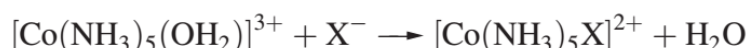


## Lista de Exercícios – p2

01- A reação do  $\text{trans-[Pt(PEt}_3)_2(\text{Ph})(\text{Cl})]$  com tiouréia (tu) em MeOH segue uma lei de velocidade com  $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{tu}]$ . Um gráfico de  $k_{\text{obs}}$  vs  $[\text{tu}]$  é uma reta passando muito próximo da origem. Explique estes resultados.

02- Para a reação:

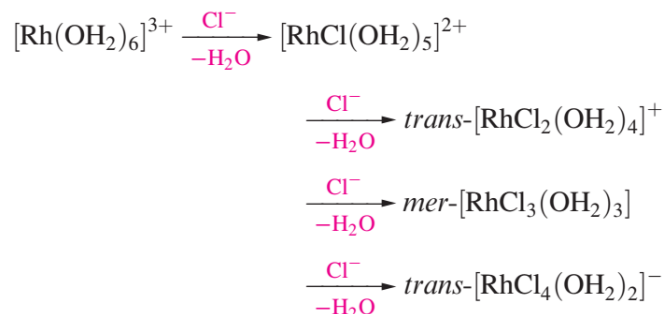


Foi encontrado:

$$\frac{d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{3+}][\text{X}^-]$$

Com  $\text{X} = \text{Cl}$  e com valor de  $\Delta V^\ddagger$  positivo. Racionalize estes dados.

03- Racionalize a formação dos produtos na sequência de reações abaixo:

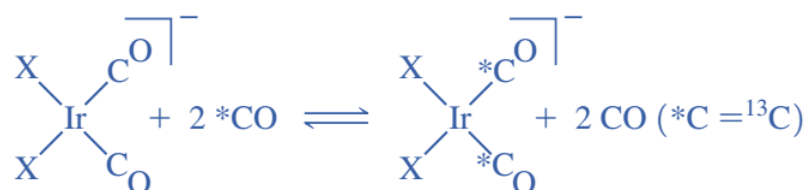


04- Considere a tabela abaixo:

Half-Lives Shorter than 1 Minute	Half-Lives Longer than 1 Day
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (H <sub>2</sub> O exchange)

Interprete a diferença nos tempos de meia vida em termos da estrutura eletrônica em cada par.

05- As velocidades de troca do CO no complexo de Irídio quadrado planar (cis) foram determinados segundo a reação abaixo a 298 K.

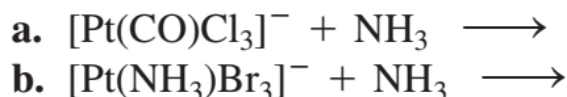


The observed rate constants were:

X	k (L/mol s)
Cl	1,080
Br	12,700
I	98,900

Todas as reações apresentam um alto valor negativo de entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ). Discuta sobre qual mecanismo mais provável.

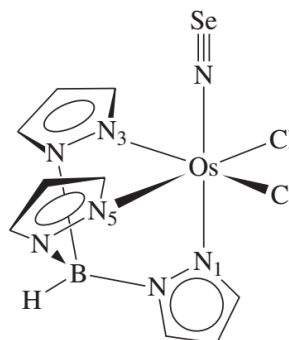
06- Prediga os possíveis produtos (condição equimolar):



07- Esboce uma sequência de reações partindo do reagente  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , que irá resultar num complexo com quatro ligantes diferentes ao adicionar os ligantes:  $\text{NH}_3$ , Piridina (py) e  $\text{CN}^-$ .

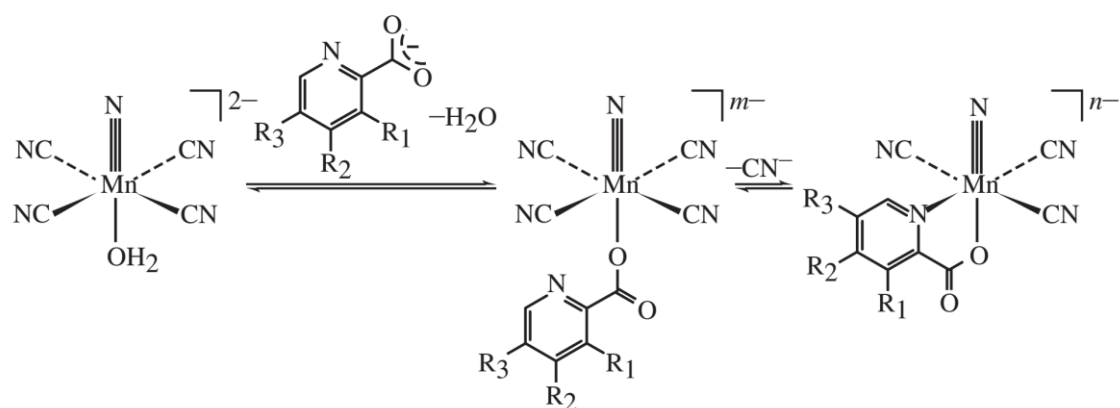
08- O primeiro complexo descrito na literatura com o ligante selenonitrosil está desenhado abaixo. As distâncias de ligação Os---N são:

Os–N(1): 210.1(7) pm  
Os–N(3): 206.6(8) pm  
Os–N(5): 206.9(7) pm



Explique qual dos ligantes deve apresentar maior influência trans (Cl ou NSe)?

09- A reação abaixo foi estudada:



Os dados cinéticos foram obtidos a 298 K, onde  $k_1$  é a constante cinética do processo global do produto formado.

	$m$	$n$	$k_1 (M^{-1} s^{-1})$	$\Delta S_{\text{activation}} (J mol^{-1} K^{-1})$
$R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H$	3	2	$1.15(4) \times 10^{-3}$	43(3)
$R_1 = CO_2^-, R_2 = H, R_3 = H$	4	3	$1.11(1) \times 10^{-3}$	20(4)
$R_1 = H, R_2 = CO_2^-, R_3 = H$	4	3	$8.5(5) \times 10^{-4}$	115(14)
$R_1 = H, R_2 = H, R_3 = CO_2^-$	4	3	$1.08(4) \times 10^{-3}$	60(2)

Você esperaria que na etapa determinante da velocidade da reação (ligação da piridina – quelação) irá seguir por um mecanismo A ou D? Explique