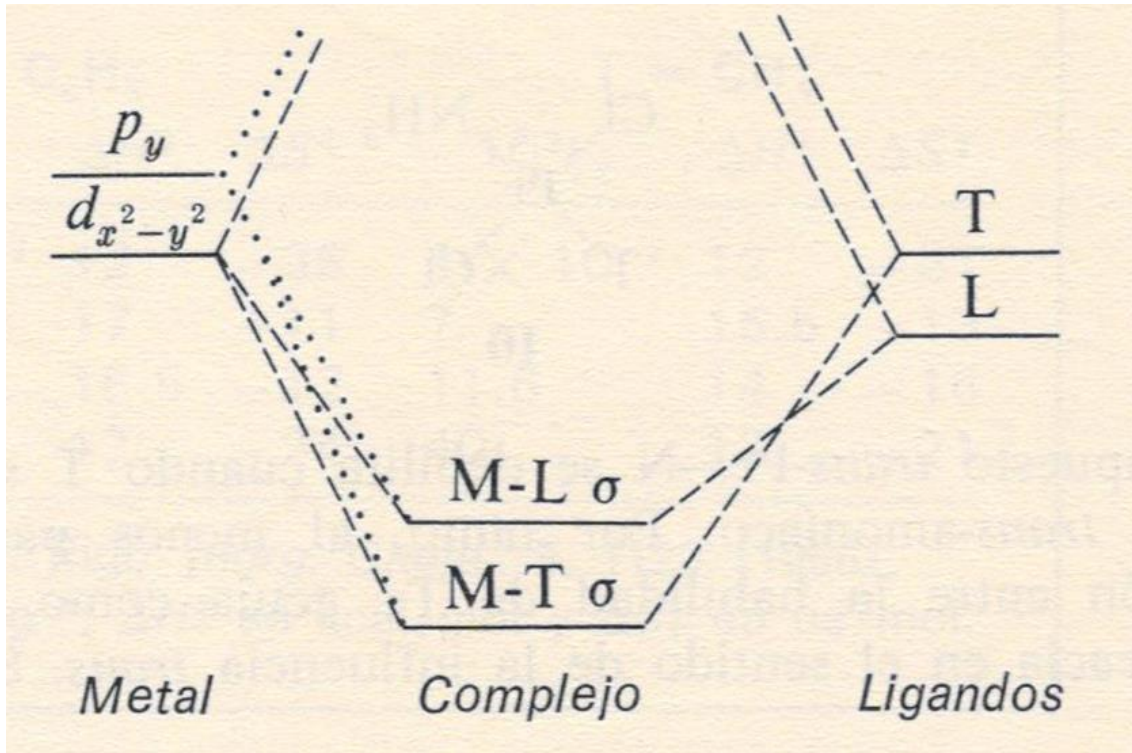
A habilidade aceptora π dos ligantes decresce na ordem:



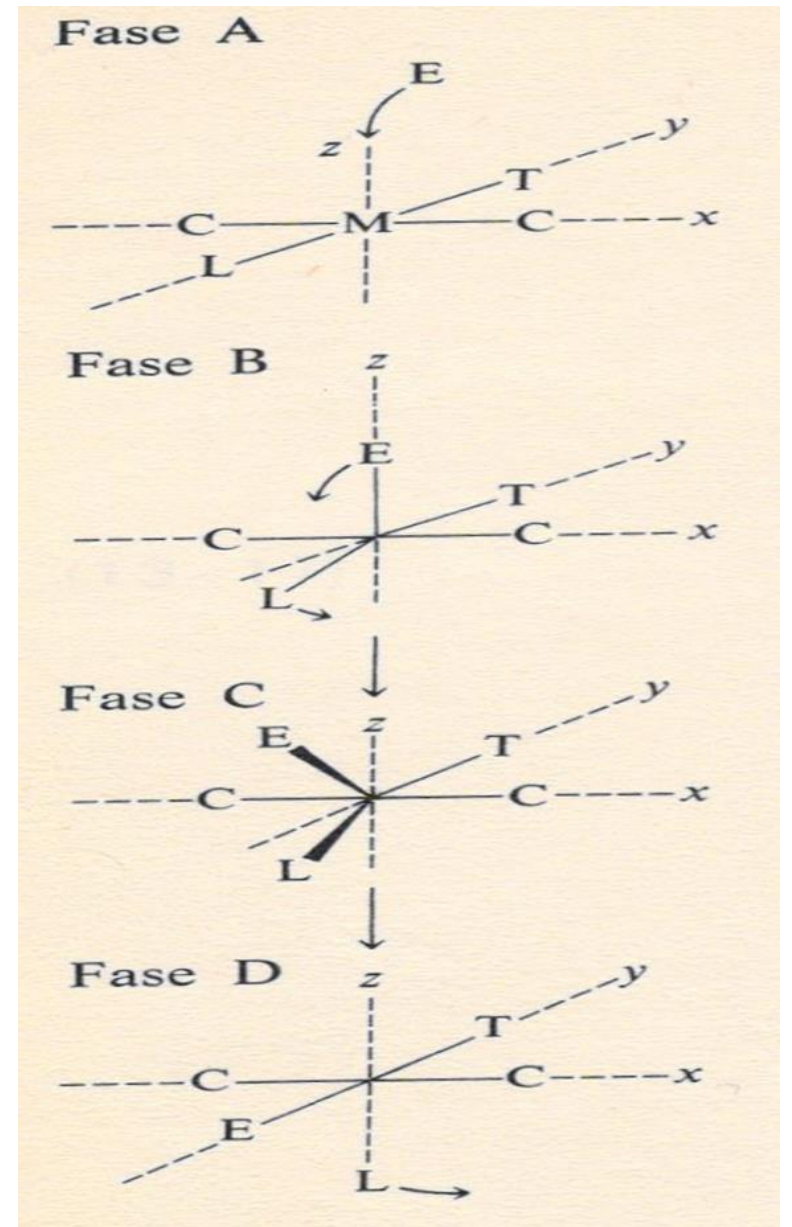
As altas posições do CO , CN^- e C_2H_2 nesta série sugerem que as velocidades de reação elevadas residem na capacidade destes ligantes de abaixarem as energias dos estados de transição através da retirada de densidade eletrônica π .

Ligantes que são bons aceptores π irão favorecer a posição equatorial na bipirâmide trigonal do complexo ativado formado.

O ligante T é um doador α mais eficaz que L.



Purcell K. F., Kotz J. C.; An Introduction to Inorganic Chemistry; Saunders College Publishing, Philadelphia, 1980.

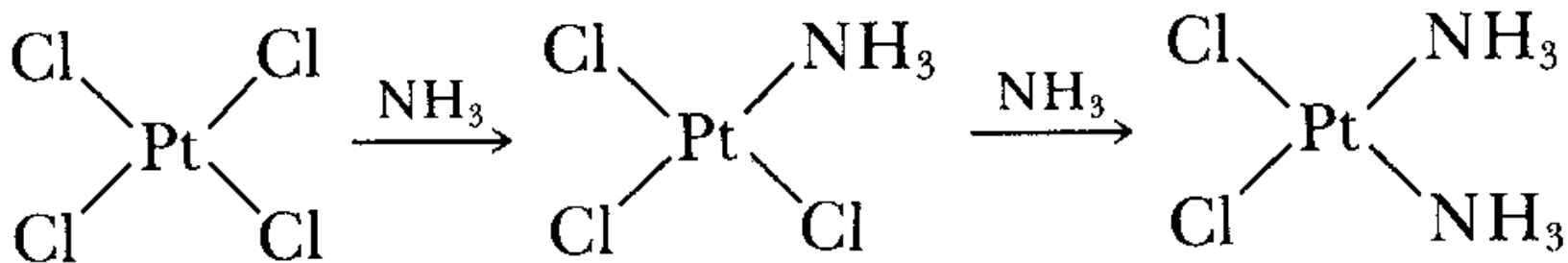


SÍNTESE DO $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ (cis e trans):

Para um doador σ :

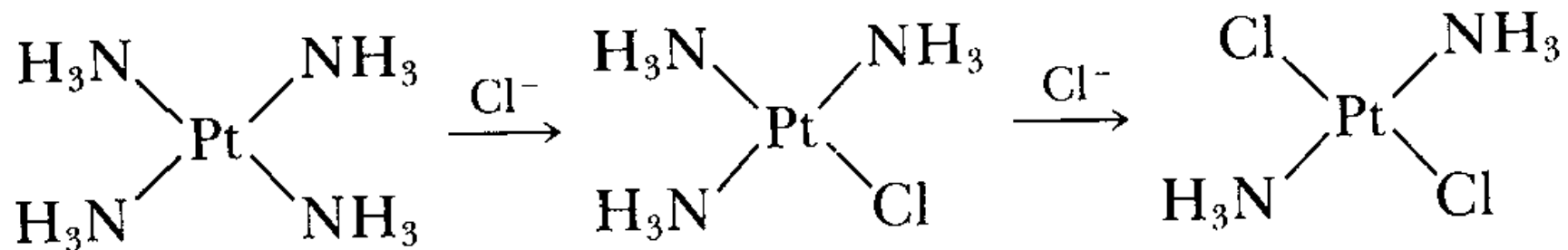


Para um receptor π :



Partindo do $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ e como o Cl^- tem maior *efeito trans* do que NH_3 , a substituição do NH_3 no $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ é menos provável de ocorrer na posição *trans* em relação ao NH_3 já presente na molécula, o que resulta no isômero *cis*.

Para a síntese do *trans* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ partimos do $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Por causa do maior efeito *trans* do Cl^- do que o NH_3 , o primeiro Cl^- direciona o segundo Cl^- para a posição *trans*.

Explicações teóricas sobre o efeito *trans* devem levar em conta que devido a este efeito ser cinético, dependendo das energias de ativação, as estabilidades tanto do estado fundamental quanto do complexo ativado tornam-se relevantes. A energia de ativação pode ser afetada pela energia no estado fundamental, ou do complexo ativado ou ambos.

O **estereoimpedimento** do centro reacional produzido por **grupos volumosos** que podem bloquear a aproximação dos nucleófilos irá **inibir** as reações **associativas**.

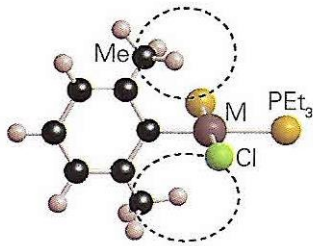
As constantes de velocidade para a substituição do Cl^- por H_2O nos complexos ***cis*-[PtLCl(P(CH₂CH₃)₃)₂]**, a 25 °C ilustram:

L	piridina	2-dimetilpiridina	2,6-dimetilpiridina
k/s^{-1}	8×10^{-2}	2×10^{-4}	1×10^{-6}

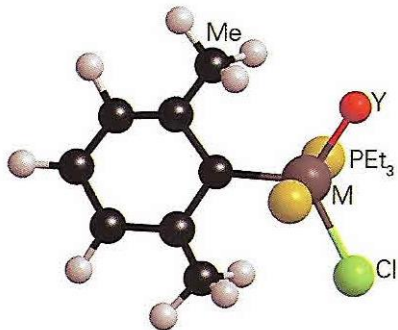
Os **grupos metila** adjacentes ao átomo de N doador **diminuem** muito a velocidade.

No complexo com a 2-dimetilpiridina, eles bloqueiam as posições acima ou abaixo do plano.

Assim, ao longo da série, grupos metilas impedem cada vez mais o ataque do H_2O .



2-dimetilpiridina



2,6-dimetilpiridina