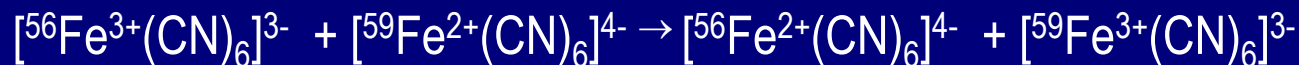


REAKCIJE PRIJENOSA ELEKTRONA

Najjednostavniji primjeri reakcije uključuju samo prijenos elektrona i mogu se pratiti izotopnim obilježavanjem



1950. Godine H. Taube definirao je dva tipa reakcija prijenosa elektrona (1983. Nobelova nagrada)

1. Mehanizam vanjske sfere: u trenutku prijenosa ne postoji kovalentna veza između oksidansa i reducensa
2. Mehanizam unutrašnje sfere: prijenos se odvija preko kovalentno vezanog premošćujućeg liganda između oksidansa i reducensa



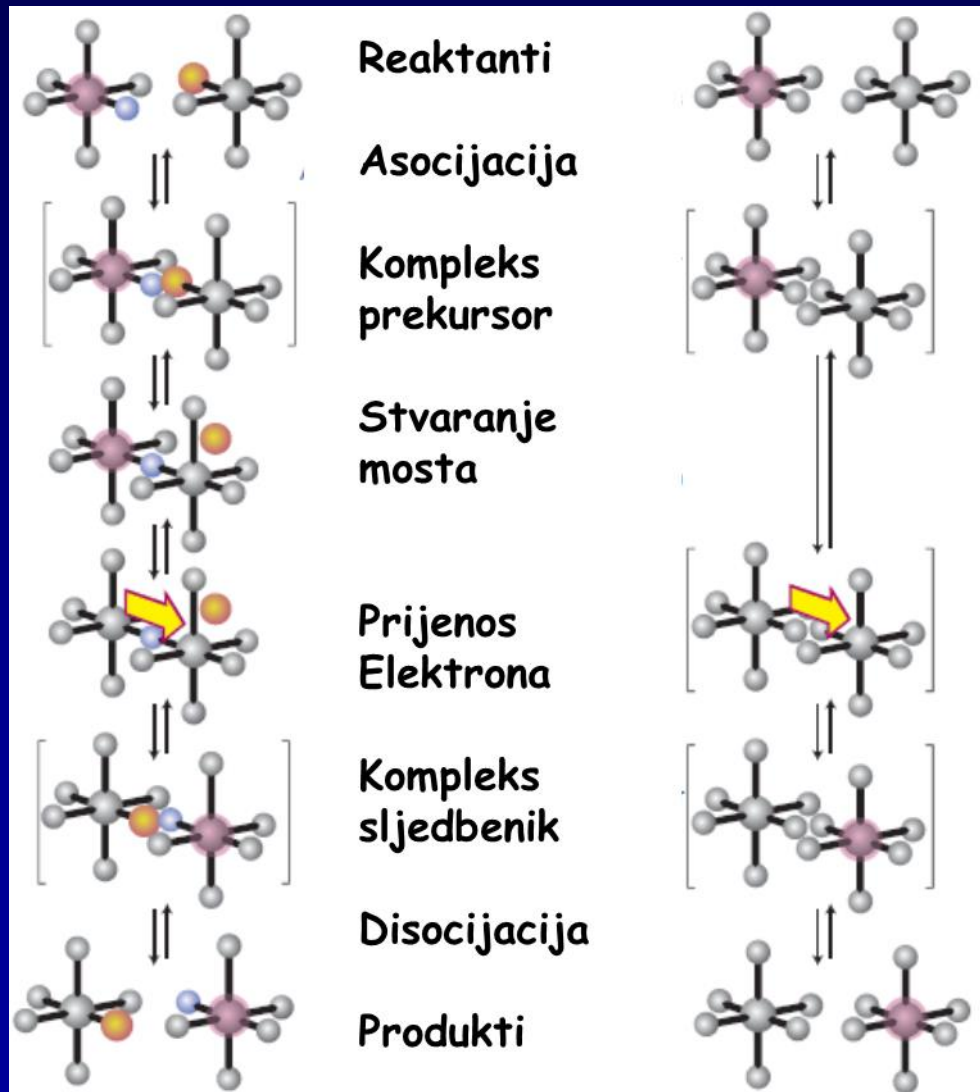
Nekolici primjeri:

<p>1. $*\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \rightleftharpoons *\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$</p>	<p>Izuzetno sporo, $k = (8 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pri 40°C, $\mu = 2,5 \text{ M}$.</p>
<p>2. $*\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+} \rightleftharpoons *\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+} + \text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$</p>	<p>$k = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$</p>
<p>3. $*\text{Cr}^{2+} + \text{CrCl}^{2+} \rightleftharpoons *\text{CrCl}^{2+} + \text{Cr}^{2+}$</p>	<p>$k = 9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pri 0°C</p>
<p>4. $\text{Cr}^{2+} + \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} + 5 \text{H}^+ \rightarrow \text{CrCl}^{2+} + \text{Co}^{2+} + 5 \text{NH}_4^+$</p>	<p>$k = 6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; jedan od najranijih primjera reakcije unutarnje ljuske.</p>
<p>5. $2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{A} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{A}$</p>	<p>H_2A – askorbinska kiselina. Stvaranje kompleksa Fe^{III} složenim mehanizmom.</p>
<p>6. Konjski citokrom C(II) + $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+} \rightleftharpoons$ \rightleftharpoons konjski citokrom C(III) + $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$</p>	<p>$k = 1,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Na proteinu postoji vezno mjesto za $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$ različito od onoga za $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $k = 9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$</p>



mehanizam unutarnje sfere

mehanizam vanjske sfere



Određivanje mehanizma na temelju prirode produkata



Cr^{3+} , CrCl^{2+} , Co^{2+} , Cl^- i NH_4^+ produkti procesa vanjske ili procesa unutarnje ljuske

Mehanizam vanjske ljuske:



Mehanizam unutarnje ljuske:



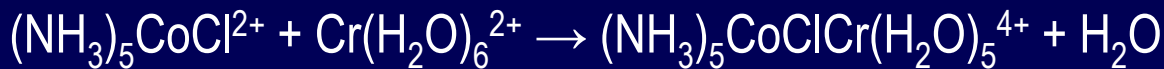
- ➔ inertni CrCl^{2+} i nepostojani Cr^{2+} i Co^{2+} – nesumnjivi dokaz procesa unutarnje ljuske
- ➔ Redoks-reakcije s Cr^{2+} su brze, a hidroliza Cr(III) kompleksa je spora
- ➔ lako je ustanoviti međuprodukt CrX^{n+}



- ➔ Vrijedi za mnoge redukcije s Cr(II) (Co(III), Cr(III), Fe(III) i Rh(III))

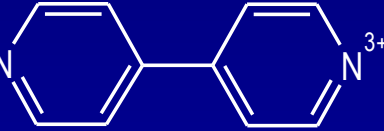



Određivanje mehanizma na temelju ustanovljene premoštene specije



- premoštena specija može biti u ravnoteži s reaktantima
- produkti mogu nastati izravno iz reaktanata procesom vanjske ljuske
- ➔ moguća oksidacijska stanja metala – Cr(II) i Co(III) ili Cr(III) i Co(II)
- ➔ jedna od komponenata premoštene specije posve je nepostojana
- binuklearna specija vraća se u reaktante ili disocira na produkte
- ➔ obje komponente u premoštenom međuproduktu su inertne
- postoji velika vjerojatnost da će međuprodukt biti otkriven
- ➔ o njegovom postojanju može se zaključiti iz zakona brzine ili aktivacijskih parametara



<i>Reaktanti</i>	<i>Premoštene specije</i>
$\text{Cr}^{\text{II}} + \text{Ru}^{\text{III}}$ (kloro kompleksi)	$\text{Cr}^{\text{III}}-\text{Cl}-\text{Ru}^{\text{II}}$
$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	$\text{Co}^{\text{III}}-\text{Cl}-\text{Ir}^{\text{II}}$
$\text{Co}(\text{edta})^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Co}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{II}}$
$\text{Cr}^{\text{II}} + \text{V}^{\text{IV}}$	$\text{Cr}^{\text{III}}-(\text{OH})_2-\text{V}^{\text{IIIa}}$
$\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{nta}$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{nta}-\text{Co}^{\text{IIIb}}$
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-} + \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}$ 	$(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}$  $\text{NCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5^{\text{b}}$



utvrđivanje mehanizma iz podataka o brzini reakcije

- ➔ Reakcije i unutarnje i vanjske ljuske (uglavnom) su drugoga reda

$$v = k[\text{oksidans}][\text{reducens}]$$

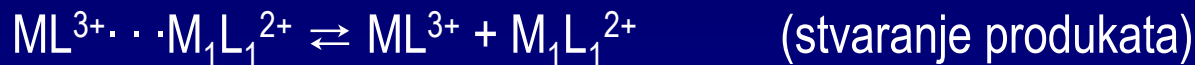
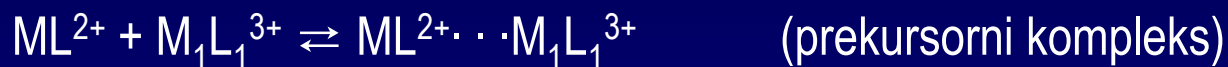
- vrijednost k rijetko može biti od koristi u prepoznavanju mehanizma
- Prijenos elektrona je brži od supstitucije – mehanizam vanjske ljuske
- aktivacijski parametri supstitucijske i redoks-reakcije slični – vjerojatan proces unutarnje ljuske kontroliran supstitucijom



- term $[\text{H}^+]^{-1}$ može se pojaviti u zakonu brzine za reakcije ako je barem jedan reaktant akva-kompleks (sudjelovanje hidrokso specije u reakciji unutarnje ljuske)



Reakcije u vanjskoj ljusci



- ➔ u reakcijama vanjske ljuske dva reaktanta ne dijele zajednički atom ili skupinu
- ➔ dolazi do tuneliranja elektrona između dva reaktanta bez promjena u njihovoj vanjskoj koordinaciji sferi ili kovalentnim vezama: konstanta brzine reakcije ovisi o elektronskoj strukturi i geometriji reaktanata te o Gibbsovoj energiji reakcije



REAKCIJE PRIJENOSA ELEKTRONA: MARCUSOVA TEORIJA

- 1954. –postavljena teorija prijenosa elektrona temeljena na mehanizmu koji uključuje tuneliranje elektrona; pretpostavka: otapalo i ligandi stvaraju energetska barijeru kroz koju se elektron probija
- Marcusova teorija: većina reakcija prijenosa elektrona ima određenu energiju aktivacije – razlika u solvataciji reaktanata i produkata uzrokuje energijsku barijeru (sam prijenos elektrona je izoenergijski i vrlo brz)
- ➔ Gibbsova energija aktivacije ovisi o
 - Radu potrebnom za dovođenje reaktanata do srednjih razmaka u aktiviranom kompleksu i razdvajanja produkata do beskonačne udaljenosti
 - Energiji prerazmjesta molekula otapala oko reaktanata (vanjska koordinacijska ljuska) kao i prerazmjesta unutarnje koordinacijske ljuske reaktanata
 - Standardne Gibbsove energije reakcije u danoj reakcijskoj sredini
- Najveća vrijednost teorije: uključuje velik broj raznovrsnih tipova reakcija u otopinama-potrebno poznavanje samo kinetičkih parametara reaktanata-omogućeno predviđanje brzina za više od 450 različitih reakcija



- ➔ slaganje računatih i opaženih konstanti brzine je 'izvanredno'
- ➔ veći ligandi – veća brzina

Par	$k_{\text{obs}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{calc}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	20	60
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	7×10^3 (4 °C)	1×10^5
$\text{Ru}(\text{bpy})_6^{2+} + \text{Ru}(\text{bpy})_6^{3+}$	4×10^8	1×10^9
$\text{Tc}(\text{dmpe})_3^+ + \text{Tc}(\text{dmpe})_3^{2+a}$	$\sim 6 \times 10^5$	3×10^6



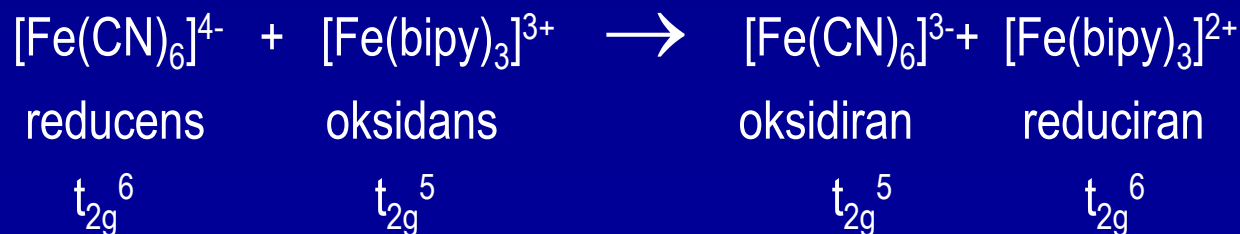
Ukoliko pri reakciji ne dolazi do promjene spina → reakcija je brza

Promjena broja e_g -elektrona ima veći energijski učinak od promjene broja t_{2g} -elektrona → prijelaz iz ili u e_g -orbitalu sporiji od prijelaza koji uključuje t_{2g} -elektrone.

Ako su uključeni samo t_{2g} -elektroni-reakcije prijenosa elektrona jako brze-mehanizam vanjske sfere.

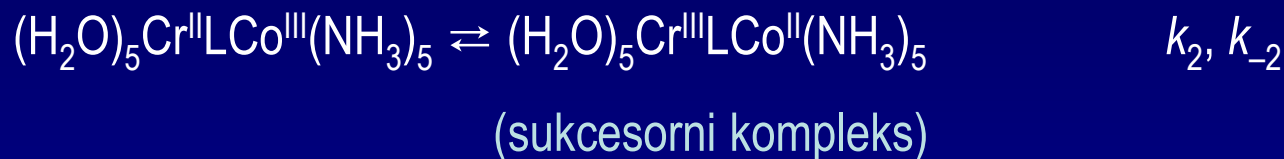
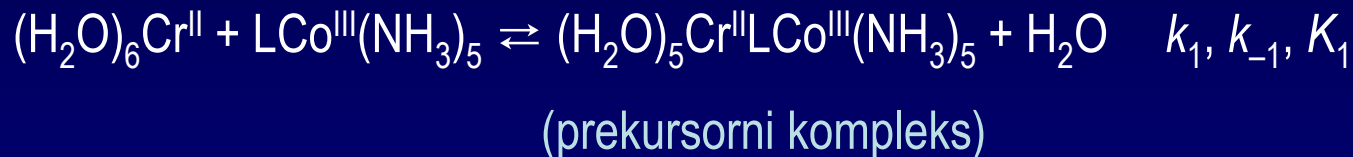
Veza M-L je kraća kada je metal u višem oksidacijskom stanju (isključeno je postojanje π -povratne donacije): ukoliko je pri reakciji stupanj preorganizacije veći, veći je i energijski zahtjev i brzina prijenosa elektrona je manja.

Npr, brza reakcija



Prijenos elektrona unutarljom sferom

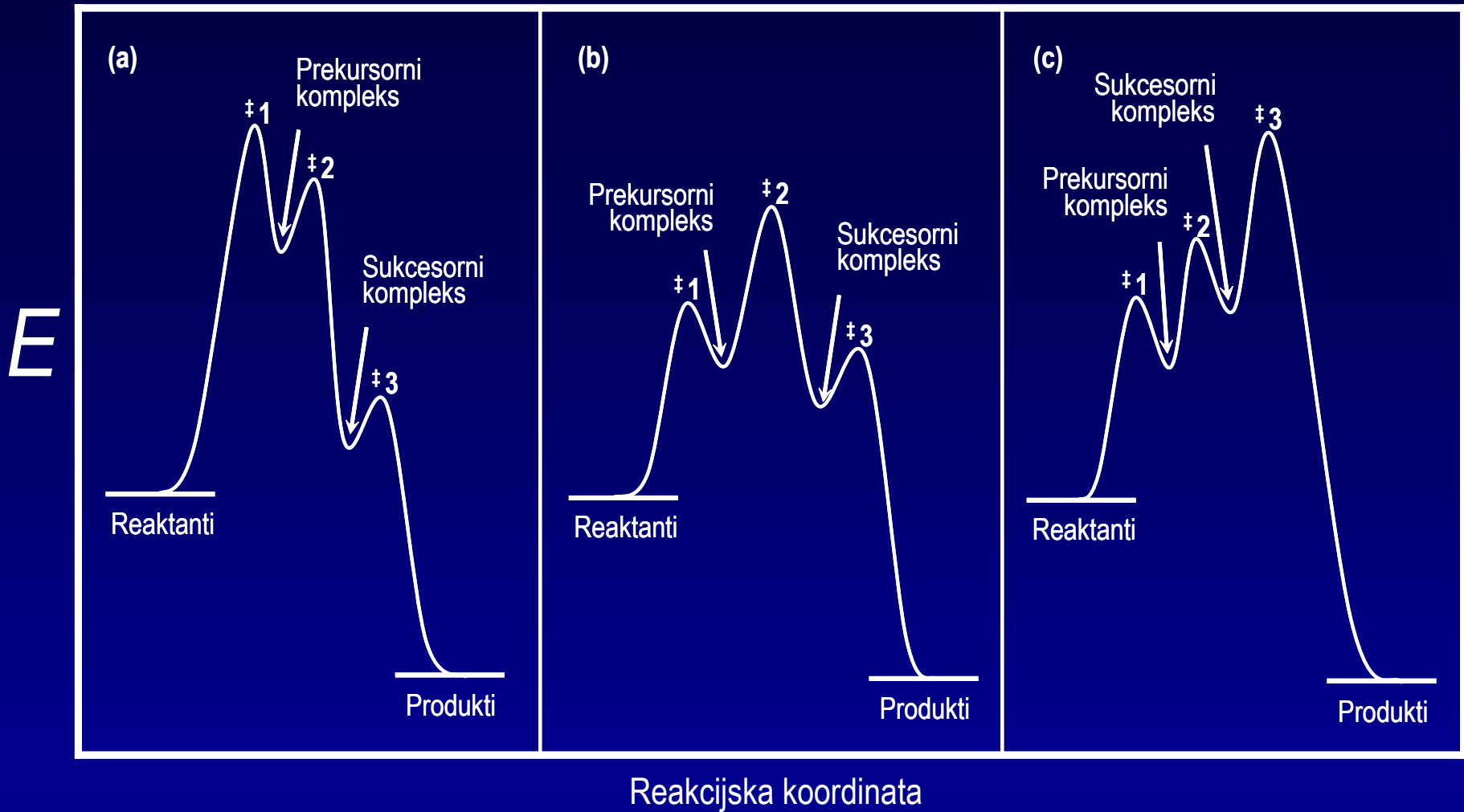
- ➔ reakcije u unutarnjoj ljusci mogu se odijeliti u pojedine korake



[$\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$ brzo se raspada u kiselom na Co^{2+} i pet NH_4^+]

- ➔ svaki korak može određivati brzinu reakcije (ukoliko oba metalna iona imaju stabilne elektronske konfiguracije nakon prijenosa elektrona tada je pucanje mosta korak koji određuje brzinu)
- ➔ zakon brzine u pravilu drugog reda s kompozitnom k_{obs}





(a) nastajanje prekursornog kompleksa određuje brzinu reakcije

(b) prijelaz od prekursornog do sukcesornog kompleksa ograničuje brzinu (najčešći slučaj)

(c) raspad sukcesornog kompleksa je korak koji određuje brzinu reakcije

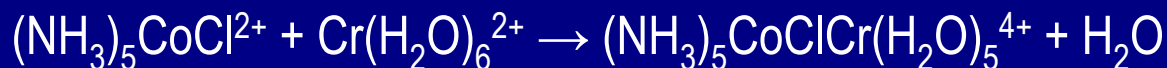


➔ **Redoks-reakcija unutarnje ljuske**



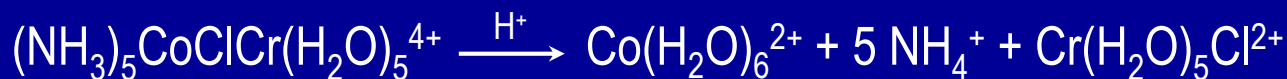
➔ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ ustanovljen je spektroskopski nakon odvajanja ionskom izmjenom od ostatka specijâ u otopini

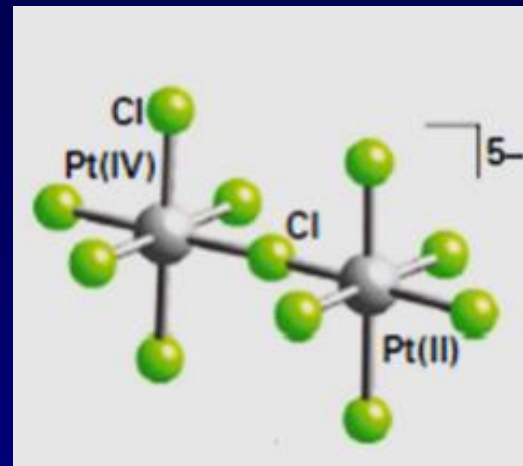
➔ aktivirani kompleks (ili međuprodukt) nastaje prodiranjem koordiniranog klorida kobalta(III) u akva kromov(II) ion



➔ dolazi do unutarmolekularnog prijenosa elektrona od Cr^{II} na Co^{III}

➔ nakon cijepanja adukta Cr^{III} se odvaja zajedno s kloridom kao specija $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$





Oksidacija metala oksoanionom:



Premošćujući ligandi u redoksima unutarnje ljuske

- ➔ zahtjev za dobru premošćujuću skupinu te utjecaj mosta na brzinu redoks reakcije



- ligand kao potencijalna premošćujuća skupina mora imati barem jedan nepodijeljeni elektronski par nakon koordiniranja na metal
- premošćujući ligand mora djelovati poput Lewisove baze prema dva metalna kationa
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ i $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$ oksidiraju Cr^{2+} mehanizmom vanjske ljuske proizvodeći Cr^{3+} mnogo sporije nego reakcijom unutarnje ljuske
- ➔ premošćujuća skupina kao inertni reaktant često sadrži oksidirajući agens
- ➔ takav premošćujući ligand prirodno se prenosi na reducens tijekom reakcije (iako, cijanidni most nastao s $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ostaje na Fe nakon prijenosa elektrona i raskida veze)



Utjecaj premošćujućeg liganda na brzinu reakcije

Oksidans	Reducens	Premošćujući ligand	$k_r / (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	(?)	$8 \cdot 10^{-5}$
$[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	F^-	$2,5 \cdot 10^5$
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Cl^-	$6,0 \cdot 10^5$
$[\text{CoI}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	I^-	$3,0 \cdot 10^6$
$[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	NCS^-	$1,9 \cdot 10^1$
$[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	SCN^-	$1,9 \cdot 10^5$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	H_2O	$1,0 \cdot 10^{-1}$




Vrste premošćujućih liganada

➔ Voda i hidroksid

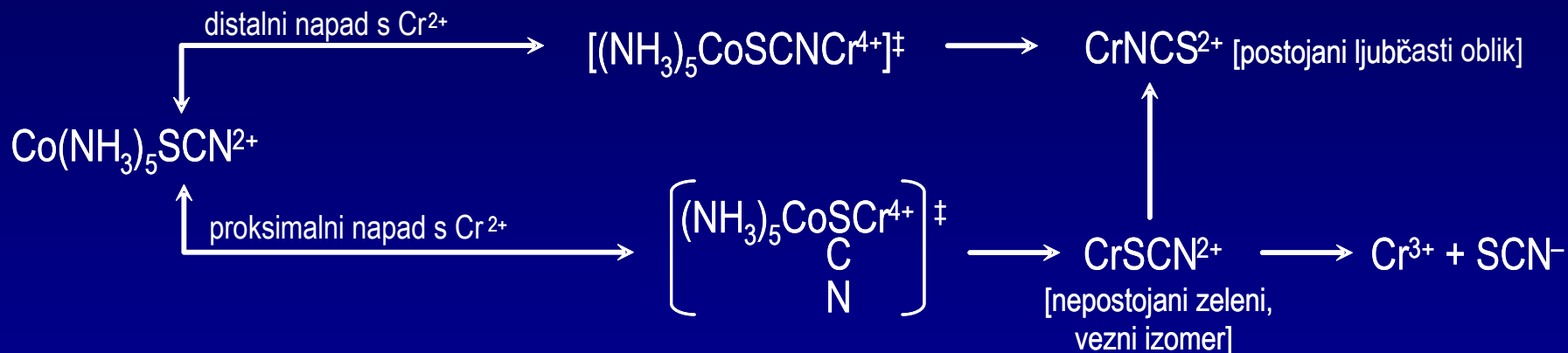
- oksidans koji sadrže koordiniranu vodu – $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$
- za potonju reakciju često je nađen term koji u zakonu brzine sadrži ovisnost $[\text{H}^+]^{-1}$
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$ stvara vrlo učinkovit most od OH^- u procesu unutarnje ljuske
- ako voda i hidroksid imaju slične reaktivnosti u reakcijama bez drugih premošćujućih skupina – vjerojatan mehanizam vanjske ljuske

➔ Halogenidi

- redukcija halogenidnih kompleksa važna u kemiji redoks-procesa
- brzine se mijenjaju ujednačeno od F do I, ali ne uvijek jednako – nekada rastu, a nekada opadaju:
- za redukcije $\text{Co}(\text{NH}_3)\text{X}^{2+}$ s Cr^{2+} u unutarnjoj ljusci brzine rastu s povećanjem halogenida
- upotrebi li se za redukciju Eu^{2+} slijed je obratan (vjerojatna reakcija u unutarnjoj ljusci) 

➔ *Ambidentatni ligandi*

- oksidans s poliatomnim premošćujućim ligandom s više donornih mjesta
- pojmovi distalni (*udaljeni*) i proksimalni (*bliski*) napad
- proksimalni napad je rijedak



- CrSCN^{2+} i CrNCS^{2+} mogu se razdvojiti i dokazuju spektroskopski
- oko 30% reakcije zbiva se putem bliskog napada (1 mol/L H^+ , 25 °C)
- redukcija $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$ s Cr^{2+} mnogo je sporija i kvantitativna
- nastaje nepostojani izomer CrSCN^{2+}



- izotiocijanatni kompleks – jedini nepodijeljeni parovi elektrona su na sumporu
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}^{2+}$ – i dušik i sumpor posjeduju nepodijeljene elektronske parove
- općenito MSCN^{2+} je oko 10^4 puta reaktivniji od MNCS^{2+}
- $[\text{M} = \text{Co}(\text{NH}_3)_5, \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]$ u reakcijama s Fe(II) i Cr(II)
- s reducensima djelotvornim u vanjskoj ljusci reaktivnost je svega oko 10^2 veća
- premošćujući azidni ligand nema dvojnju premošćujuću ulogu – dva donorna dušika
- dušik ima prednost pred sumporom kod većine M^{III} reaktanata
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3^{2+}$ je učinkovitiji oksidans od $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$ u reakciji unutarnje ljuske
- oksidacijom $\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ s $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ nastaje $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ (dvostruki most?)



➔ *Nepremošćujući ligandi*

➔ Uloga nepremošćujućih liganada?

model u kojem su elektronska stanja u aktivirnom kompleksu usklađena s promjenom veznih udaljenosti te stoga s ligandnim poljima reaktantnih iona

- *trans*-Co(NH₃)₄XY – reducirajući elektron bit će u nezauzetoj e_g orbitali (dz²) [orbitalom su povezani X (premošćujuća skupina) i Y u *trans* položaju]
- energija ove orbitale osjetljivija je na promjene u *trans* Y nego u *cis* NH₃ ligandima
- orbitala će biti stabilizirana slabim ligandnim poljem Y
- Cr(NH₃)₄(H₂¹⁶O)Cl²⁺ reagira s Cr(II) 1,6% brže nego *trans*-Cr(NH₃)₄(H₂¹⁸O)Cl²⁺
- istežanje veze u *trans* položaju tijekom redoks reakcije

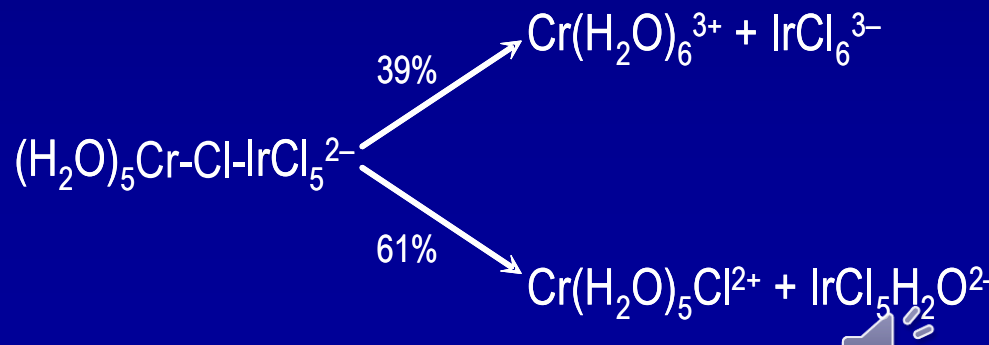
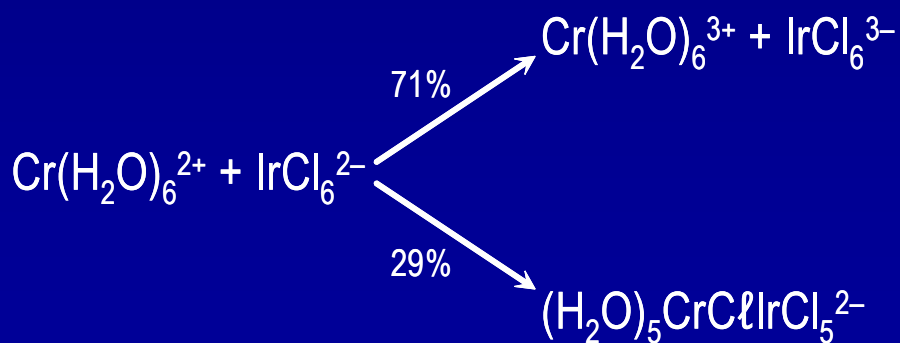


Miješane reakcije u vanjskoj i unutarnjoj ljusci

- u nekim sustavima energije reakcija u vanjskoj i unutarnjoj ljusci su usporedljive - oba reakcijska puta podjednako vjerojatna

Primjer: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ s IrCl_6^{2-}

- pri 0 °C većina reakcija odvija se mehanizmom vanjske ljuske, manje procesom unutarnje ljuske s binuklearnim međuproduktom (premosni Cl)
- mogućnost cijepanja veze bilo koje veze – Cr–Cl ili Ir–Cl



Katalizirane redoks-supstitucije

- redoks procesi mogu katalizirati supstitucije
- u inertnim kompleksima Cr(III), Co(III) i Pt(IV) hidroliza, anacija i anionska izmjena ubrzane su prisutnošću nižeg, nepostojanijeg oksidacijskog stanja
- Cr(II) katalizira ligaciju Cr(III)



- $v = k[\text{Cr}^{\text{II}}][\text{Cr}^{\text{III}}][\text{X}]$
- krom(II) može katalizirati akvaciju $\text{Cr}^{\text{III}}\text{X}$ reverzibilnim koracima
- tragovi nižeg oksidacijskog stanja mogu biti uzrok labilnosti višeg
- Fe(II) labilizira Fe(III)

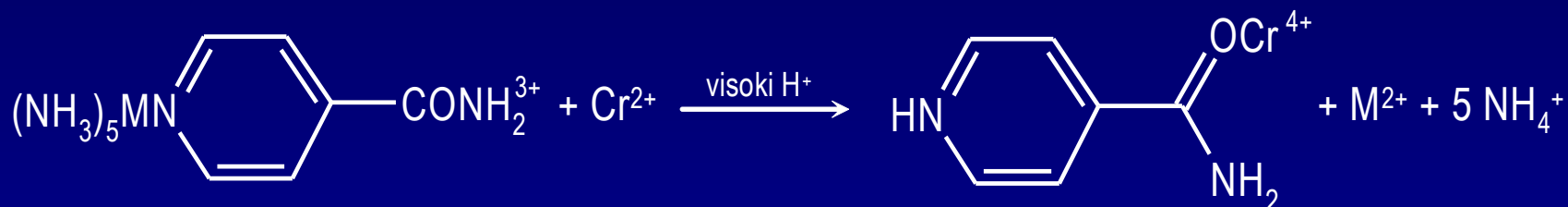


Intramolekulski prijenos elektrona

- ➔ određivanje brzine prijenosa elektrona između dva konačna mjesta u molekuli
- ➔ utjecaj razmaka te prirode i sredine između dva središta, E_p itd. na brzinu reakcije

Između dva metalna središta

- ➔ udaljeni napad Cr^{2+} na organski ligand vezan na Co(III) , Cr(III) ili Ru(III)



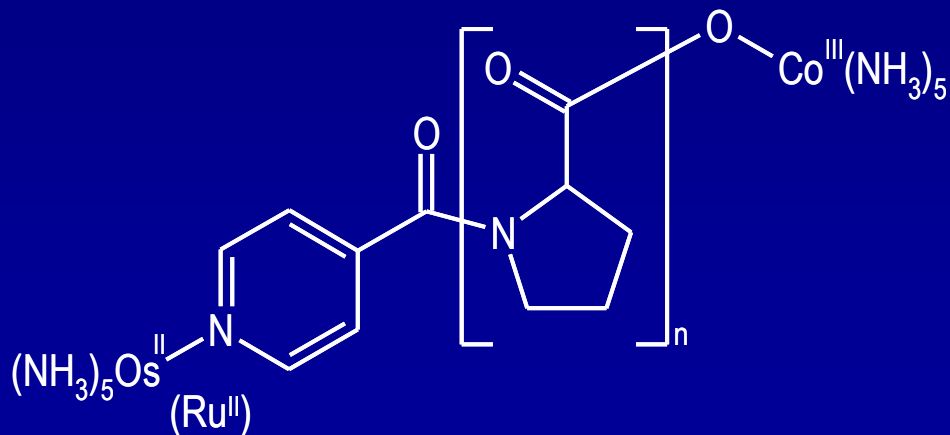
- ➔ prijelaz elektrona preko premošćujuće skupine uz stvaranje radikalnog iona



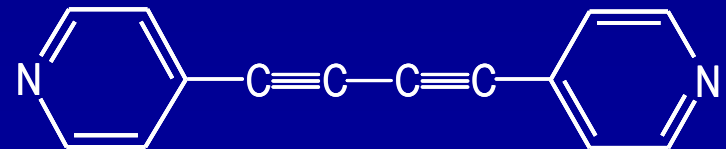
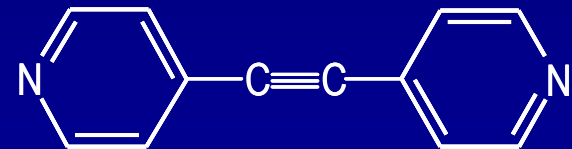
- ➔ *kemijski, radikalni* ili *stupnjeviti* mehanizam – potvrđen u slučaju Co i Cr
- ➔ mehanizam *rezonancijskog prijenosa* – premošćujuća skupina prenosi elektron tuneliranjem (potvrđen s Ru)



- ➔ stvarni prijenos elektrona između metalnih središta ne može se opaziti
- ➔ stvaranje vrlo postojanog prekursornog kompleksa
 - opažanja unutarnjeg prijenosa elektrona
 - pažljiva kinetička analiza da se dođe do k unutarnjeg prijenosa elektrona

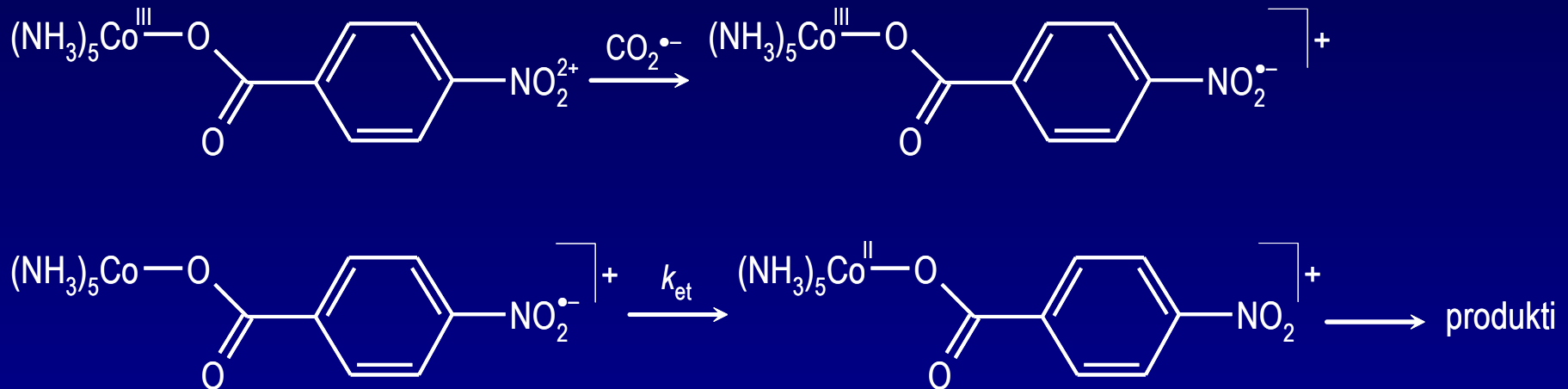


Nizovi heterocikla: imid, pz, 4,4'-bpy te



Ligandi koje se može reducirati

- ➔ dokaz za kemijski mehanizam – prijelazni nitrofenilni radikal vezan na Co^{III}



- ➔ radikal podliježe raspadu prvog reda preko prijenosa elektrona na $\text{Co}(\text{III})$
- ➔ redukcija pulsnom radiolizom uz spektralno i konduktometrijsko praćenje
- ➔ $\text{CO}_2^{\bullet-}$ i $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ prvenstveno reduciraju ligand
- ➔ e_{aq}^- uz $\text{Co}(\text{III})$ reducira i ligand

