

Vrste kemijskih reakcija

- Adicija, eliminacija, supstitucija
- Pregradnja (izomerizacija)
- Prijenos naboja (oksidacija i redukcija)



Brzine nekih tipova reakcija

Prosječno vrijeme reakcije pri sobnoj temperaturi	Procesi	Primjeri
10^2 s	Izmjena liganada (inertni kompleks)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 10^8$ s)
60 s	Izmjena liganada (inertni kompleks)	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ (~ 50 s)
1 ms	Izmjena liganada (labilni kompleks)	$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 0,4$ s)
1 μs	Prijenos naboja	$(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}} - \text{NC}_4\text{H}_4\text{N} - \text{Ru}^{\text{III}} (\text{NH}_3)_5$ (0,5 μs)
1 ns	Izmjena liganada (labilni kompleks)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{py}]^{2+}$ (~ 1 ns)
1 fs	Molekulske vibracije	Sn-Cl istežanje (300 fs)



Glava treća

Reakcije supstitucije



Supstitucijske reakcije

- ➔ supstitucija uključuje zamjenu koordiniranog liganda slobodnim ligandom u otopini ili zamjenu koordiniranog metalnog iona slobodnim metalnim ionom
- ➔ najopsežnije su istraživani oktaedarski i kvadratni kompleksi
- ➔ raspon brzina obuhvaća gotovo 18 redova veličina
- ➔ **labilni (reaktivni)** su metalni ioni ili njihovi kompleksi koji reagiraju brzo (unutar sekunda)
- ➔ **inertne** su specije u kojih se dvostruka izmjena zbiva sporo (minute ili više)
- ➔ Brzina reagiranja nije povezana s termodinamičkom stabilnošću – *nestabilni* spojevi mogu biti *inertni*, a *stabilni* spojevi mogu biti... *labilni*



Stabilno i labilno

- Standardna konstanta nastajanja $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ pri 25 °C je reda veličine 10^{41} a supstitucija CN^- brza



- Standardna konstanta nastajanja $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (d^6) pri 25 °C reda veličine 10^{37} , a supstitucija CN^- ekstremno spora – tremodinamički nestabilniji, kinetički inertniji



Reaktivni i inertni ioni

➔ Henry Taube:

Kompleksi Cr(III) (d^3) su uglavnom inertni:



Kompleksi Cu(II) (d^9) su uglavnom labilni:



Stabilnost je posljedica elektronske konfiguracije iona u danom ligandnom polju – u oktaedarskom labilni ioni imaju prazne niskoenergijske orbitale t_{2g} ili popunjene visokoenergijske e_g .

- Objašnjava inertnost Cr(III) - t_{2g}^3 , Co(III) - t_{2g}^6 , Fe(II) - t_{2g}^6 i labilnost Cr(II) - $t_{2g}^3 e_g^1$
- **Ne** Objašnjava zašto je izmjena vode u Ni(II) bitno sporija nego u Co(II) i Cu(II)



Općenito vrijedi:

1. Svi kompleksi elemenata s-bloka su jako labilni osim najmanjih (Be^{2+} i Mg^{2+}).
2. Kompleksi M(III) iona, elemenata f-bloka, su jako labilni.
3. Kompleksi d^{10} iona (Zn^{2+} , Cd^{2+} i Hg^{2+}) su također vrlo labilni
4. Duž 3d serije, kompleksi M(II) iona elemenata d-bloka su umjereno labilni (Cu(II) kompleksi su najstabilniji – okrivljuje se Jahn-Tellerov učinak) – Irving-Williamsov niz
5. M(III) kompleksi su stabilniji od M(II) kompleksa elemenata d-bloka
6. Kompleksi s d^3 i niskospinskim d^6 konfiguracijama {na pr. Cr(III), Fe(II) i Co(III)} nisu labilni. Kelatni kompleksi s istom konfiguracijom, poput $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ su izrazito inertni.
7. Kompleksi 4d i 5d elemenata nisu labilni, što je 'posljedica' velike energije cijepanja ligandnog polja i jakosti veze metal-ligand.



Irving-Williamsov niz

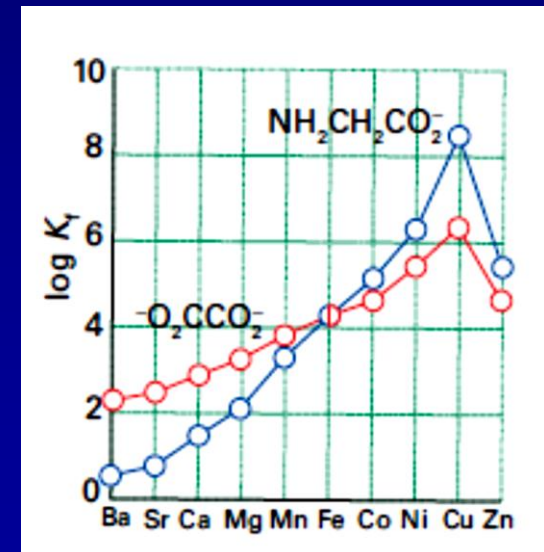
Stabilnost u nizu dvovalentnih iona povećava se u sljedećem nizu:



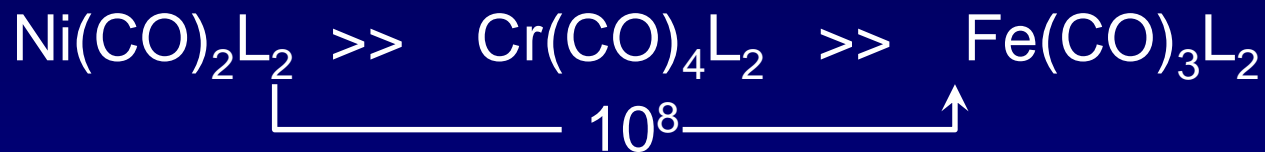
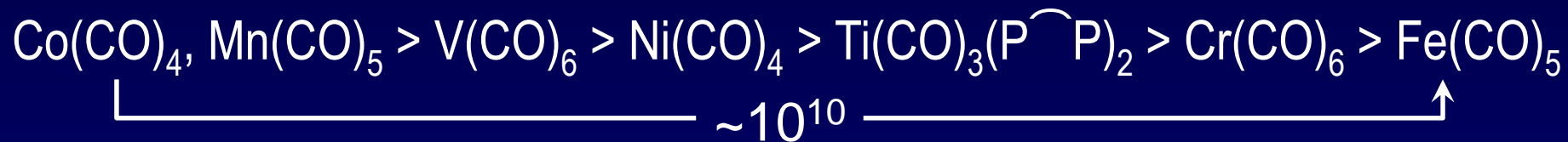
Porast inertnosti povezan s ionskim radijusom – elektrostatski efekt

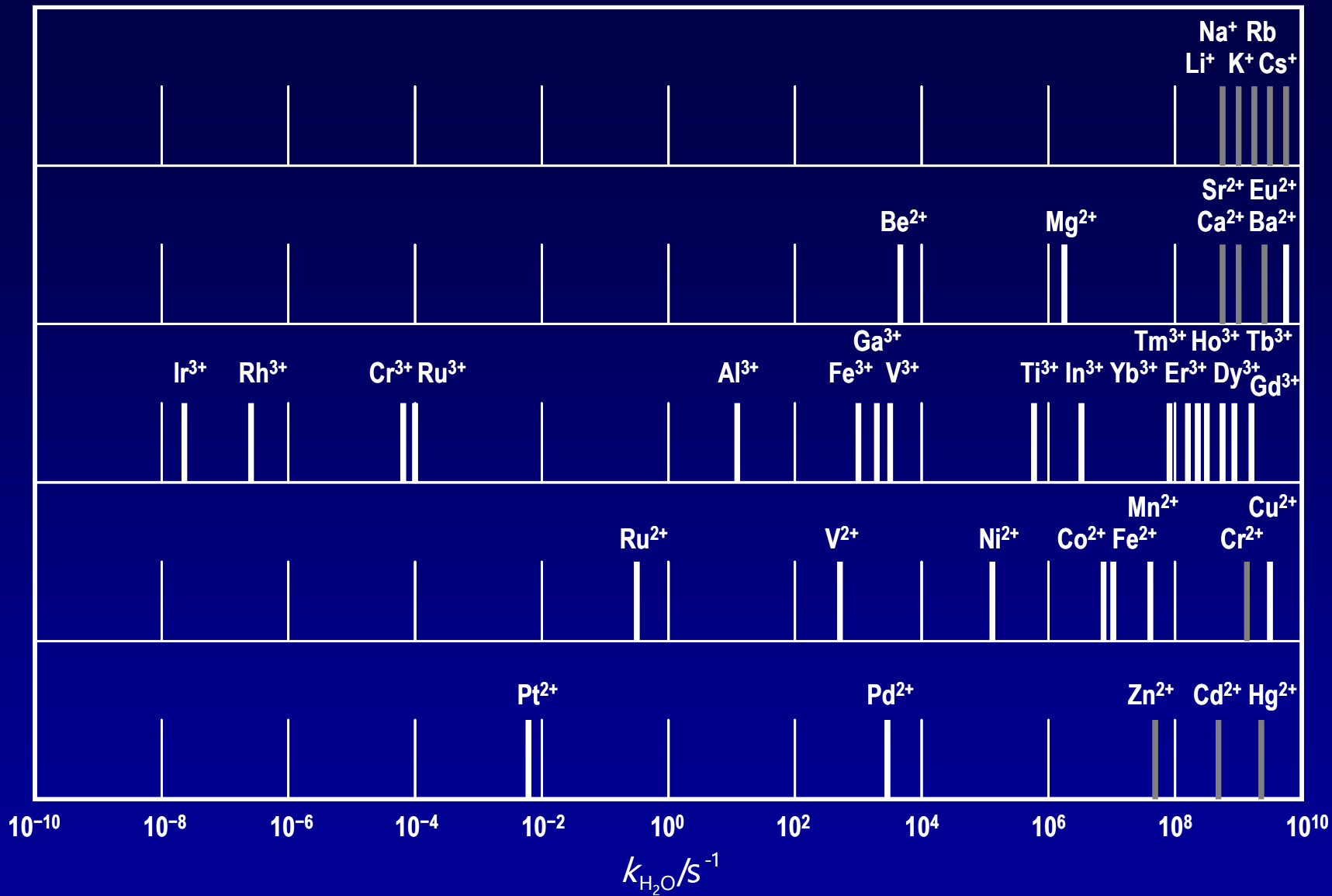


za jako ligandno polje - Cu(II) stabilniji od Ni(II) iako imaju elektron u protuveznoj e_g orbitali - Jahn Teller (jake veze u ekvatorijalnoj ravnini)



➔ supstitucije karbonila

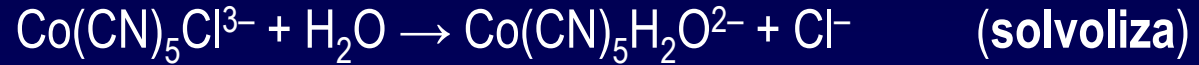




Brzina supstitucije vode u oktaedarskim heksaakva-kompleksima



Supstitucije sa zasebnim imenima:

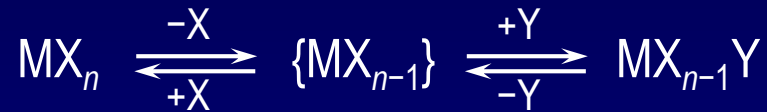


- ➔ supstitucija je često prvi korak u kompleksnijem mehanizmu (oksidoredukciji, di-ili polimerizaciji...)

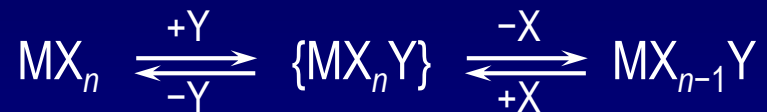


Mehanizmi supstitucije

C.H. Langford, H.B. Gray, Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin Inc., New York (1965).



D – disocijacijski mehanizam



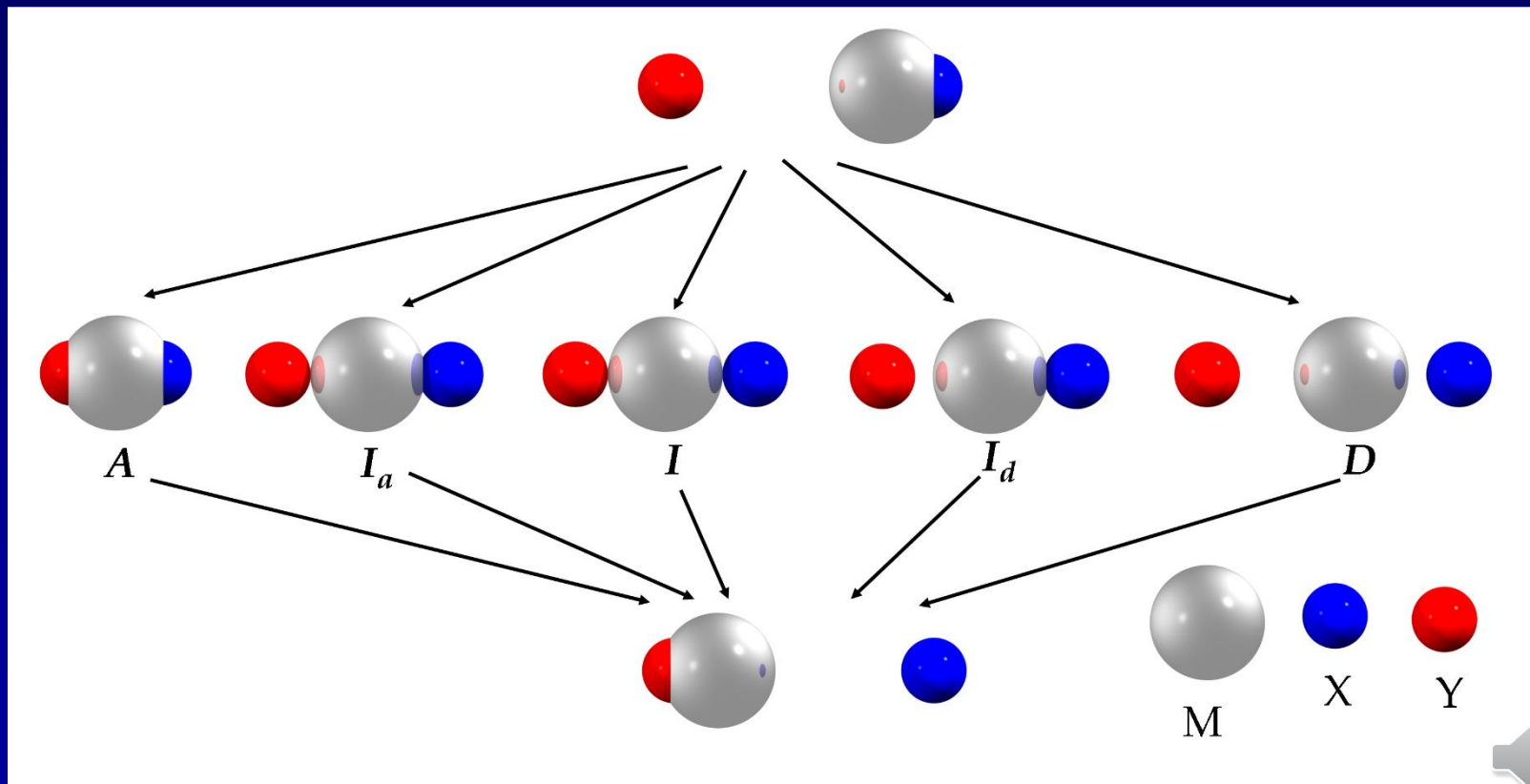
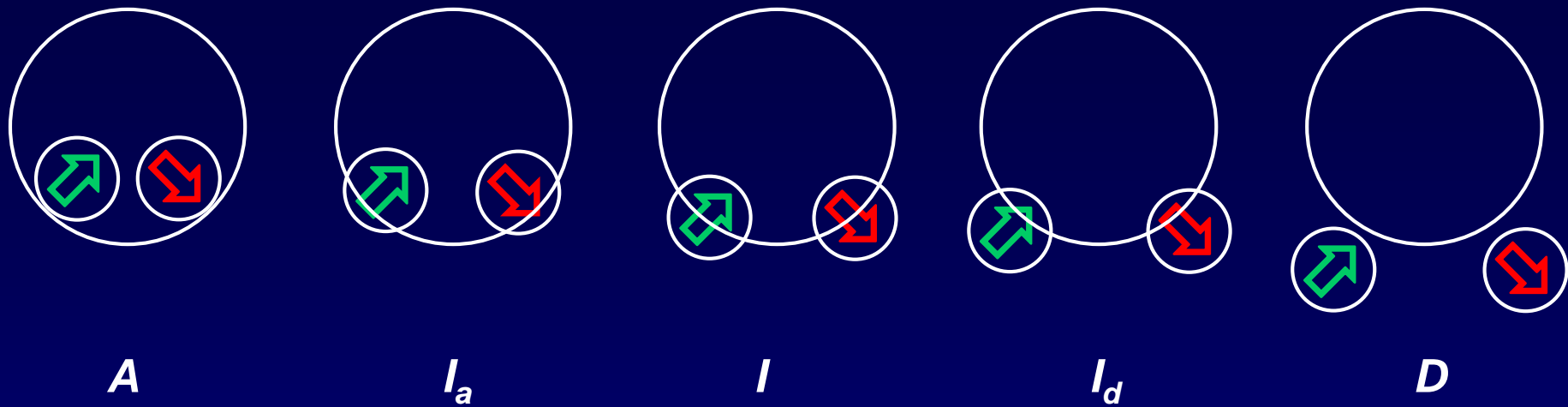
A – asocijacijski mehanizam



I – mehanizam izmjene

➔ Ali i intermedijarni mehanizmi I_a i I_d



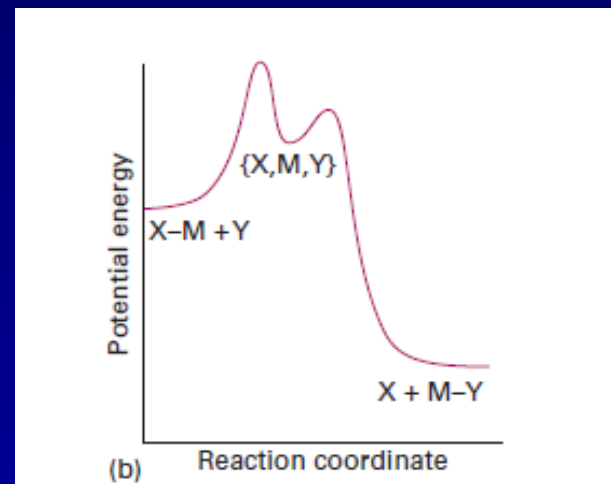


Disocijacijski mehanizam



➔ L_1 u suvišku u odnosu na ML ; $k_{-2} \approx 0$)

$$-\frac{d(ML)}{dt} = \frac{d(ML_1)}{dt} = \frac{k_1 k_2 [ML][L_1]}{k_{-1}[L] + k_2[L_1]}$$



$$\Delta V^\ddagger = V_{MS_5} + V_S - V_{MS_6} \quad V_{MS_5} < V_{MS_6} \quad \Delta V^\ddagger < V_S$$

➔ za mehanizam D u vodenoj otopini $\Delta V^\ddagger < 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (+9 do +11 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)



Asocijacijski mehanizam

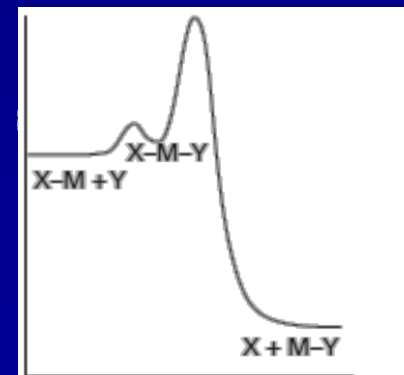
- ➔ u mehanizmu **A** dolazi do nastanka međuprodukta većeg koordinacijskog broja od reaktanta



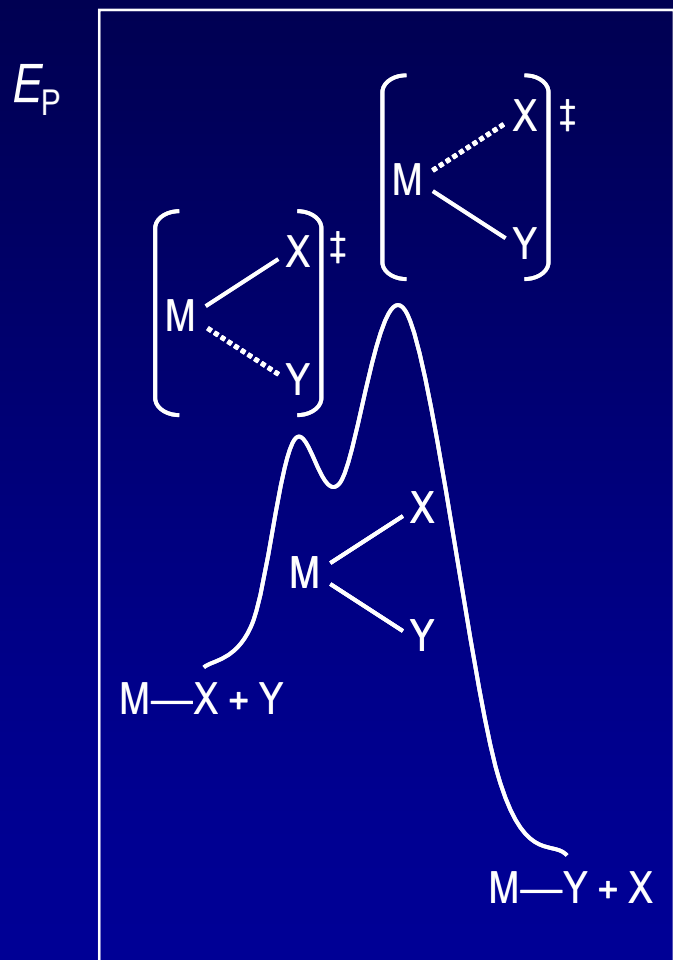
$$\frac{d(ML_1)}{dt} = k[ML][L_1]$$

- ➔ $\Delta^\ddagger V$, će biti negativan do iznosa od oko $-11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

- ➔ Gotovo sve supstitucije u kvadratnim kompleksima odvijaju se asocijacijskim mehanizmom



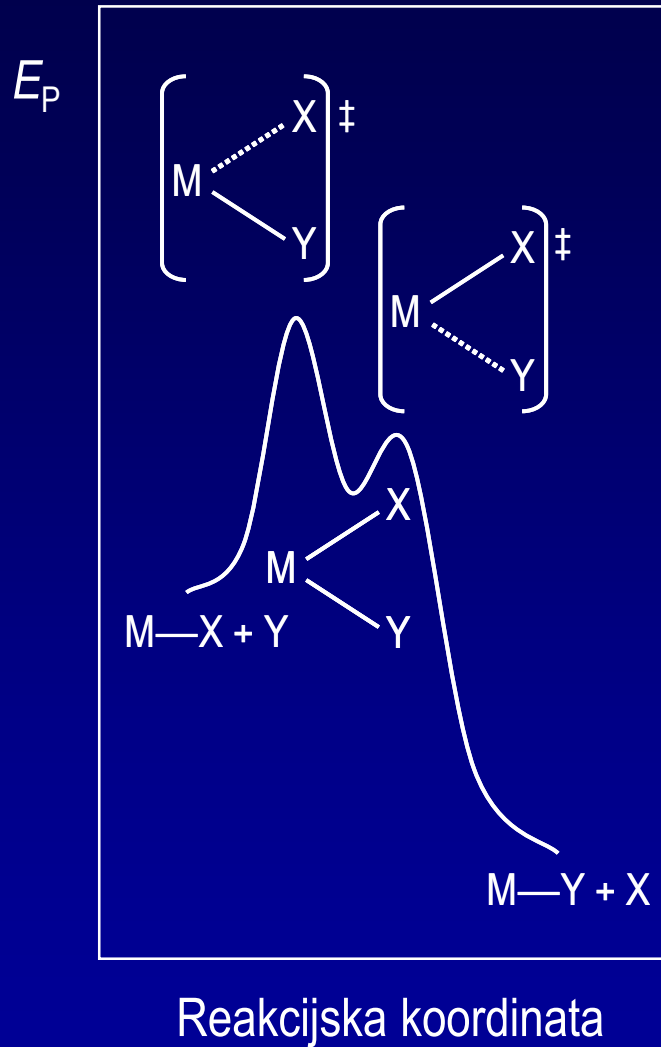
➔ kidanje veze određuje brzinu



Reakcijska koordinata



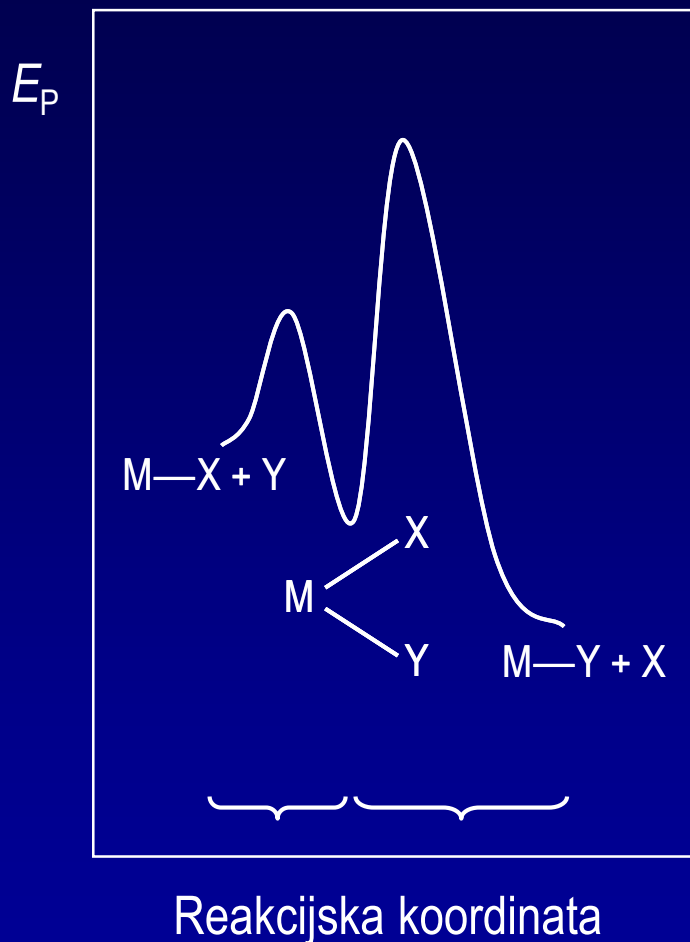
➔ stvaranje veze određuje brzinu



➔ najviša energijska razina određuje glavno prijelazno stanje

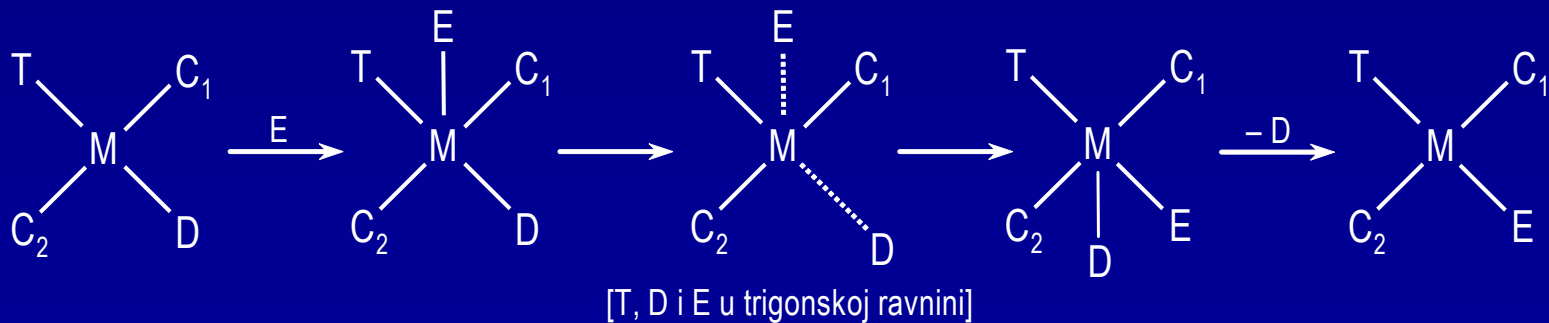


- ➔ energija međuprodukta može biti između energija reaktanta i produkata



Za kvadratne komplekse:

- ➔ Kakva je geometrija pentakoordiniranih međuprodukata ili aktiviranih kompleksa?
- ➔ trigonskoj bipiramidi odgovara međusobna interakcija najmanje pet liganada i dostupnih orbitala
- ➔ tijekom izmjene oblikuju se geometrije kako kvadratne piramide tako i trigonske bipiramide



- ➔ u slučaju Au(III) kidanje i stvaranje veze događa se istodobno – pentakoordinirana specija je aktivirani kompleks i postoji samo jedan maksimum u reakcijskom profilu
- ➔ slijed reaktivnosti je



- ➔ slijed možda ima veze sa postojanošću pentakoordiniranih kompleksa i lakoćom s kojom je ona postignuta u prijelaznom stanju



Mehanizam izmjene

➔ Eigen-Wilkinsov mehanizam

- $ML + L_1 \rightleftharpoons ML \cdots L_1$ K_0 , brzo
- $ML \cdots L_1 \rightarrow ML_1 \cdots L$ k_3
- $ML_1 \cdots L \rightleftharpoons ML_1 + L$ brzo

$$\frac{d(ML_1)}{dt} = \frac{k_3 K_0 [ML]_0 [L_1]}{1 + K_0 [L_1]}$$

Pri čemu je $[ML]_0$ je ukupna koncentracija kompleksâ

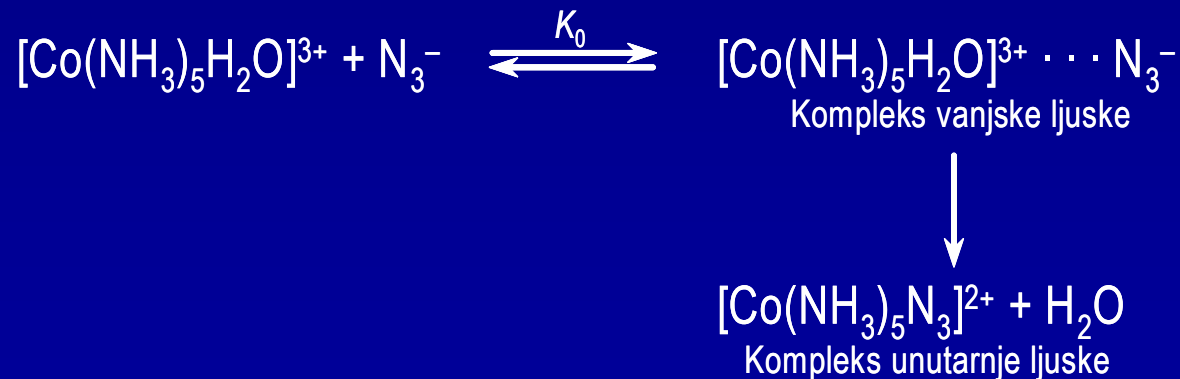
- ➔ u mehanizmu I zamjena L i L_1 možda se događa unutar *kompleksa vanjske ljuske*
- ➔ opseg utjecaja L_1 na proces k_3 određuje oznaku mehanizma I_d , I ili I_a



Kompleks vanjske ljuske

- ➔ sekundarnom interakcijom kompleksa unutarnje ljuske s ligandima u otopini nastaje kompleks vanjske ljuske
- ➔ interakcija je najučinkovitija između suprotno nabijenih specija (ionski parovi)
- ➔ izraz kompleks vanjske ljuske skovao je Alfred Werner 1913.

Npr. adicija brojnih aniona na $M(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ (M = Cr ili Co) znatno prije nego li dođe do konačne izmjene liganada između unutarnje i vanjske ljuske

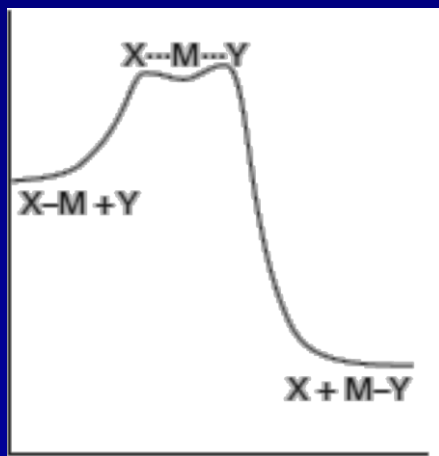


Razlikovanje različitih mehanizama /

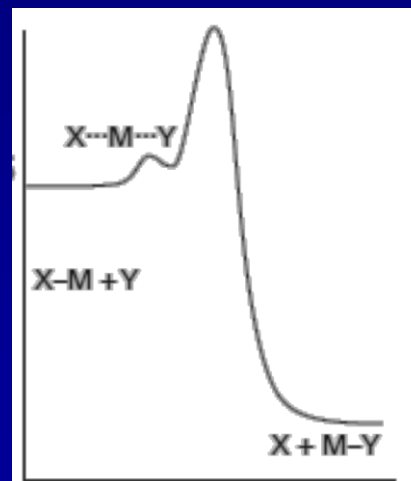
$\Delta^\ddagger V$ za I_a malen i negativan – za izmjenu vode u V^{2+} i Mn^{2+} -4,1 i -5,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta^\ddagger V$ za I_d malen i pozitivan – za izmjenu vode u Co^{2+} i Ni^{2+} 6,1 i 7,3 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta^\ddagger V$ za / blizu nule



I_a



I_d



- ➔ Konačni dokaz za D ili A – prisutnost međuprodukta – ako se ne može dokazati isto, treba gledati druge pokazatelje

A vs. I_a

supstitucije u kompleksima Pt(II) i Pd(II) imaju negativne $\Delta^\ddagger S$ i $\Delta^\ddagger V$ - u skladu s asocijacijskim mehanizmom


niska vrijednost $\Delta^\ddagger V$ ukazuje da je mehanizam tipa I_a

Reaktanti	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	+84	-63	-10
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + [\text{N}_3]^-$	+65	-71	-8.5
$\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2] + \text{py}$	+14	-25	-14
$\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_2] + \text{py}$	+12	-24	-9

D vs. I_d

Za anaciju D : $k_o = k_1 k_2 [\text{L}] / (k_{-1} [\text{M-H}_2\text{O}] + k_2 [\text{L}])$ – pri velikim $[\text{L}]$, $k_{mj}([\text{L}])$ nije linearna

Za anaciju I_d : $k_o = K k [\text{L}] [\text{M-H}_2\text{O}]$

Klasični dokaz postojanja mehanizma D : Haim i Wilmarth – za substituciju vode azidom u $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ $k_o([\text{L}])$ nije linearna (ponovljeno mjerenje – ipak jest!) 

Kinetičke značajke različitih mehanizama

- ➔ određivanje tipa mehanizma (**D**, **I** ili **A**) na temelju zakona brzine nije lako
- ➔ za mehanizam A zakon brzine drugog reda vrijedit će za sve koncentracije L_1
- ➔ pri niskom $[L_1]$ svi mahanizmi ponašaju se po zakonu brzine drugog reda

	Nizak $[L_1]$	Srednji $[L_1]$	Visok $[L_1]$
D	$k_2[L_1] < k_{-1}[L]$	$k_2[L_1] \sim k_{-1}[L]$	$k_2[L_1] > k_{-1}[L]$
Zakon brzine	$\frac{k_1 k_2 [ML][L_1]}{k_{-1}[L]}$	$\frac{k_1 k_2 [ML][L_1]}{k_{-1}[L] + k_2[L_1]}$	$k_1[ML]$
I	$K_0[L_1]_0 < 1$	$K_0[L_1]_0 \sim 1$	$K_0[L_1]_0 > 1$
Zakon brzine	$k_3 K_0 [ML]_0 [L_1]_0$	$\frac{k_3 K_0 [ML]_0 [L_1]_0}{1 + K_0 [L_1]_0}$	$k_3 [ML]_0$



