

The background of the slide is a dense, overlapping field of various-sized gears. The gears are rendered in a monochromatic, light beige or off-white color, creating a complex, mechanical texture. The perspective is slightly angled, giving a sense of depth and movement. The gears are of different sizes and are interlocked, suggesting a complex system or mechanism. The overall aesthetic is technical and industrial.

Anorganski **R**eakcijski **M**ehanizmi

O kolegiju

Što ćemo sve raditi?

Kemijska kinetika

- Osnove za podsjećanje

- Put do reakcijskog mehanizma

- Eksperimentalne metode

Tipični mehanizmi u anorganskoj kemiji

- Supstitucije

- Prijenos naboja

- Izomerizacija

- Reakcije na ligandima

- (Fotokemijske reakcije, primjena u katalizi...)

O ocjenjivanju

Pismeni ispit

Problemski i računski zadatci

Na ispitu dopuštena sredstva: olovke, crtaći pribor, milimetarski papir, i list papira formata A4 s **vlastoručno ispisanim** formulama.

(dotični se papir predaje zajedno s ispitnim materijalima)

Usmeni ispit

Analiza pismenog ispita i teorijska pitanja

O predznanju:

ORIJENTACIJSKI KOLOKVIJ

O reakcijskim mehanizmima

Kemijska kinetika

is the study and discussion of **chemical** reactions with respect to reaction rates, effect of various variables, rearrangement of atoms, formation of intermediates etc. There are many topics to be discussed, and each of these topics is a tool for the study of **chemical** reactions.

IUPAC

O reakcijskim mehanizmima

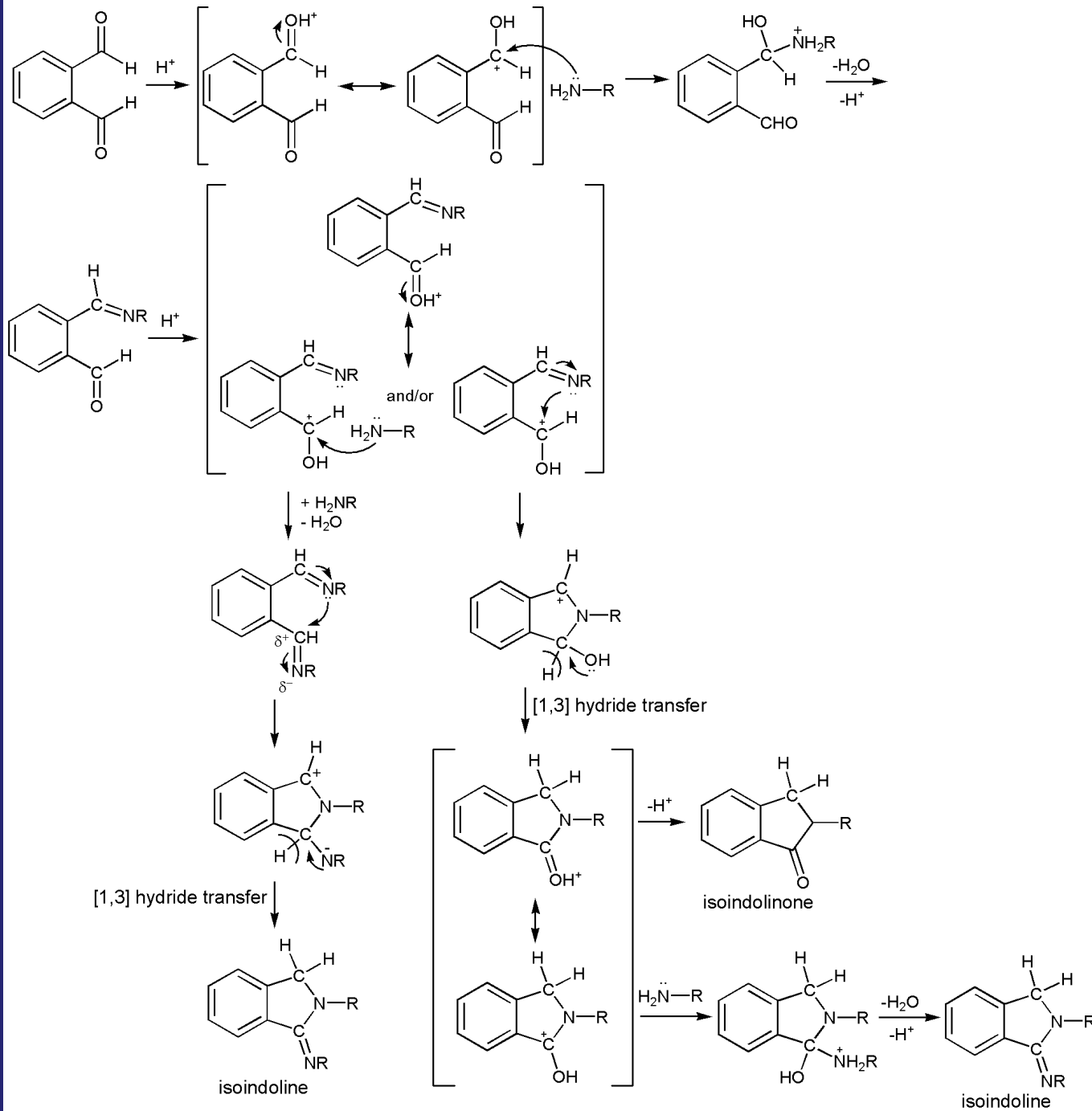
mechanism

of a reaction

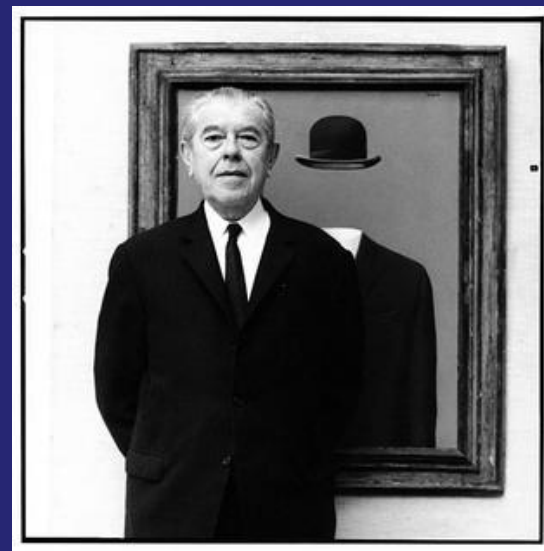
Synonym: reaction mechanism

A detailed description of the process leading from the reactants to the products of a reaction, including a characterization as complete as possible of the composition, structure, energy and other properties of [reaction intermediates](#), products and [transition states](#). **An acceptable mechanism** of a specified reaction (**and there may be a number of such alternative mechanisms not excluded by the evidence**) must be consistent with the reaction [stoichiometry](#), the [rate law](#) and with all other available experimental data, such as the stereochemical course of the reaction. Inferences concerning the electronic motions which dynamically interconvert successive species along the [reaction path](#) (as represented by curved arrows, for example) are often included in the description of a mechanism. **It should be noted that for many reactions all this information is not available and the suggested mechanism is based on incomplete experimental data.** It is not appropriate to use the term mechanism to describe a statement of the probable [sequence](#) in a set of stepwise reactions. That should be referred to as a reaction [sequence](#), and not a mechanism.

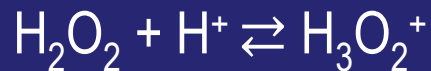
Reakcijski mehanizam?



Mehanizam reakcije je predpostavljeni tijekom elementarnih reakcijskih koraka



René François Ghislain Magritte (1898. –1967.)



ceci n'est pas une reaction chimique

Glava prva

**Kako doći do mehanizma
reakcije?**

Kako doći do mehanizma reakcije?

- ➔ oblik zakonâ brzine
- ➔ LFER (*linear free energy relations*) – učinak malih promjena građe reaktanata na konstantu brzine
- ➔ učinak vanjskih parametara poput temperature i tlaka (aktivacijski parametri)
- ➔ izotopno obilježavanje (primarni i sekundarni izotopni učinak, praćenje prijenosa radioaktivnog izotopa...)
- ➔ opažanje prisutnosti međuprodukata
- ➔ računalni modeli
- ➔ strukture i svojstva možebitnih sudionika i srodnih tvari
- ➔ iskustvo, intuicija, dobro staro nagađanje...

Zakon brzine i mehanizam reakcije

Brzina kemijske reakcije

$$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

- ➡ definirana je brzinom najsporijeg koraka u reakcijskom mehanizmu

Zakon brzine

- ➡ odnos između brzine reakcije i koncentracije reaktanata (i drugih specija)
- ➡ *kamen temeljac* reakcijskog mehanizma
- ➡ daje mnoge uvide u mehanizam
- ➡ u pravilu nedovoljan za jednoznačno određivanje mehanizma

Zakon brzine i kako do njega



$$v = k[A]^a[B]^b$$

- ➡ k – konstanta brzine (specifična brzina, koeficijent brzine)

Metoda početnih brzina

- ➡ svi reaktanti osim jednoga u velikom suvišku,
- ➡ mjeri se brzina reakcije pri početku reakcije (dok je $c_A(t) \approx c_A(0)$)
- ➡ promatra se ovisnost v o $c_A(0)$

Metoda ustaljenog stanja

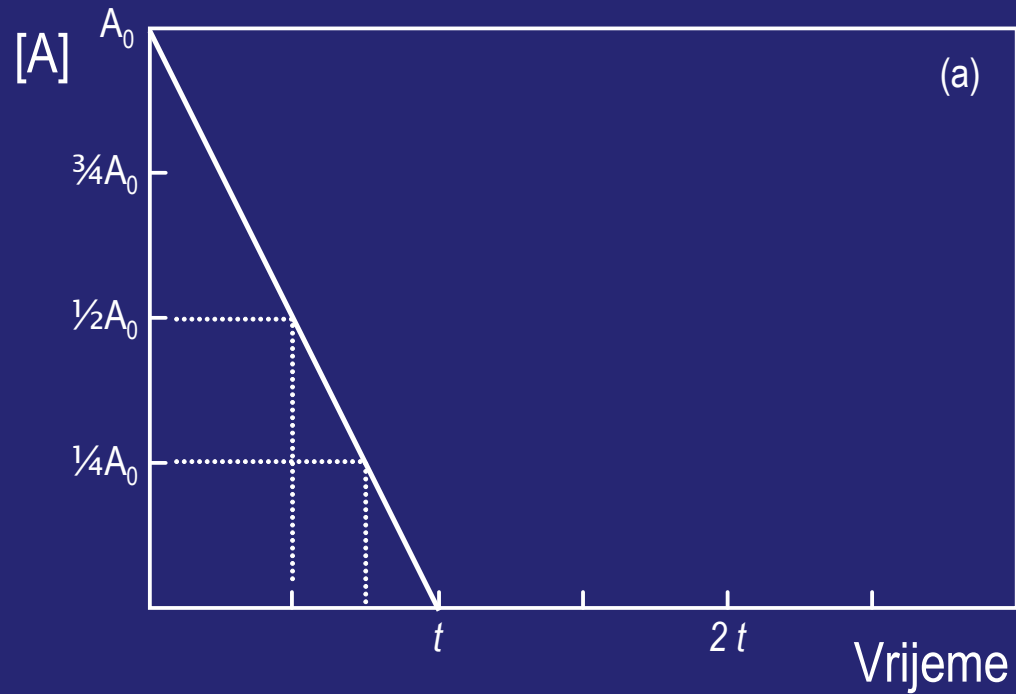
- ➡ stalni dotok reaktanata u reakcijsku posudu
- ➡ produkti i nešto reaktanata odtječu iz posude istom ukupnom brzinom
- ➡ reakcija se zbiva uz **stalnu** koncentraciju reaktanata i **stalnu** brzinu

Red reakcije

Reakcija nultog reda s obzirom na A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

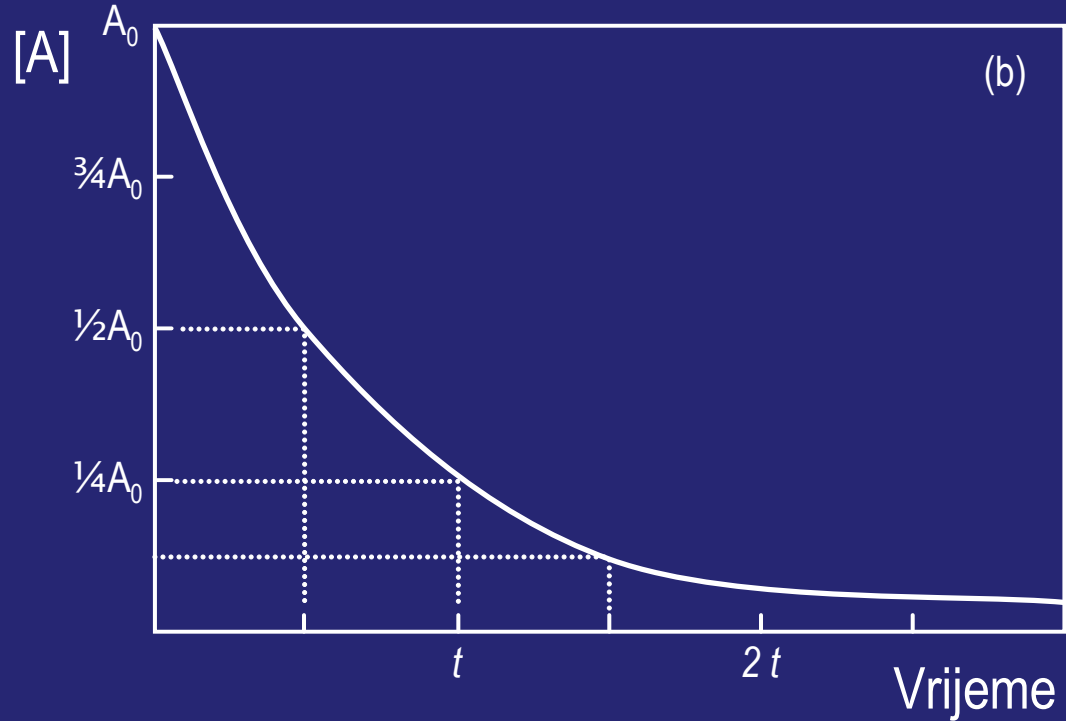
$$[A]_t = [A]_0 - kt$$



Reakcija prvog reda s obzirom na A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

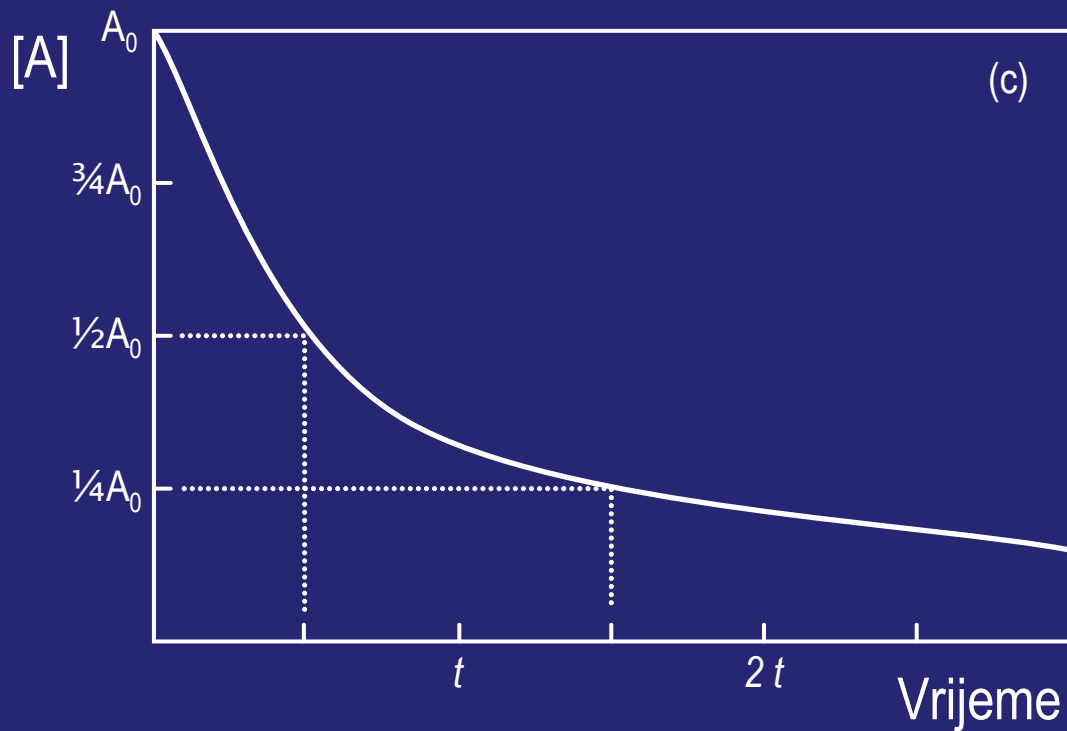
$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$



Reakcija drugog reda s obzirom na A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



Uobičajeni slijed pri utvrđivanju zakona brzine

- ➡ Treba odlučiti o reaktantu čiju je koncentraciju najzgodnije pratiti (A). Upotrebiti ga u manjku te odrediti je li „u potpunosti” ($> 95\%$) potrošen u svim predviđenim uvjetima pokusa. Ako nije, reakcija je povratna i to treba uzeti u obzir pri kinetičkom istraživanju.
- ➡ Treba odrediti red reakcije s obzirom na reaktant A – jedna od veličina $[A]$, $\ln[A]$ ili $[A]^{-1}$ bit će po svemu sudeći u pravocrtnoj ovisnosti s vremenom ukazujući na nulti, prvi odnosno drugi red reakcije.
- ➡ Treba ponoviti pokuse s različitim koncentracijama drugih reaktanata. Odrediti red reakcije i s obzirom na njih.
- ➡ Posumnja li se iz kinetičkog ponašanja da je mehanizam složeniji, treba pretpostaviti učinak produkata i mogućih nečistoća te postojanje sporednih reakcija. Reakcijska sredina, temperatura, tlak,... Također utječu na brzinu. Zakon brzine u koji su ugrađeni ovi učinci dobiva se daljnjim pokusima.

Jednostavni mehanizmi i zakon brzine

- ➡ Ako se reakcija odvija u jednom koraku, zakon brzine odražava rednadžbu reakcije



- ➡ Temeljem zakona brzine NIJE moguće utvrditi odvija li se reakcija u jednom koraku
- ➡ Mikroskopske konstante brzine (elementarnih procesa) i opažene konstante brzine (mjerene veličine, funkcija mikroskopskih)

Jednostavni reverzibilni procesi



$$v = k_1[A] - k_{-1}([A]_0 - [A])$$

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}}{[A]_t - [A]_{\text{eq}}} = kt = (k_1 + k_{-1})t$$

- ➡ $[A]_{\text{eq}} \neq 0$; k_1/k_{-1} može se odrediti mjerenjem K
- ➡ k , τ , $t_{1/2}$ – neovisni o smjeru postizanja ravnoteže



- ➡ $[B]$ u suvišku – povratna reakcija pseudoprvog reda

$$v = k[A] = (k_1[B] + k_{-1})[A]$$

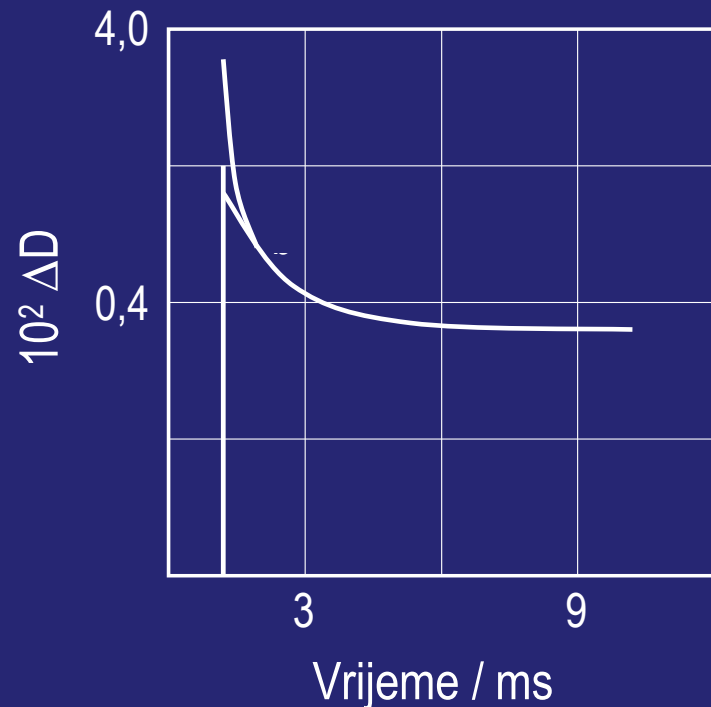
Konkurentne reakcije



- ▶ Reaktant(i) istodobno reagira(ju) na dva načina
- ▶ Dvije reakcije ne moraju biti istoga reda
- ▶ raspad $(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{mbpy}^*)^{3+}$ pri pH 7,2 i 25 °C

slijedi zakon brzine oblika:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]^2$$



Nepovratne konsektivne (uzastopne) reakcije

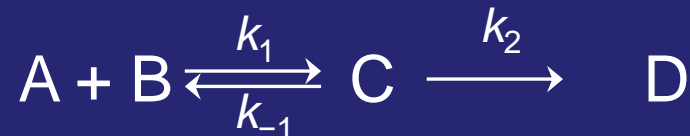


$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \begin{cases} [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + [B]_0 e^{-k_2 t} & k_1 \neq k_2 \\ [A]_0 k_1 t e^{-k_1 t} + [B]_0 e^{-k_1 t} & k_1 = k_2 \end{cases}$$

$$[C] = \begin{cases} [A]_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) + [B]_0 (1 - e^{-k_2 t}) + [C]_0 & k_1 \neq k_2 \\ [A]_0 (1 - e^{-k_1 t} - k_1 t e^{-k_1 t}) + [B]_0 (1 - e^{-k_1 t}) + [C]_0 & k_1 = k_2 \end{cases}$$

Djelomično reverzibilne dvostupnjevne reakcije

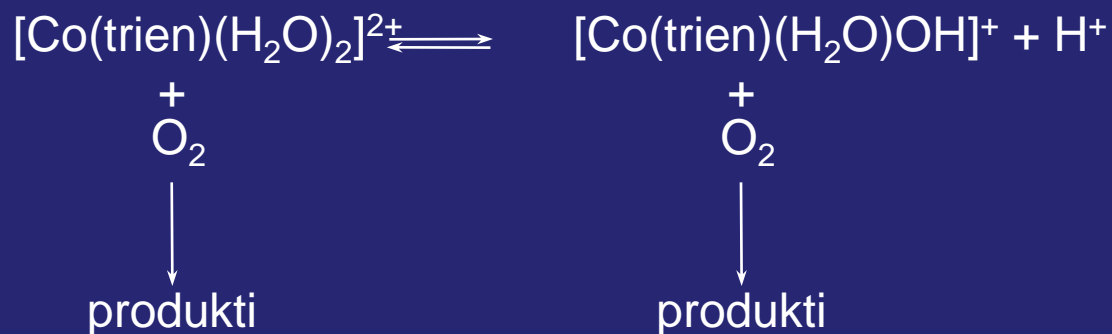


➡ Predpostavka predravnoteže ili ustaljenog stanja

Ovisnost brzine reakcije o $[H^+]$

- ➔ dodatak 'inertnih' iona može pridonijeti modifikaciji 'glavnih' reaktanata
- ➔ na mnoge reakcijske brzine utječe pH otopine
- ➔ promjenom pH nastaju specije različitih reaktivnosti
- ➔ istraživati što je moguće šire područje pH

Primjer: Jedan monoprotonski reaktant, jedna kiselobazna ravnoteža





$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k([\text{AH}] + [\text{A}])[\text{B}]$$

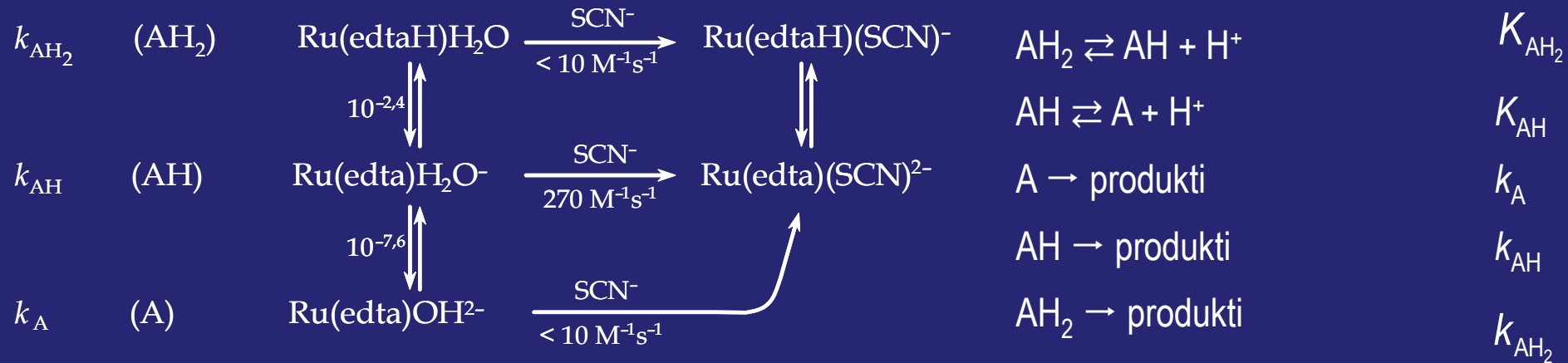
$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{\text{AH}}[\text{AH}][\text{B}] + k_{\text{A}}[\text{A}][\text{B}]$$

$$k = \frac{k_{\text{AH}}[\text{H}^+] + k_{\text{A}}K_{\text{AH}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{AH}}}$$

➡ kad je $[\text{H}^+] \gg K_{\text{AH}} \rightarrow k = k_{\text{AH}}$

➡ kad je $[\text{H}^+] \ll K_{\text{AH}} \rightarrow k = k_{\text{A}}$

S poliprotonskim vrstama može se onda i poprilično zakomplicirati...



$$k = \frac{k_{\text{AH}_2} [\text{H}^+]^2 + k_{\text{AH}} K_{\text{AH}_2} [\text{H}^+] + k_{\text{A}} K_{\text{AH}} K_{\text{AH}_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{AH}_2} [\text{H}^+] + K_{\text{AH}} K_{\text{AH}_2}}$$

Neki općeniti kinetički pojmovi za ... pojmiti

Brzina reakcije

Zakon brzine

Red reakcije (ukupni i parcijalni)

$t_{1/2}$ – vrijeme polureakcije – vrijeme u kojem je $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$

τ – relaksacijsko vrijeme ili srednje vrijeme trajanja reakcije = vrijeme u kojem se $[A]_0$ smanji do $[A]_0/e$

Konstanta brzine (mikroskopska i opažena)

Elementarna reakcija

Molekularnost (elementarne) reakcije

Zakon brzine i mehanizam

- ➡ mehanizam mora biti suglasan sa zakonom brzine
- ➡ mehanizam nikada nije moguće posve sigurno dokazati
- ➡ opće pravilo za dedukciju mehanizma iz zakona brzine:
(Opaženi) zakon brzine daje sastav *prijelaznog stanja*, ali ne pruža bilo kakvu naznaku kako je isto nastalo.
- ➡ Ukoliko je mehanizam stupnjevit, opaženi zakon brzine odnosi se na prijelazno stanje u najsporijem koraku.

Vrste koje se javljaju kao dio reakcijske stehiometrije a nisu 'spomenute' u zakonu brzine, u pravilu reagiraju u koracima koji slijede nakon najsporijega.



$$\frac{d[\text{CrO}_5]}{dt} = k [\text{HCrO}_4^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$$

- ➡ prema zakonu brzine prijelazno stanje (u najsporijem koraku) trebalo bi imati sastav:



ali nije poznato kako su te vrste povezane

- ➡ jedna molekula H_2O_2 mora reagirati poslije najsporijeg koraka

➡ moguća su sljedeća dva mehanizma:



Česte veze mehanizama i zakona brzine

Reakcije 1. reda



Ako postoji više reaktanata,

- ▶ neke značajke A očito određuju brzinu
- ▶ produkt najspornijeg koraka, A_1 reagira s B brže nego li sam A

Reakcije 2. reda

- ▶ najčešće reakcije između dva različita reagensa ili dvije istovjetne specije



[jedan korak]



[stupnjeviti mehanizam]

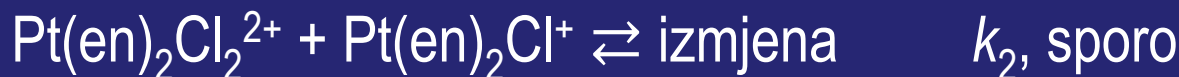
Reakcije 3. reda

- ➡ aktivirani kompleks od tri specije
- ➡ brze predravnoteže ili predravnoteža prije (nepovrativog) najsporijeg koraka
- ➡ (reakcija binarnog produkta AB (brza predravnoteža) s trećim reaktantom C)

Primjer: Izmjena klorida u $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ katalizirana s Pt^{II}

$$v = k[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2^{2+}][\text{Pt}(\text{en})_2^{2+}][\text{Cl}^-]$$

predloženi mehanizam

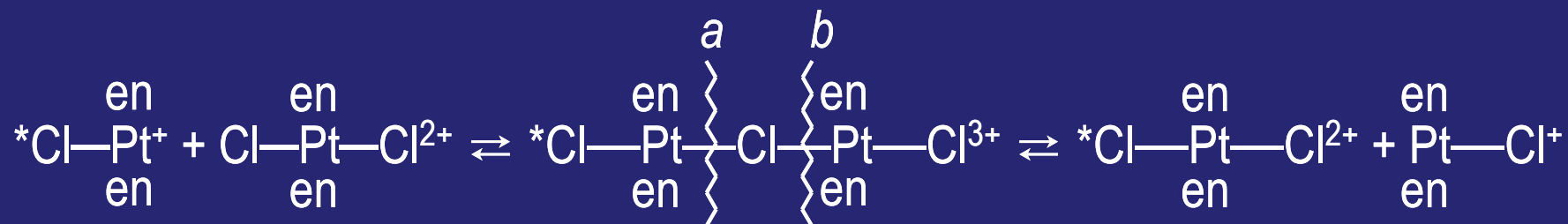


iz kojega slijedi

$$k = k_1 k_2 / k_{-1}$$

➡ Izotopno obilježavanje:

izmjena se zbiva preko simetričnog međuprodukta ili prijelaznog stanja



kidanje kloridnog mosta pri *a* stvara izvornu molekulu

kidanje pri *b* dovodi do izmjene klorida

➡ zakon brzine trećeg reda oblika

$$v = k [A]^2[B]$$

Upućuje na vjerojatnu dimerizaciju reaktanta A prije reakcije dimera s B

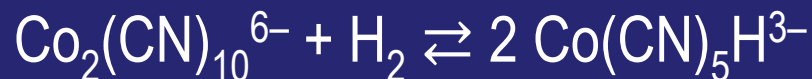
Primjer: redukcija $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ vodikom



zakon brzine:

$$-\frac{d[\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}]}{dt} = 2k[\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}]^2[\text{H}_2] - 2k_{-1}[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}^{3-}]^2$$

pretpostavljeni mehanizam:



Reakcije negativnog reda

Brza predravnoteža koja prethodi najsporijem koraku –

Koncentracija produkta predravnoteže ulazi u zakon brzine s negativnim eksponentom

Primjer: redukcija željeza(III) vanadijem(III)



$$-\frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}]}{dt} = -\frac{d[\text{V}^{\text{III}}]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{III}}] + k_2[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}][\text{Fe}^{\text{II}}]^{-1}$$

pri visokoj početnoj $[\text{V}^{\text{IV}}]$ drugi član postaje dominantan



k_3, k_{-3}

k_4

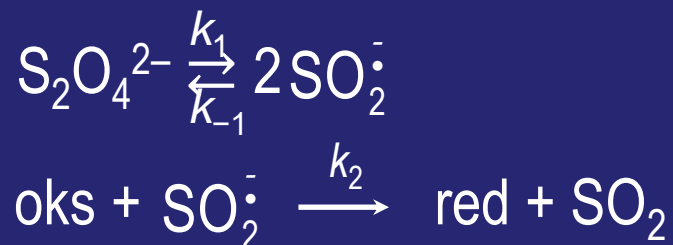
$$-\frac{d[\text{V}^{\text{III}}]}{dt} = \frac{k_3 k_4 [\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}]}{k_{-3} [\text{Fe}^{\text{II}}] + k_4 [\text{V}^{\text{III}}]}$$

Reakcije necjelobrojnog reda

➔ ravnoteža monomer/polimer

Primjer: redukcije s ditionitom

redukcije oksidansa s $S_2O_4^{2-}$ – kvadratni korijen ovisnosti o koncentraciji ditionita – aktivna vrsta je radikal-anion $SO_2^{\cdot-}$



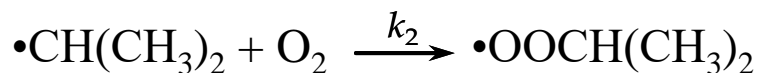
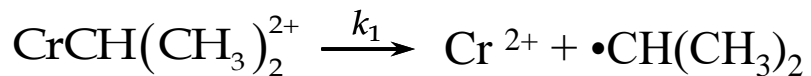
$$v = -\frac{d[S_2O_4^{2-}]}{dt} = \frac{2k_1[S_2O_4^{2-}]}{1 + \left(1 + a[S_2O_4^{2-}]\right)^{1/2}} \quad a = \frac{16k_1k_{-1}}{k_2^2[\text{oks}]^2}$$

$$a[S_2O_4^{2-}] \ll 1, v = k_1[S_2O_4^{2-}] \quad a[S_2O_4^{2-}] \gg 1, v = 0,5k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [S_2O_4^{2-}]^{1/2}[\text{oks}]$$

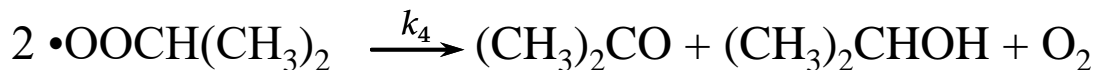
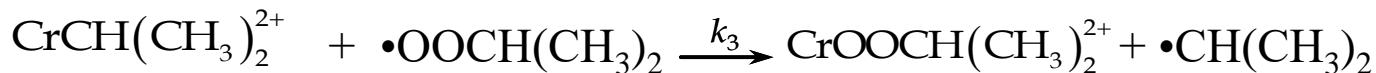
racionalni redovi kao npr. 3/2 često nagovještavaju lančani mehanizam

$$\frac{d[\text{CrCH}(\text{CH}_3)_2^{2+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CrCH}(\text{CH}_3)_2^{2+}]^{3/2}$$

Taj se zakon brzine može racionalizirati sljedećim mehanizmom:



$$k_{\text{obs}} = \frac{k_3 k_1^{1/2}}{(2k_4)^{1/2}}$$



Brzina ovisna o $[H^+]$

Brzina raste s $[H^+]$

- ➡ postoji bazično mjesto za protoniranje na jednom od reaktanata; protonirana specija bitno brže reagira od neprotonirane

Brzina opada s $[H^+]$

- ➡ $[H^+]^{-1}$ u zakonu brzine pripisuje se hidronu koji je produkt predravnotežnog koraka – nastaje pri stvaranju deprotonirane specije koja sudjeluje u reakcijskom koraku koji određuje brzinu

Primjer: nastajanje $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ iz iona $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ i Cl^- u kiseloj otopini

zbiva se po zakonu brzine:
$$\frac{d[\text{FeCl}^{2+}]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{III}][\text{Cl}^-] + k_2[\text{Fe}^{III}][\text{Cl}^-][\text{H}^+]^{-1}$$

Što se može zaključiti o mehanizmu?

konkurentne reakcije – dva različita mehanizma:

prvi član zakona – supstitucija vode na $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$



drugi član zakona – složeni mehanizam koji uključuje deprotoniranje $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

(bilo u najsporijem koraku, bilo prije njega)



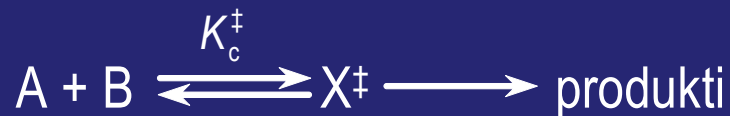
$$k_2 = kK$$

Aktivacijski parametri

- Prijelazno stanje (aktivirani kompleks) karakterizirano je (termodinamičkim) veličinama
- Poznavanje dotičnih veličina otkriva podatke o naravi prijelaznog stanja.
- Iznos dotičnih veličina uvjetuje utjecaj promjene reakcijskih uvjeta (temperatura, tlak, ...) na brzinu reakcije
- Mjerenjem dotičnih utjecaja dolazi se do procjena aktivacijskih parametara, a time i do 'spoznaja' o prijelaznom stanju.
- mjerenjem pri različitim temperaturama i/li tlakovima te u različitim medijima dolazi se do korisnih informacija o mehanizmu, ali samo ako se pri tome sâm oblik zakona brzine ne mijenja

Aktivacijski parametri

- ➔ Teorija prijelaznog stanja ('teorija apsolutne reakcijske brzine')



$$v = \frac{k_B T [X^\ddagger]}{h} = \frac{k_B T K_c^\ddagger [A][B]}{h}$$

$$k = \frac{k_B T K_c^\ddagger}{h}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_c^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

1. efekt temperature na brzinu reakcije

- ➡ S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* 4 (1889) 226.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- ➡ Teorija prijelaznog stanja

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

- ➡ graf $\ln(k/T)$ o $1/T$ je pravocrtan (u uskim područjima T)
- ➡ nagib pravca je $-\Delta H^\ddagger/R$
- ➡ odsječak na ordinati ($\ln k_B/h + \Delta S^\ddagger/R$) (Eyringova jednačba)
- ➡ ΔH^\ddagger i ΔS^\ddagger su koristne veličine za pretpostavljanje mehanizama ali pogreške u ΔS^\ddagger su često prevelike.

2. efekt tlaka na brzinu reakcije

$$\left(\frac{d \ln k}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

- ➡ aktivacijski volumen, ΔV^\ddagger je parcijalna derivacija molarnog volumena po dosegu pri pretvorbi reaktanata u aktivirani kompleks
- ➡ Omogućuje slične zaključke kao i ΔS^\ddagger – teže za odrediti, ali pouzdanije od ΔS^\ddagger

Aktivacijski parametri i mehanizam

Aktivacijska entalpija

- ➡ promjene ΔH^\ddagger s temperaturom rijetko su jasan dokaz nekog mehanizma
- ➡ negativne ili vrlo male vrijednosti ΔH^\ddagger vrlo su rijetke i ukazuju na višestupanjski proces kojem prethodi ravnoteža

Aktivacijska entropija i mehanizam

- ➡ ΔS^\ddagger može biti pozitivna ili negativna
- ➡ poteškoće u određivanu iznosa (pa i predznaka) veličine ΔS i ΔS^\ddagger
- ➡ najlakše je rastumačiti njihove vrijednosti za 'ekstremne' mehanizme
- ➡ visoke i negativne vrijednosti ΔS^\ddagger – asocijacijski mehanizam

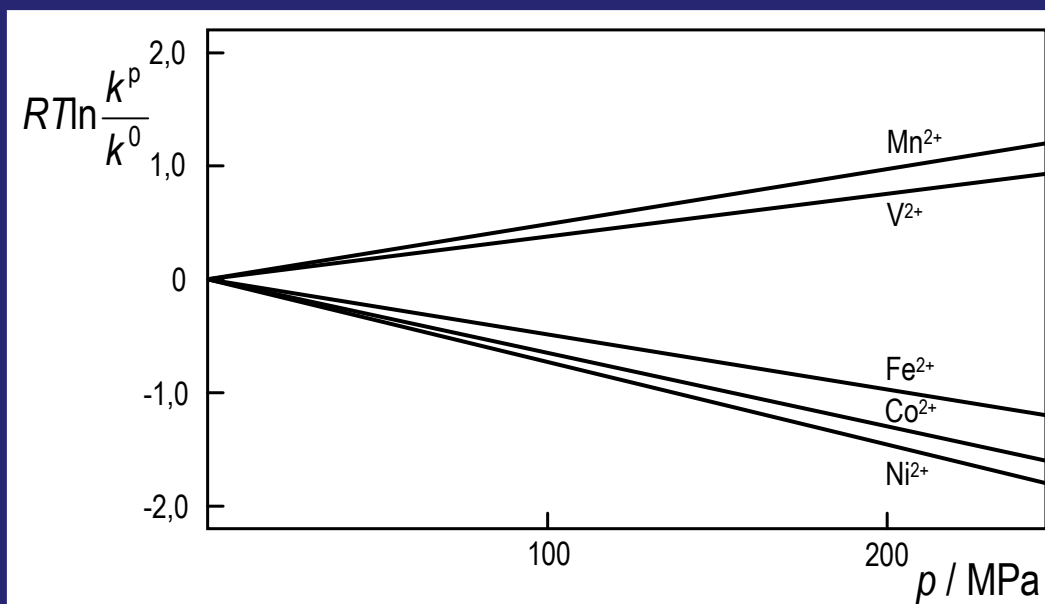
ΔS^\ddagger i naboj reaktanata

- ➡ u ionskoj sredini aktivacijske entropije pod utjecajem su naboja
- ➡ reakcije između različito nabijenih specija – pozitivna ΔS^\ddagger
- ➡ molekule otapala kraće se zadržavaju oko aktiviranog kompleksa smanjenog naboja – povećanje entropije
- ➡ molarne aktivacijske entropije aktiviranog kompleksa S^\ddagger određene su izrazom

$$S^\ddagger = \Delta S^\ddagger + \sum S^0(\text{reaktanata}) - \sum S^0(\text{produkata u aktivacijskom procesu})$$

Aktivacijski volumen i mehanizam

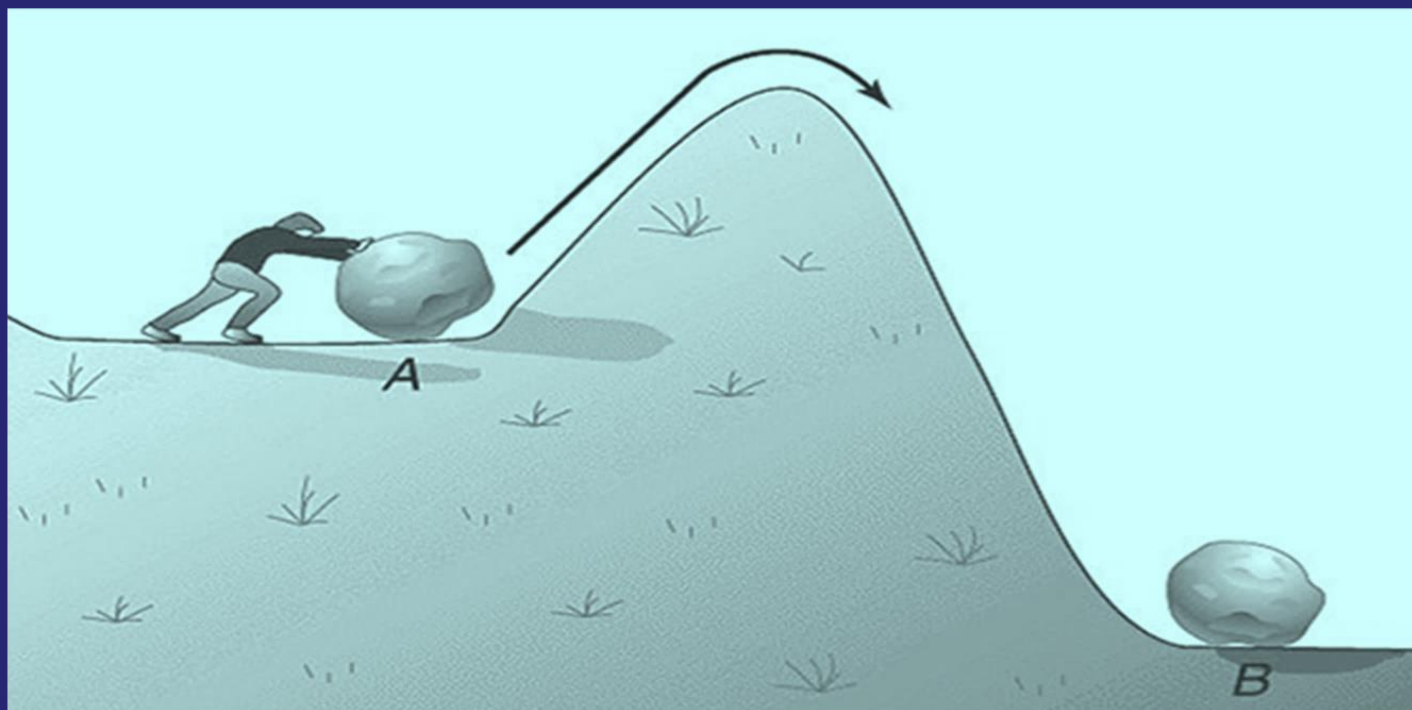
- ➡ izmjena vode na Cr(III)
- ➡ $\Delta V^\ddagger = -10 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ za $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ – asocijacijski proces
- ➡ volumen koordinirane molekule vode procijenjuje se između ~ 5 i $9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
- ➡ $\Delta V^\ddagger \lesssim -9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ za asocijacijski mehanizam
- ➡ $\Delta V^\ddagger = +2,9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ za $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ disocijacijsko aktivirana izmjena



- ➡ učinak tlaka na izmjenu otapala u $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ i Ni

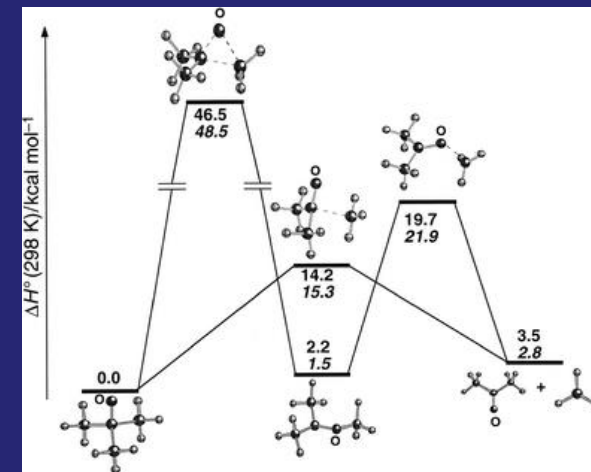
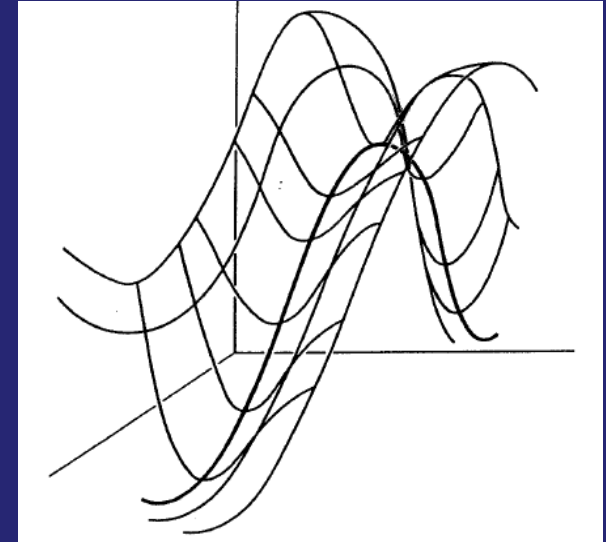
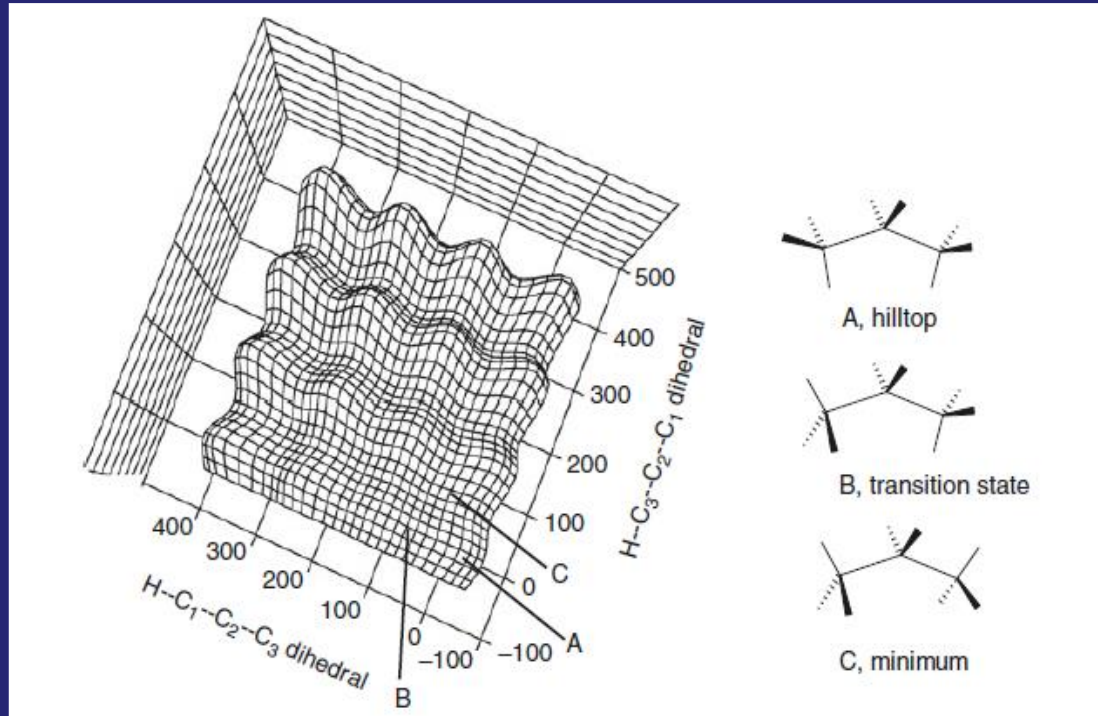
Reakcijski profili

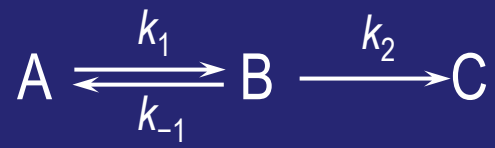
1. Elektronsta potencijalna energija kao funkcija *reakcijske koordinate*
2. Kvalitativna promjena bilo kojeg (aktivacijskog) parametra (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔV^\ddagger) s *reakcijskom koordinatom*



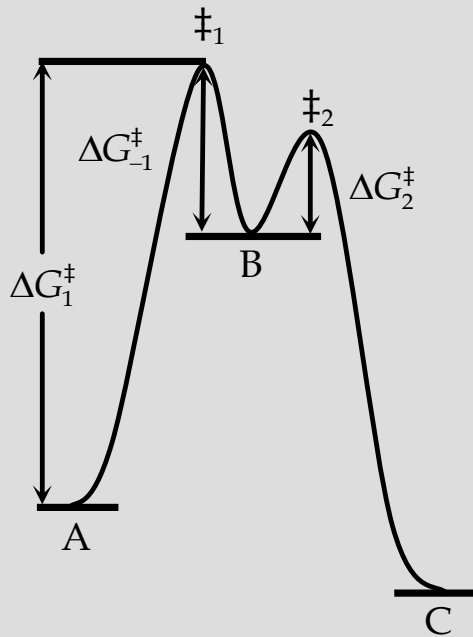
Reakcijska koordinata

1. Geometrijski parametar koji se najizraženije mijenja pri prolasku kroz prijelazno stanje
2. Krivulja gradijenta na plohi (elektronske) potencijalne energije koja povezuje reaktante i produkte

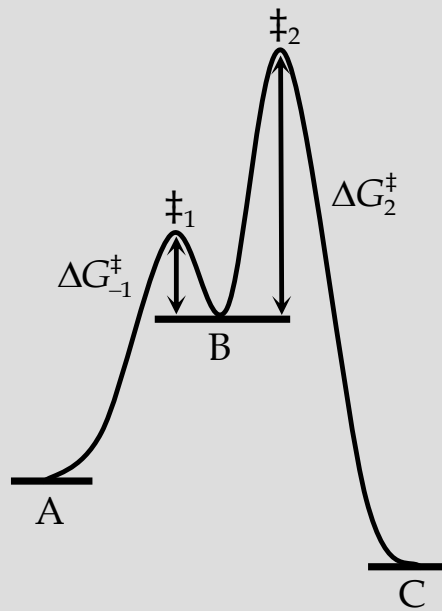




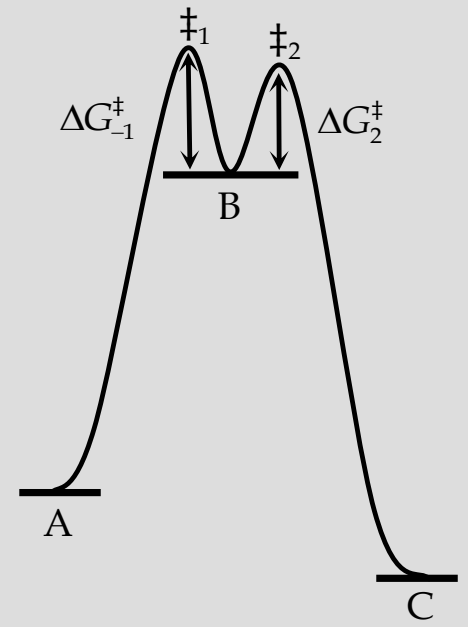
$k_2 \gg k_1; \Delta G_2^\ddagger \ll \Delta G_{-1}^\ddagger$ (a)



$k_{-1} \gg k_2; \Delta G_{-1}^\ddagger \ll \Delta G_2^\ddagger$ (b)

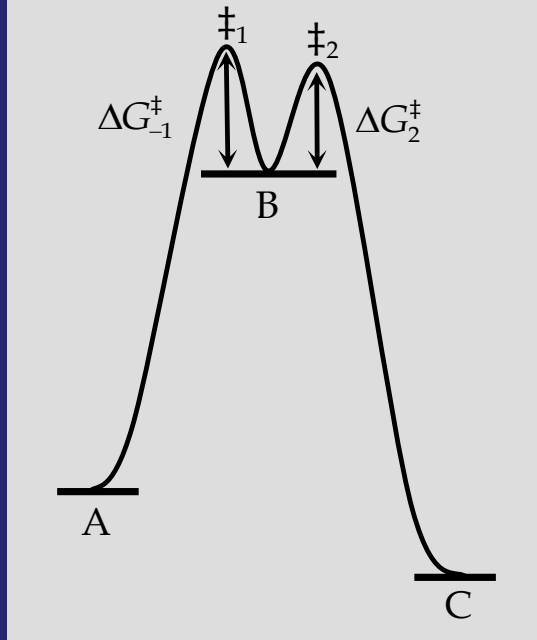


$k_{-1} \sim k_2; \Delta G_{-1}^\ddagger \sim \Delta G_2^\ddagger$ (c)



Reakcijska koordinata

$$k_{-1} \sim k_2; \Delta G_{-1}^\ddagger \sim \Delta G_2^\ddagger \quad (c)$$



- promjene u građi reaktanata mogu promijeniti energijsku razinu A i (ili) \ddagger
- jedno ili oboje mogu dovesti do promjene ΔG^\ddagger
- polazna reakcija $A \rightarrow C$ – tok reakcijskog profila s lijeva u desno
- povratna reakcija $C \rightarrow A$ – protok procesa s desna u lijevo na istom diagramu
- *načelo mikroskopske reverzibilnosti* – u istim reakcijskim uvjetima, mehanizam povratne reakcije isti je u svim mikroskopskim pojedinostima u oba smjera

Linearna ovisnost Gibbsovih energijâ ΔG^\ddagger i ΔG

- [*Linear Free Energy Relationships* (LFER)]
- postoje okolnosti (nizovi vrlo srodnih reakcija) u kojima su konstanta brzine (jedne reakcije) i ravnotežna konstanta (druge reakcije) (t.j. ΔG^\ddagger_1 i ΔG_2) približno linearno (afino) međuovisne
- LFER se može iskoristiti za iznalaženje mehanizma određivanjem dosega stvaranja ili kidanja veza u prijelaznom stanju ili procijenom važnosti elektronskih, polarnih ili prostornih utjecaja na brzinu

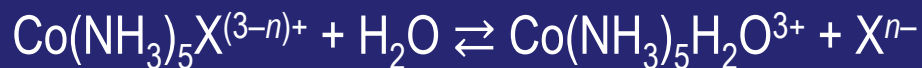
$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{kh}{k_B T}$$

$$-\Delta G = RT \ln K$$

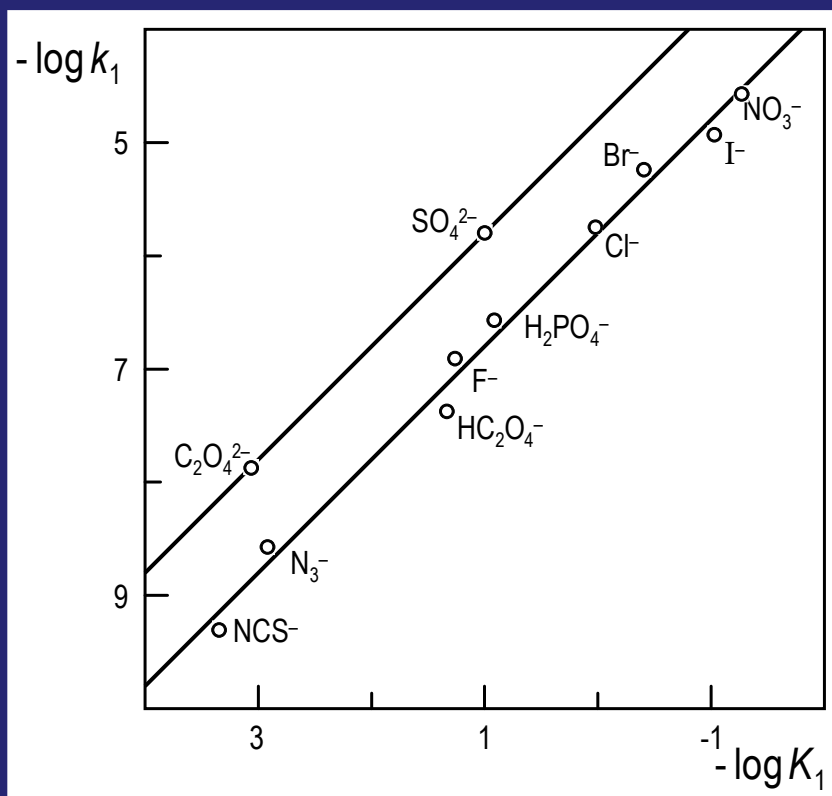
$$K = k_1 / k_{-1}$$

Često se promatraju ovisnosti oblika

$$\log k = A \log K + B$$



$$k_1, k_{-1}, K_1$$



$A \approx 1$ – aktivirani kompleks je sličan produktu (disocijacijski mehanizam)

$B = \log k_{-1}$ – konstantan za dani naboj izlaznog liganda – povratna reakcija neovisna o naravi liganda X

Hammetov izraz

- ➡ uspoređuje reakcijske brzine niza aromatskih spojeva supstituiranih u *meta*- i *para*- položaju s istim supstratom

$$\log \frac{k}{k^0} \sim \rho \log \frac{K_a}{K_a^0} = \rho \sigma$$

- ➡ k i k^0 su koeficijenti brzina reakcija za aromatske spojeve supstituirane s X odnosno nesupstituirane
- ➡ K_a i K_a^0 su disocijacijske konstante X-supstituiranih i nesupstituirane benzojeve kiseline
- ➡ $[\log k = A \log K + B; A = \rho \text{ i } B = \log k^0 - \rho \log K_a^0]$
- ➡ parametar σ ovisi o supstituentu i neovisan je o reakcijskom nizu
- ➡ veličina ρ ovisi samo o trenutno ispitivanoj reakciji
- ➡ ovisnost $\log k$ ili $\log(k/k^0)$ o σ – nagib pravca je $\rho(\Delta \log k / \Delta \sigma)$

Brønstedov izraz

- ➔ Povezuje brzinu reakcije katalizirane (općom) kiselinom (k_{AH}) odnosno bazom (k_{B}) s konstantama disocijacije kiseline (K_{AH}) (ili protoniranja baze $1/K_{\text{AH}}$)

$$k_{\text{AH}} = AK_{\text{AH}}^{\alpha} \qquad \log k_{\text{AH}} = \log A + \alpha \log K_{\text{AH}}$$

$$k_{\text{B}} = B \left(\frac{1}{K_{\text{AH}}} \right)^{\beta} \qquad \log k_{\text{B}} = \log B - \beta \log K_{\text{AH}}$$

- ➔ A i B te α i β su konstante s $0 < \alpha, \beta < 1$

Drugi izvori podataka o mehanizmu

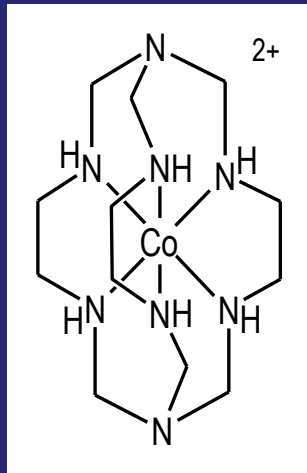
Otkrivanje i istraživanje međuprodukata

- ➡ Isti zakon brzine može odgovarati većem broju mehanizama
- ➡ Pojedini mehanizmi uključuju pojavu različitih međuprodukata
- ➡ *dokaz* postojanja međuprodukta je njegovo otkrivanje
- ➡ Što je međuprodukt reaktivniji, teže je dokazati da se zaista javlja

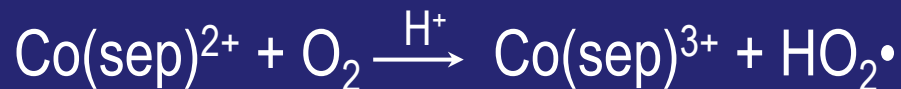
- ➡ otkrivanje prisutnosti intermedijara dodavanjem reagensâ koji brzo i učinkovito uklanjaju intermedijar, ali ne reagiraju s reaktantima

Primjer:

- ➔ $O_2^{\bullet-}$ i HO_2^{\bullet} – prvotni produkti reakcije s O_2
- ➔ otkriveno dodavanjanjem aditiva koji modificiraju reakciju (Cu^{2+})



$Co(sep)^{2+}$



$$-\frac{d[Co(sep)^{2+}]}{dt} = 2k_1[Co(sep)^{2+}][O_2]$$

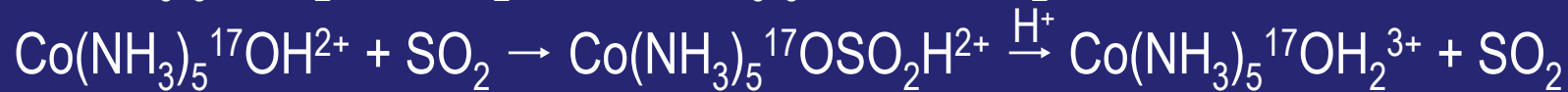
u prisutnosti iona Cu^{2+} brzina se smanji za faktor ~ 2

Troši se međuprodukt HO_2^{\bullet}



Izotopno obilježavanje

- ➔ Omogućuje određivanje veze koja puca; npr:



- ➔ cijepanje veze Co—O ne događa se tijekom supstitucije

Kinetički izotopni učinci (KIE)

- ➔ Omjer koeficijenata brzine reakcije s lakim i teškim *izotopomerom*
- ➔ Primarni i sekundarni kinetički izotopni efekti
- ➔ Najizraženiji su primarni kinetički izotopni učinak koji uključuju zamjenu vodika (procija) deuterijem

($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 5$ ukazuje na kidanje veze X—H)

Glava druga

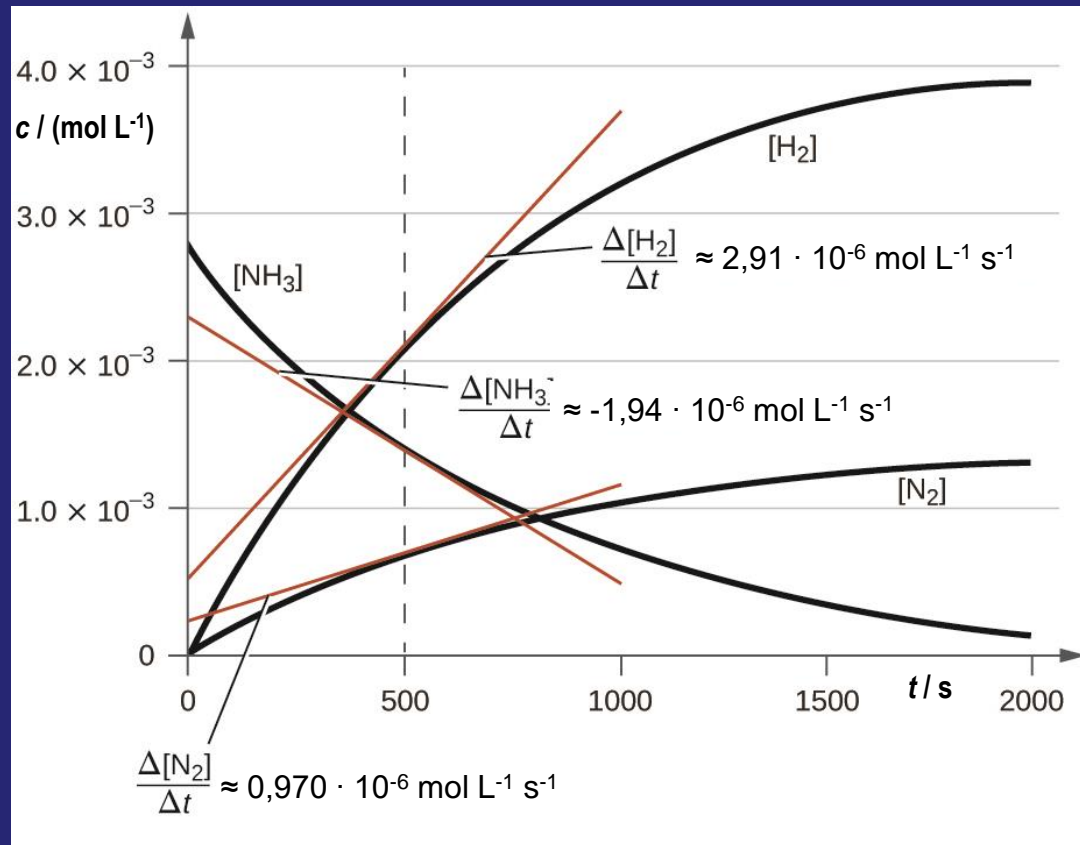
Eksperimentalne metode

Preliminarni uvjeti

- Moraju se točno poznavati sve vrste koje postoje u sustavu.
 - Različito hidratizirane vrste, izomeri/konformeri
- Mora biti poznata reakcijska stehiometrija.
 - Ako nastaje više produkata u kojem su omjeru
- Priroda produkata
 - Ukupne strukturne promjene
 - Različiti produkti pri različitim reakcijskim uvjetima

- Utjecaj nečistoća
 - Vrlo male količine nečistoća mogu bitno utjecati na kinetiku (katalizatori, inhibitori)
 - Mogu utjecati na mjerenja koncentracija pojedinih vrsta u sustavu
- Kontrola eksperimentalnih uvjeta
 - Mora se osigurati sustav stalnih svojstava (temperatura, tlak, ionska jakost, pH...)

I. Detekcija vrstâ i mjerenje koncentracije



I. Detekcija vrsta i mjerenje koncentracije

- Klasične analitičke metode
- Spektroskopske metode
- Elektrokemijske metode
- Termometrijske/kalorimetrijske metode
- Barometrijske metode

Izravno i neizravno

Klasične analitičke metode

1. Uzimanje uzorka
2. Zaustavljanje/Usporavanje reakcije
3. Analiza (gravimetrija, volumetrija...)

Spektroskopske metode

- UV-Vis
- IR i Raman
- NMR i EPR
- Fluorescencija
- Raspršenje svjetla
- Polarimetrija

Ultraljubičasto i vidljivo područje

Apsorbancija

$$A = \log(I_0/I_l)$$

proporcionalna je koncentraciji (Lambert-Beerov zakon)

$$A = \varepsilon_B \cdot l \cdot c_B$$

U višekomponentnom sustavu ukupna je apsorbancija suma doprinosa pojedinih komponenti

$$A = \sum \varepsilon_K \cdot l \cdot c_K = l \cdot \sum \varepsilon_K \cdot c_K$$

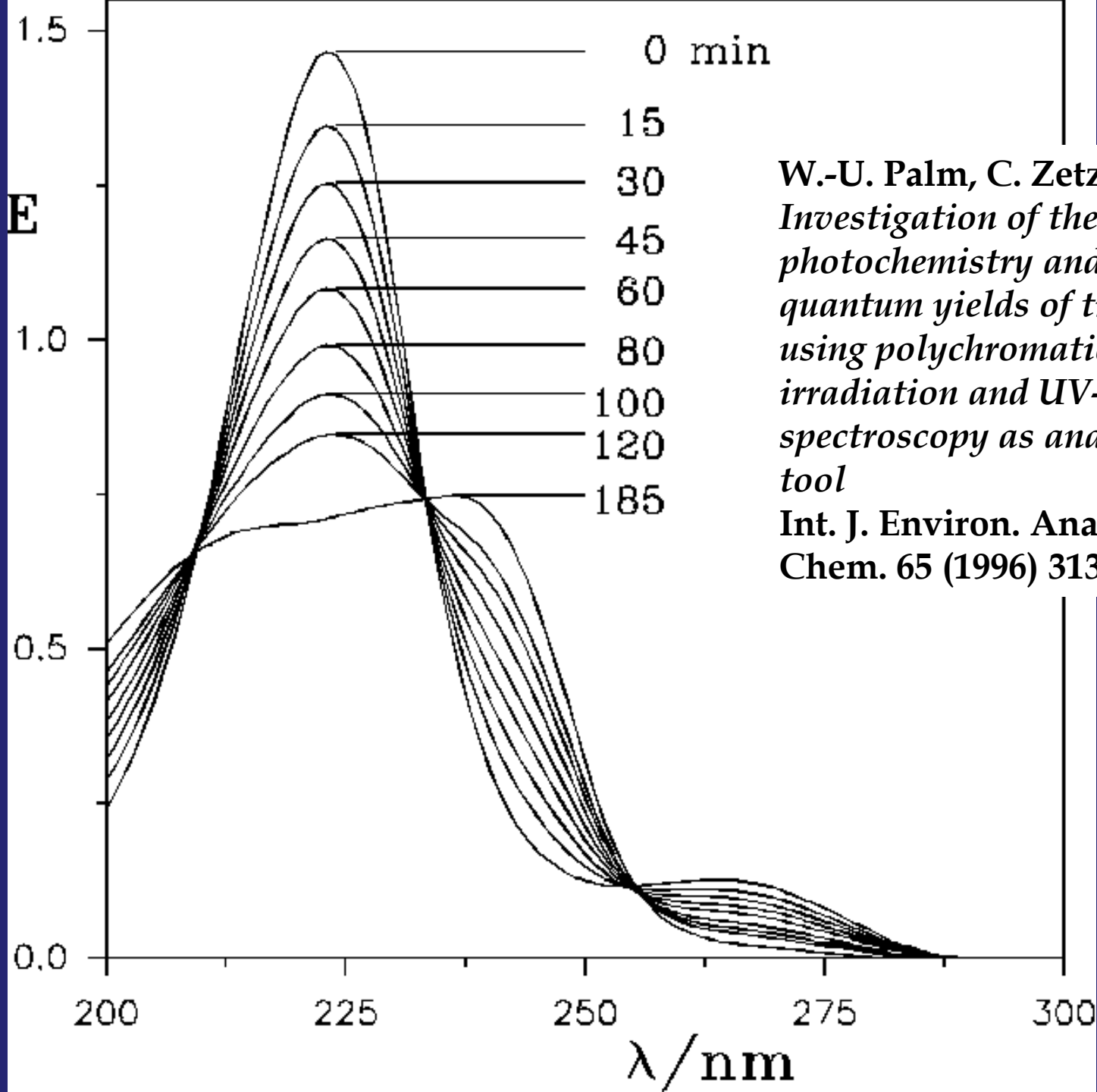
Kromofori:

Metalni ioni: d-d prijelazi, vidljivo područje

Ligandi: prijenos naboja, ultraljubičasto područje

Ukoliko je apsorbancija neke vrste mala, može se dodati kromofor koji ne će bitno utjecati na mehanizam

- Ako su poznate molarne apsorptivnosti reaktanata i produkata, početne koncentracije reaktanata i stehiometrija reakcije, iz promjene spektra u vremenu mogu se odrediti vremenske promjene koncentracije svih komponenata.
- Primjećuju li se izosbestičke točke, nisu prisutne zamjetne količine međuprodukata.



W.-U. Palm, C. Zetzsch
*Investigation of the
photochemistry and
quantum yields of triazines
using polychromatic
irradiation and UV-
spectroscopy as analytical
tool*
Int. J. Environ. Anal.
Chem. 65 (1996) 313-329

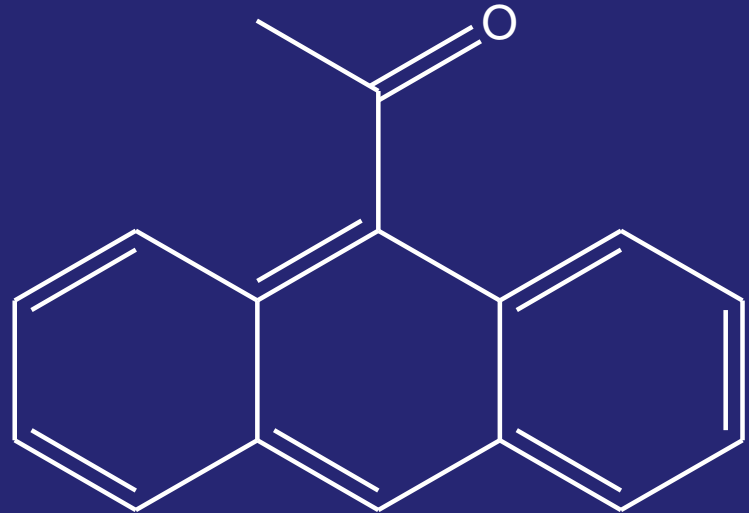
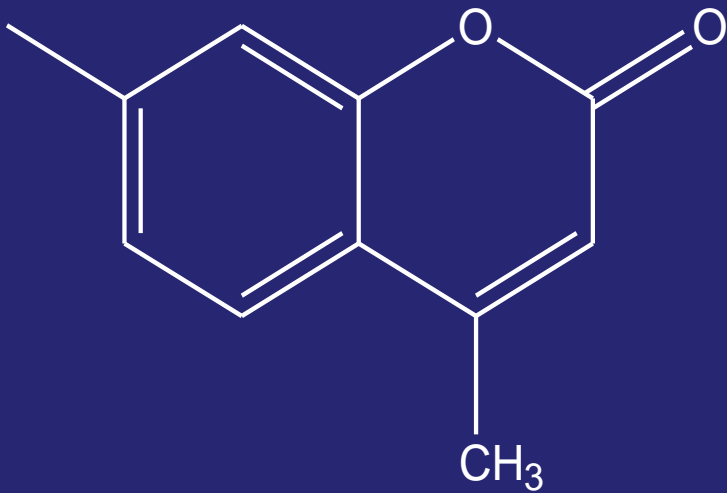
Infracrveno područje

- Vibracije molekula
- Ligandi čija apsorpcija jako ovisi o vezanosti i načinu vezanja – CO, NO, CN⁻
$$cis\text{-Mo(CO)}_4(\text{Bu}_3\text{P})_2 \rightleftharpoons trans\text{-Mo(CO)}_4(\text{Bu}_3\text{P})_2$$
- U nevodenim medijima
- Može detektirati međuprodukte (mikrosekundna rezolucija)

Fluorescencija

- Promatra se svjetlost koju uzorak emitira pod pravim kutem na upadno, pobuđujuće zračenje.
- Nizak prag detekcije ($0,5 - 0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$)
- Fluoresciraju neki metali (eg. lantanoidi) i neke organske molekule
- Fluorescencija kromofora ovisi o njegovu okruženju

Fluorescentni *markeri*



Polarimetrija

- Mjeri se promjena kuta zakretanja ravnine polarizacije polarizirane svjetlosti
- Samo za optički aktivne komplekse

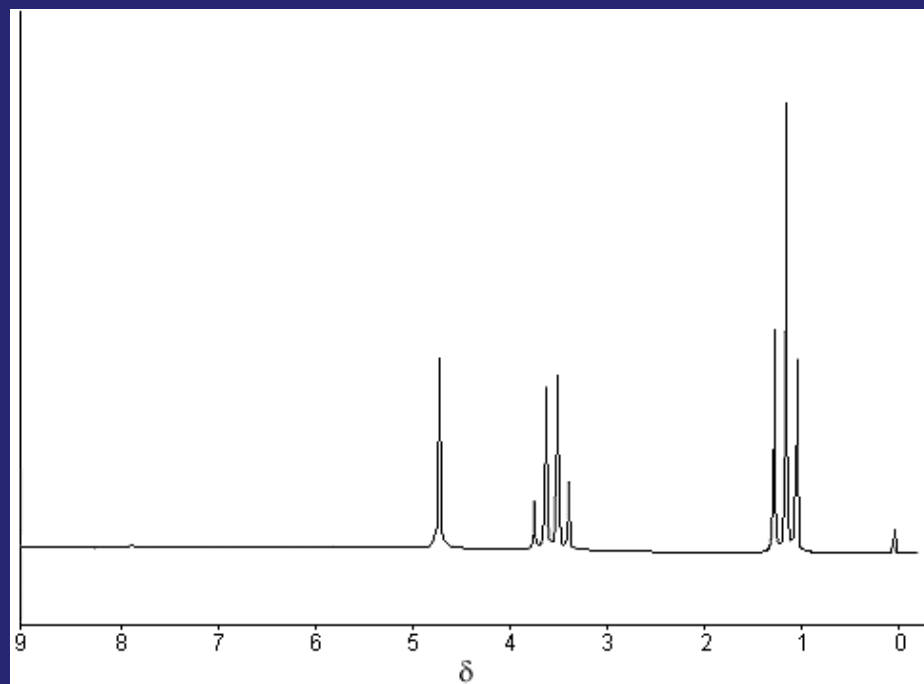


NMR

- Kemijski pomak, δ
 - Topologija i geometrija molekule

$$\delta = \frac{\vec{H} - \vec{H}_{ref}}{\vec{H}_{ref}} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

- Konstanta sprežanja, j
 - Geometrija molekule
- Relaksacijsko vrijeme, t
 - Geometrija molekule



- Uz uobičajene ^1H i ^{13}C , često se rabe i ^{17}O ^{15}N , kao i signali jezgara prijelaznih metala, primjerice ^{59}Co , ^{51}V , ^{99}Ru .
 - ^{17}O – zamjena kisikovih atoma u polioksometalatâ
 - ^1H – dijamagnetični kompleksi eg Co(III)
- Može se rabiti za izučavanje reakcija s poluvremenima većim od 10^{-7} s.

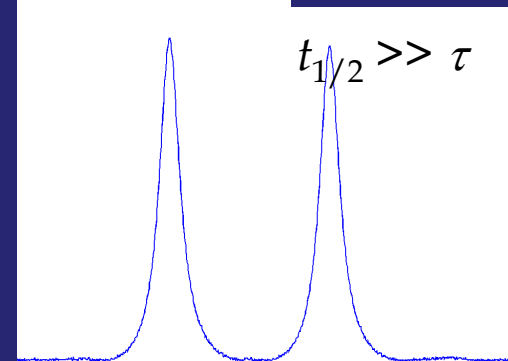
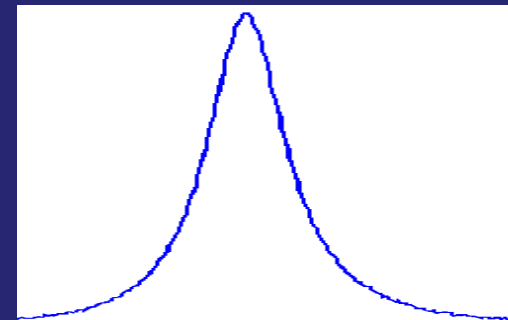
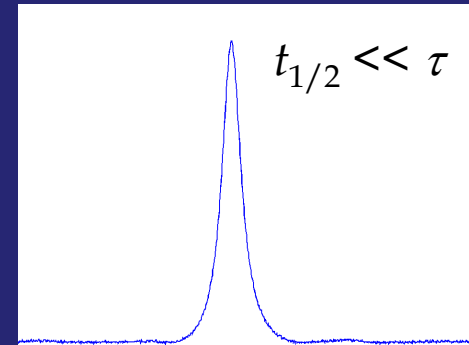
Proširenje spektralnih linija

Izgled spektralnih linija ovisi o odnosu brzine procesa koji se u sustavu odvija i relaksacijskog vremena – Blochove jednačbe

$$g(\nu) = \frac{(1 + \tau\pi\Delta)P + RQ}{4\pi^2 P + R^2}$$

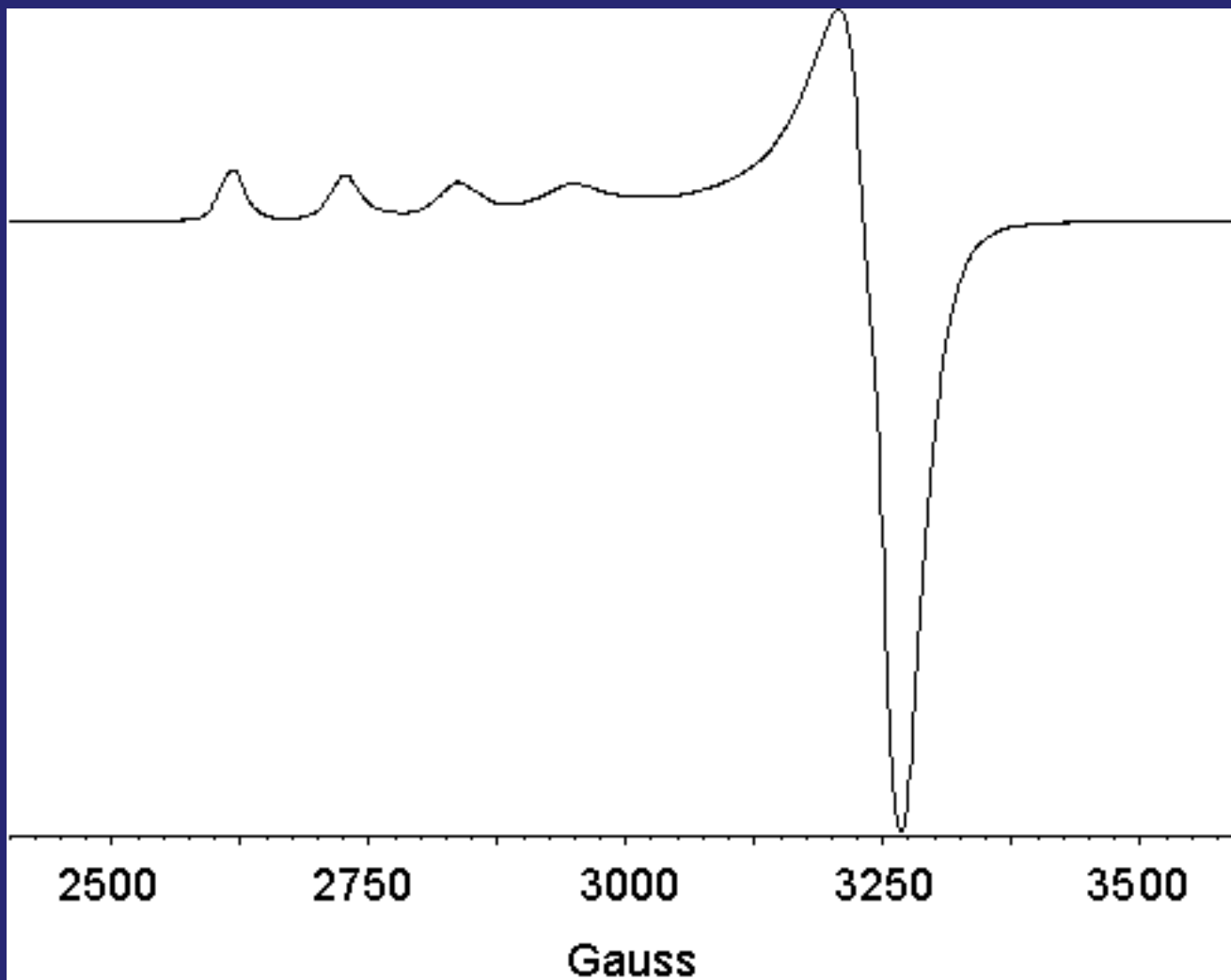
Parametri Q i R su linearne funkcije razlike množina dviju vrsta.

Ovisnost spektra o temperaturi daje podatke o aktivacijskim parametrima.



EPR

- Proučavanje reakcija u kojima paramagnetske vrste nastaju ili se troše.
 - U reakciji kroma(III) s vodikovim peroksidom nastaje oštar EPR-signal 0,1 s po miješanju – međuprodukt Cr(V).
- Spektar EPR se razlikuje za pojedine izotope (različito cijepanje) – izučavanje prijenosa elektronâ.
- Proširenje linija – ne rabi se koliko u NMR



Spektar EPR iona Cu(II) (elektronski spin $S=1/2$ i nuklearni spin $I=3/2$).

Elektrokemijske metode

- Promjene pH
 - Staklena elektroda (samo za reakcije s $t_{1/2} > 10$ s)
 - Kiselo bazni indikatori
- Ion-selektivne elektrode
- Konduktometrija
 - Reakcije s malim spektralnim i velikim promjenama pH
 - Reakcije alkalijskih metala s kriptandima i diazakrunastim eterima
- Polarografija

Termičke metode

- Kalorimetrija
 - može se pratiti svaka reakcija s $\Delta_r H \neq 0$
 - $\Delta_f H$ međuprodukta i termička svojstva prijelaznog stanja.

Barometrijske metode

- Reakcije pri kojima se razvijaju ili troše plinovi (dekarboksilacija, raspad peroksidâ...)

II. Iniciranje reakcije

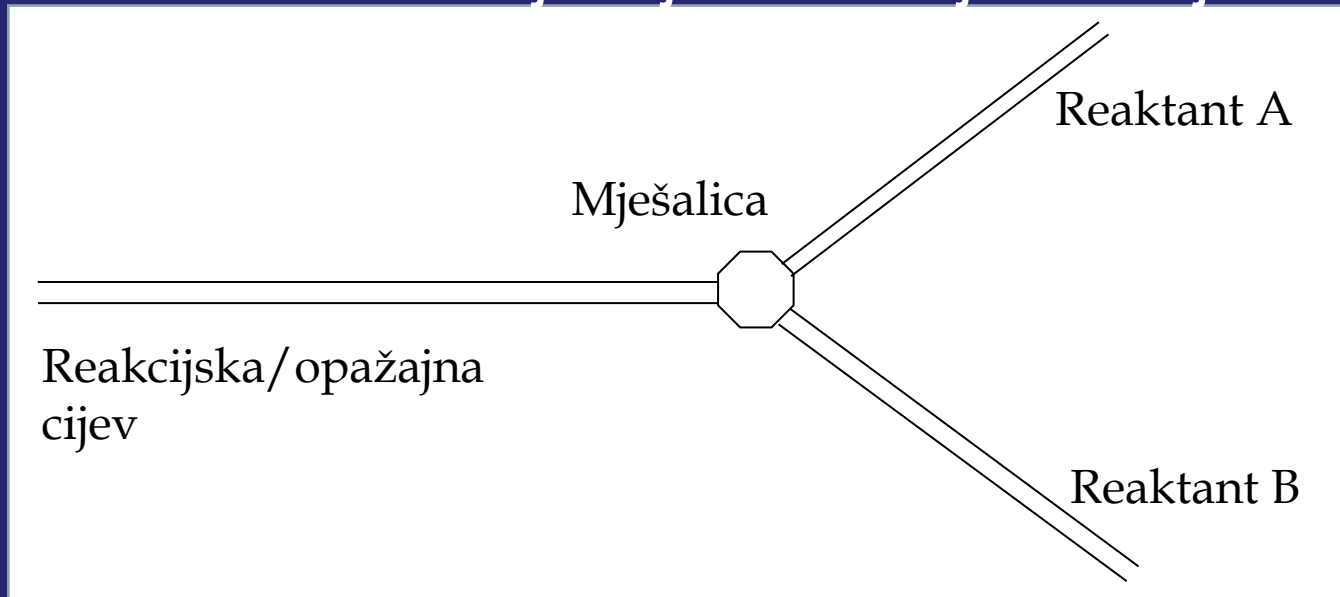
$t_{1/2}/s$	<i>Metoda započетка reakcije</i>
> 20	“ručno” miješanje reaktanata
$> 0,5$	jednostavni uređaji za miješanje
$> 10^{-3}$	metode protoka
$> 10^{-6}$ ($> 10^{-10}$)	releksacijske metode
$> 10^{-11}$	ultrazvučne metode
$> 10^{-12}$	fotoliza

Iniciranje reakcije

- Miješanjem reaktanata
 - Relativno spore reakcije (uz potrebne aparature izmjeriva reakcijska poluvremena veća od 1 ms)
- Poremećivanjem ravnoteže
 - Brže reakcije (vremena polureakcije od 0,1 ns)

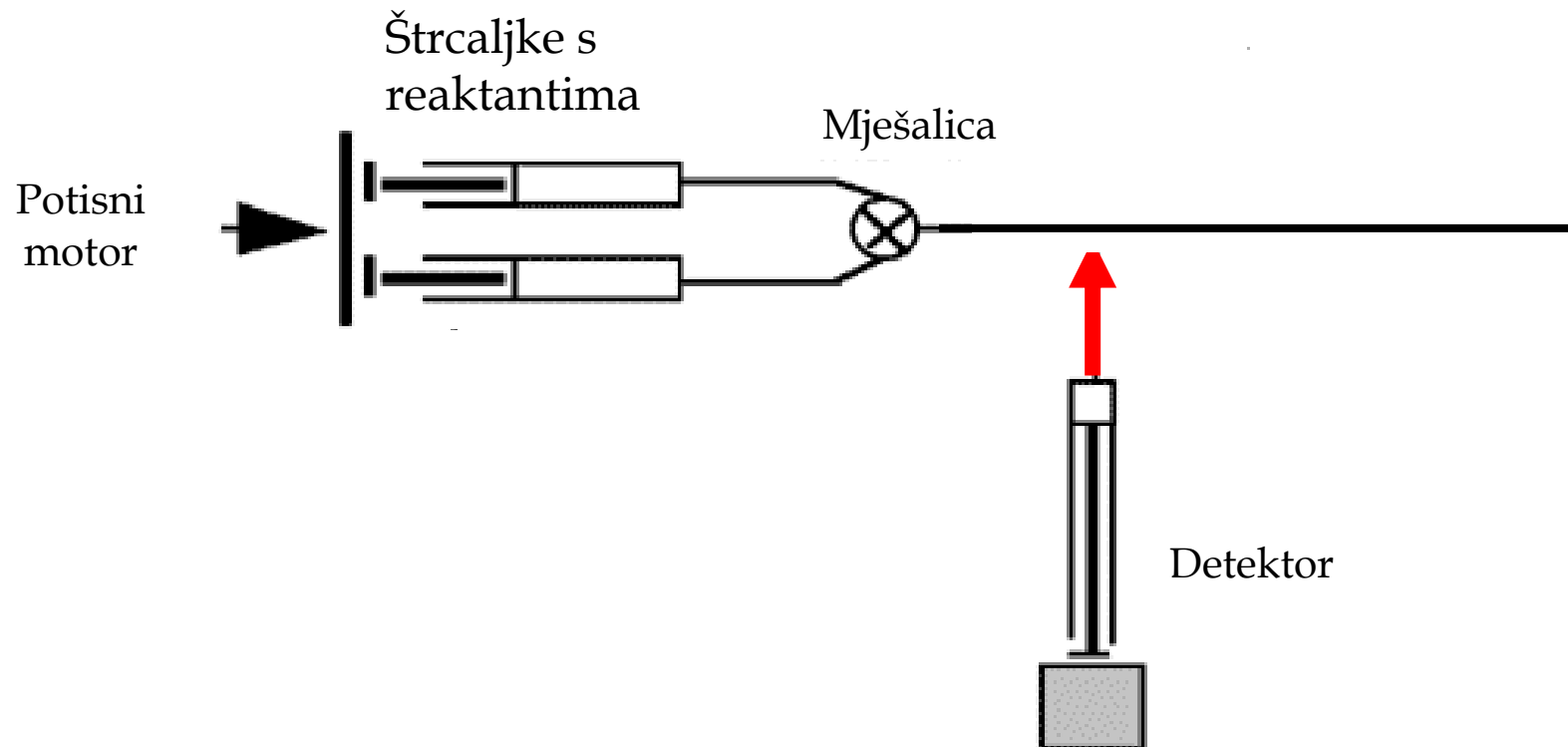
Metode protoka

- Reaktanti se miješaju i reakcijska smjesa teče



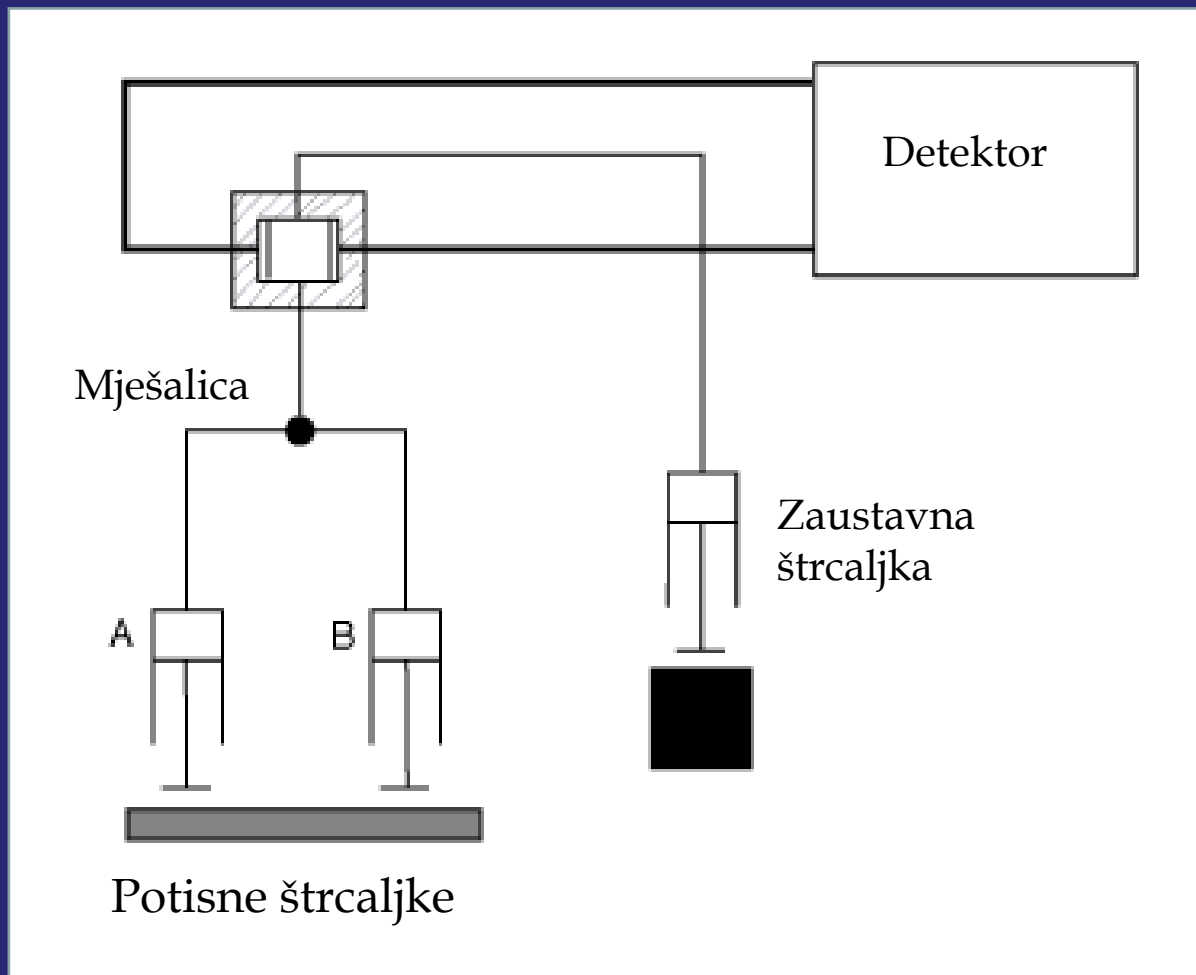
- Kontinuirani, zaustavljivi i prigušeni protok
(*continuous, stopped & quenched flow*)

Metoda kontinuiranog protoka



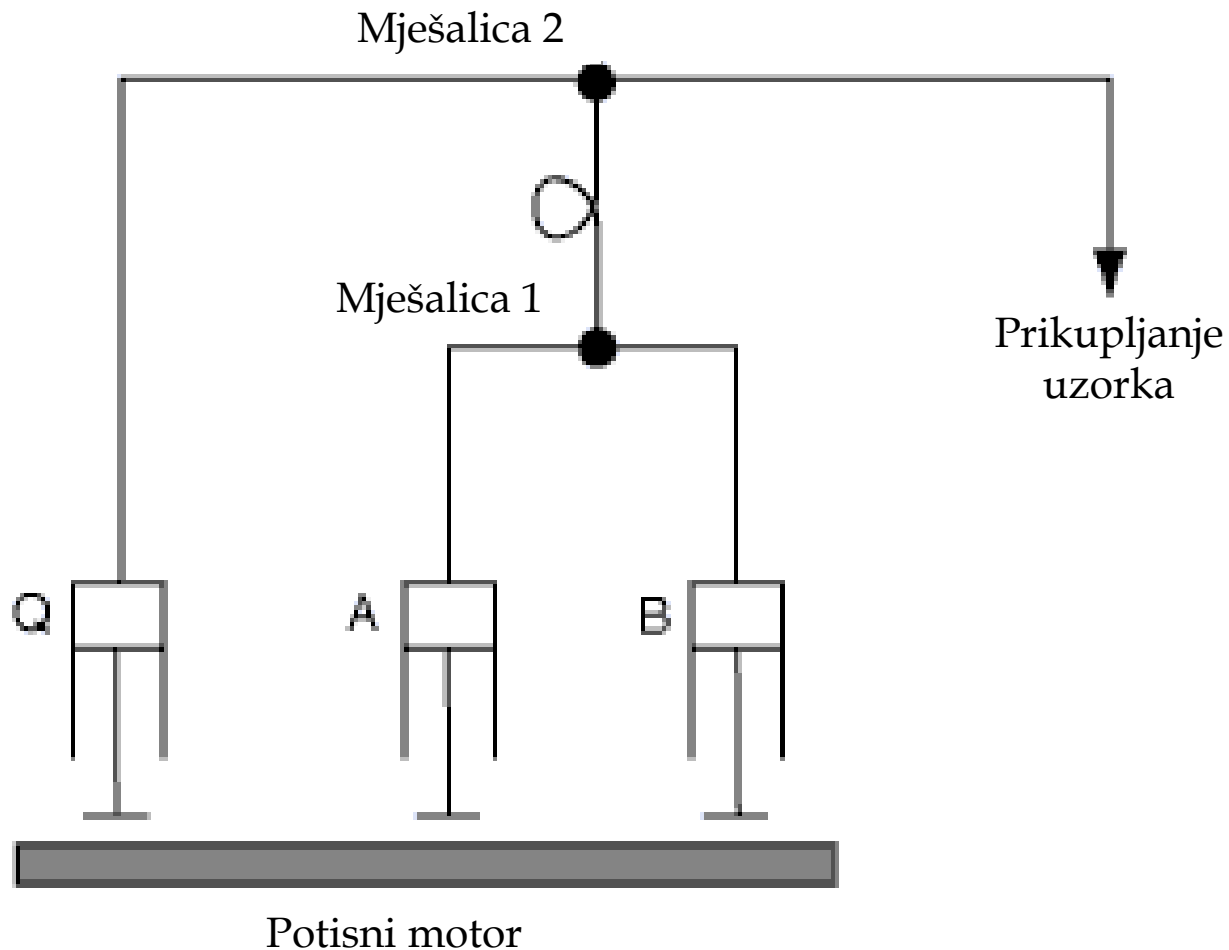
- Metoda je korisna ako se rabe sporo reagirajući detektori (O_2 i metal-senzitivne elektrode, termočlanci i termistori, pH-metri, NMR i EPR)
- Rezolucije 1 ms – 0,01 ms – može se rabiti za (razmjerno) brze ireverzibilne reakcije
- Troše se veliki volumeni otopina reaktanata (> 5 ml).
- Uređaji nisu komercijalno dostupni.
- Vrlo rijetko se rabi

Metoda zaustavljivog toka



- Najuobičajenija od metoda protoka – u kombinaciji s gotovo svim metodama praćenja koncentracije
- Brza analiza
- Potreban je brzo reagirajući detektor
- Rezolucija od 1 ms
- Mali volumeni reaktanata (oko 0,2 ml)
- Komercijalno je dostupan velik broj izvedaba uređaja

Metoda *prigušenog* toka



Prigušivanje reakcije

- Naglo hlađenje
- Taloženje reaktan(a)ta
- Razaranje reaktan(a)ta (npr. hidroliza kiselinom)
- Kompleksiranje

- Analiza podataka je jednostavna ali zamorna.
- Neophodna metoda za serijsko izvođenje pokuse (“*batch*-metoda”) n. pr. pri brznoj izotopskoj izmjeni i praćenju niskotemperaturnom EPR.
- Troše se veliki volumeni otopina reaktanata (> 5 ml).
- Uređaji su komercijalno dostupni.

Relaksacijske metode

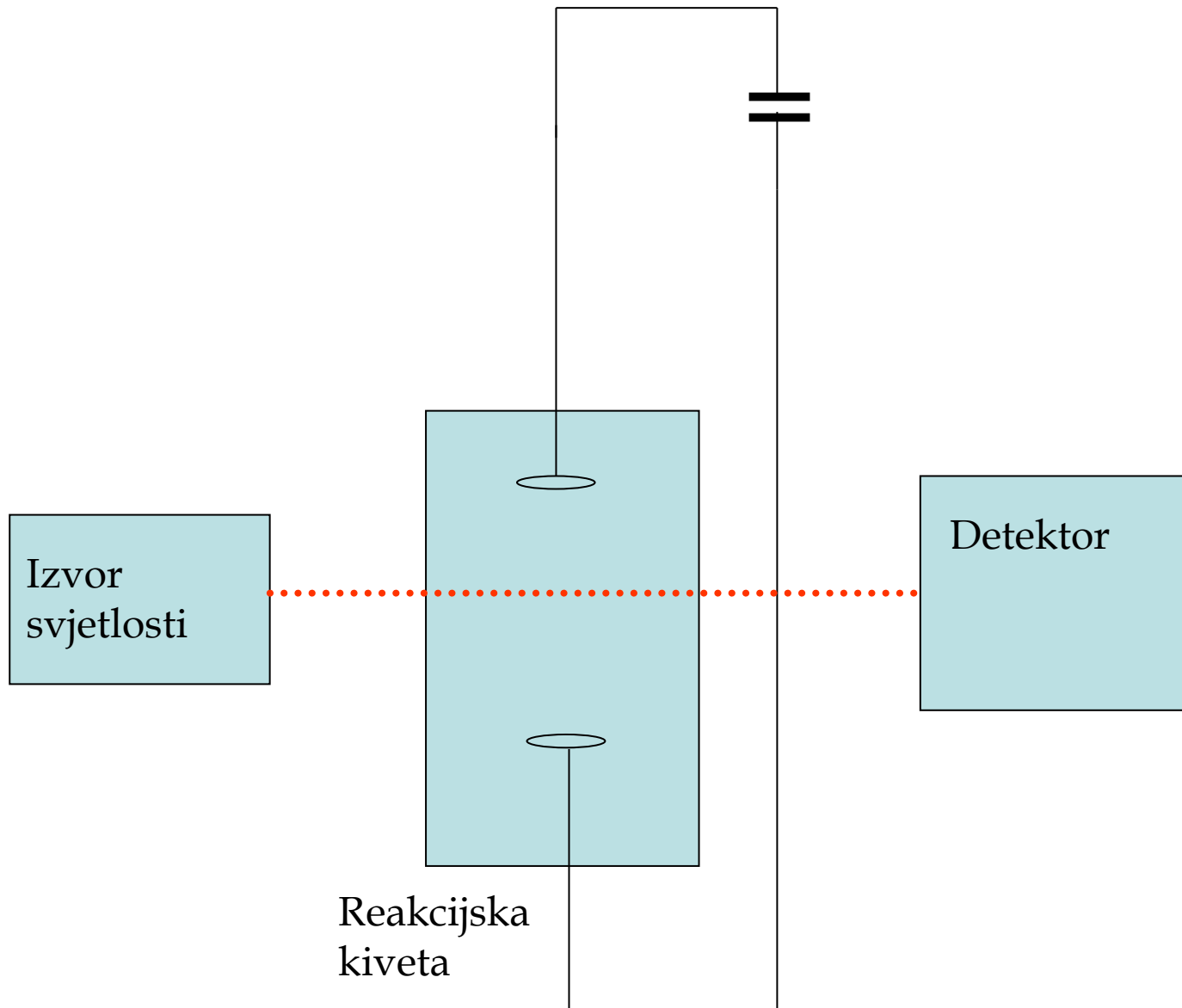
- Ravnotežna reakcijska smjesa se naglim poremećajem izbaci iz ravnoteže. Promatra se brzina ponovne uspostave (nove) ravnoteže.
- Mogu se mjeriti puno veće brzine reakcija nego metodama protoka (mikrosekundni do pikosekundni procesi).
- Troši se malo reaktanata
- U ravnoteži moraju biti prisutne zamjetljive koncentracije i reaktanata i produkata (idealno, $K^\circ = 1$)

Skok temperature

Promjena je ravnotežne konstante u ovisnosti o temperaturi po van't Hoffu:

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Reakcijska smjesa zagrijava se električnim izbojem (zagrijavanje u trajanju od 10 ns – 1 ms), mikrovalno (1 ms) ili laserom (1 ns – 10 ns) za 1°C do 10 °C.



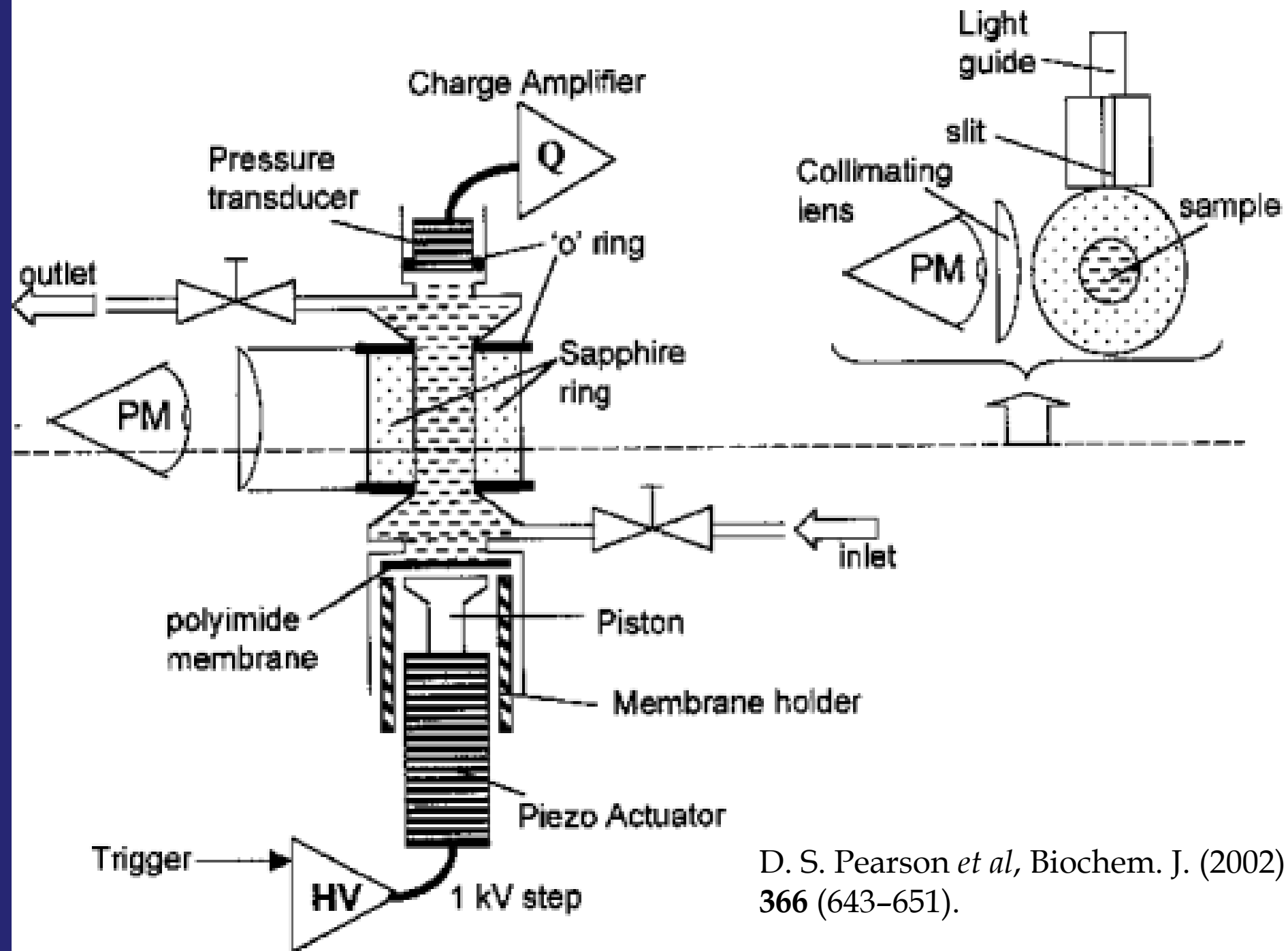
Skok tlaka

- Pomjena ravnotežne konstante s promjenom tlaka pri stalnom volumenu:

$$\left(\frac{d \ln K^\circ}{dp} \right)_s = \frac{\Delta_r V^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \frac{\alpha T}{\rho C_p}$$

α – koeficient termalne ekspanzije otopine

- Tlak se naglo promijeni za 50 atm – 150 atm.
- Moguće je pratiti reakcijska vremena od 20 ms
- Može dovesti do podatka o iznosu aktivacijskog molarnog volumena.



D. S. Pearson *et al*, *Biochem. J.* (2002) 366 (643–651).

Metode velikih poremećaja

- Proizvode veće količine reakcijskih međuprodukata tako da ih se može proučiti.
- Ravnoteža se remeti signalom koji različito utječe na pojedine komponente i njihove koncentracije
- Fotolitičke i radiolitičke metode

Bljeskovna (flash) i laserska fotoliza

- Primjeni se kratak (ns-ps) i intenzivan puls na uravnoteženu reakcijsku smjesu.
- Nastaju vrlo reaktivne vrste u pobuđenim stanjima (u nekoliko fs)
- Nastanak jakih oksidansa i reducensa *in situ*
- Mogu se pratiti vrlo brze reakcije s velikim $\Delta_r G$

FINIS

Partis primæ