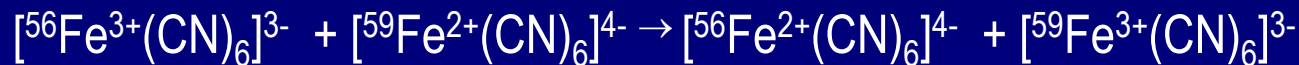


# REAKCIJE PRIJENOSA ELEKTRONA

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)

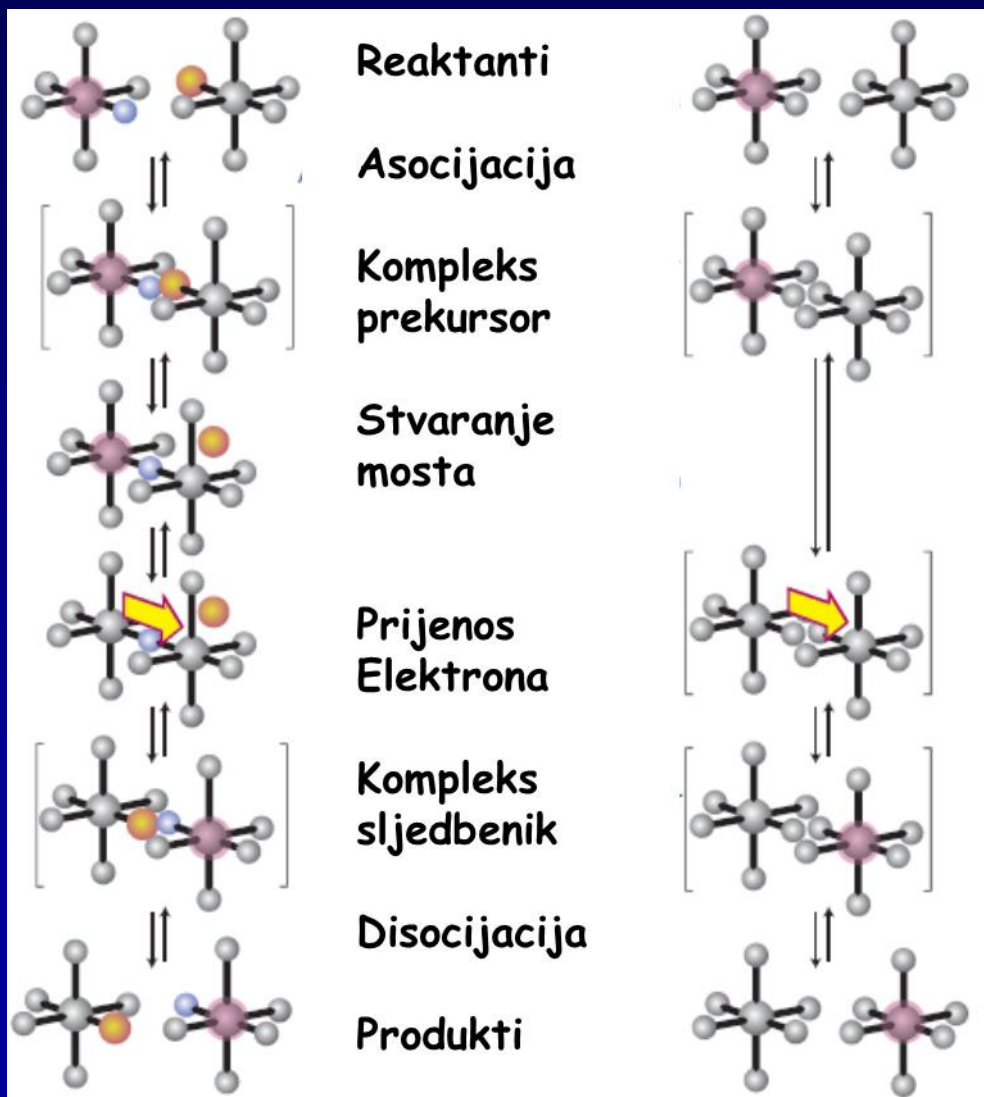
1. Mehanizam vanjske sfere: u trenutku prijenosa ne postoji kovalentna veza između oksidansa i reducensa
2. Mehanizam unutrašnje sfere: prijenos se odvija preko kovalentno vezanog premošćujućeg liganda između oksidansa i reducensa

## Nekolici primjeri:

<p>1. <math>^*Co(NH_3)_6^{2+} + Co(NH_3)_6^{3+} \rightleftharpoons ^*Co(NH_3)_6^{3+} + Co(NH_3)_6^{2+}</math></p>	<p>Izuzetno sporo, <math>k = (8 \pm 1) \times 10^{-6} M^{-1}s^{-1}</math> pri 40 °C, <math>\mu = 2,5 M</math>.</p>
<p>2. <math>^*Fe(bpy)_3^{2+} + Fe(bpy)_3^{3+} \rightleftharpoons ^*Fe(bpy)_3^{3+} + Fe(bpy)_3^{2+}</math></p>	<p><math>k = 3 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}</math></p>
<p>3. <math>^*Cr^{2+} + CrCl^{2+} \rightleftharpoons ^*CrCl^{2+} + Cr^{2+}</math></p>	<p><math>k = 9 M^{-1}s^{-1}</math> pri 0 °C</p>
<p>4. <math>Cr^{2+} + Co(NH_3)_5Cl^{2+} + 5 H^+ \rightarrow CrCl^{2+} + Co^{2+} + 5 NH_4^+</math></p>	<p><math>k = 6 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}</math>; jedan od najbranjih primjera reakcije unutarnje ljuske.</p>
<p>5. <math>2 Fe^{3+} + H_2A \rightarrow 2 Fe^{2+} + 2 H^+ + A</math></p>	<p><math>H_2A</math> – askorbinska kiselina. Stvaranje kompleksa <math>Fe^{III}</math> složenim mehanizmom.</p>
<p>6. Konjski citokrom C(II) + <math>Co(phen)_3^{3+} \rightleftharpoons</math>  <math>\rightleftharpoons</math> konjski citokrom C(III) + <math>Co(phen)_3^{2+}</math></p>	<p><math>k = 1,8 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}</math>. Na proteinu postoji vezno mjesto za <math>Co(phen)_3^{3+}</math> različito od onoga za <math>Fe(CN)_6^{3-}</math>; <math>k = 9 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}</math>.</p>

# mehanizam unutarnje sfere

# mehanizam vanjske sfere



# Određivanje mehanizma na temelju prirode produkata



$\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrCl}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NH}_4^+$  produkti procesa vanjske ili procesa unutarnje ljuske

## Mehanizam vanjske ljuske:



## Mehanizam unutarnje ljuske:

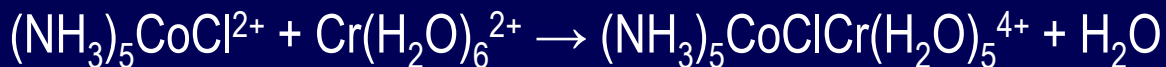


- ➔ inertni  $\text{CrCl}^{2+}$  i nepostojani  $\text{Cr}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  – nesumnjivi dokaz procesa unutarnje ljuske
- ➔ Redoks-reakcije s  $\text{Cr}^{2+}$  su brze, a hidroliza Cr(III) kompleksa je spora
- ➔ lako je ustanoviti međuprodukt  $\text{CrX}^{n+}$

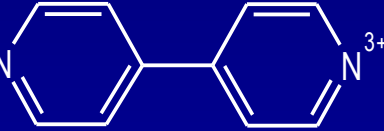



- ➔ Vrijedi za mnoge redukcije s Cr(II) (Co(III), Cr(III), Fe(III) i Rh(III))

## 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 međuprojektu su inertne
- postoji velika vjerojatnost da će međuprojekt 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)	$\text{Cr}^{\text{III}}\text{—Cl—Ru}^{\text{II}}$
$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	$\text{Co}^{\text{III}}\text{—Cl—Ir}^{\text{II}}$
$\text{Co}(\text{edta})^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Co}^{\text{III}}\text{—NC—Fe}^{\text{II}}$
$\text{Cr}^{\text{II}} + \text{V}^{\text{IV}}$	$\text{Cr}^{\text{III}}\text{—(OH)}_2\text{—V}^{\text{IIIa}}$
$\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{nta}$	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{—nta—Co}^{\text{IIIb}}$
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-} + \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}$ 	$(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}$  $\text{NCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5^{\text{b}}$

# Utvrđivanje mehanizma iz podataka o brzini reakcije

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

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

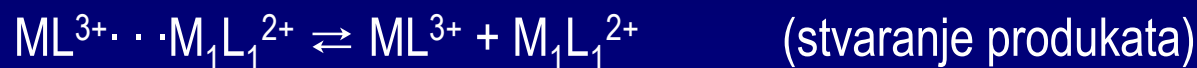
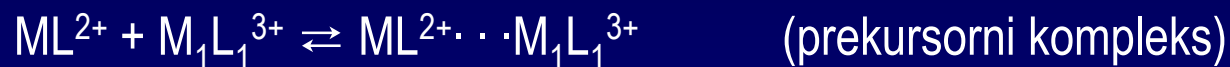
- vrijednost  $k$  rijetko može biti od koristi u prepoznavanju mehanizma
- Prijenos elektrona je brži od supstitucije – mehanizam vanjske ljuske
- aktivacijski parametri supstitucijske i redoks-reakcije slični – vjerojatan proces unutarnje ljuske kontroliran supstitucijom



- 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 prerazmjestaj 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
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$7 \times 10^3$ (4 °C)	$1 \times 10^5$
$\text{Ru}(\text{bpy})_6^{2+} + \text{Ru}(\text{bpy})_6^{3+}$	$4 \times 10^8$	$1 \times 10^9$
$\text{Tc}(\text{dmpe})_3^+ + \text{Tc}(\text{dmpe})_3^{2+a}$	$\sim 6 \times 10^5$	$3 \times 10^6$

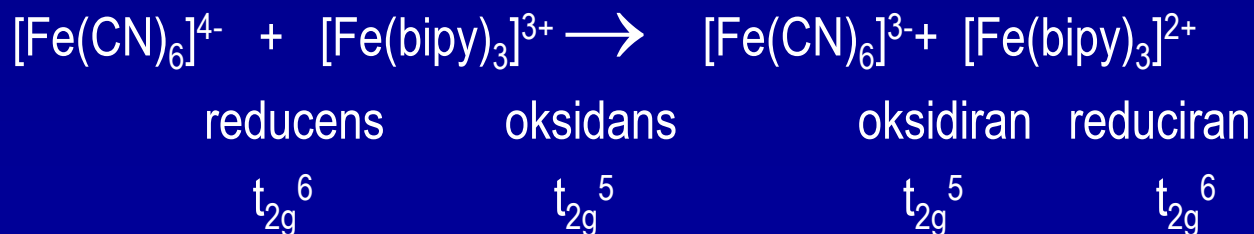
Ukoliko pri reakciji ne dolazi do promjene spina → reakcija je brza

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.

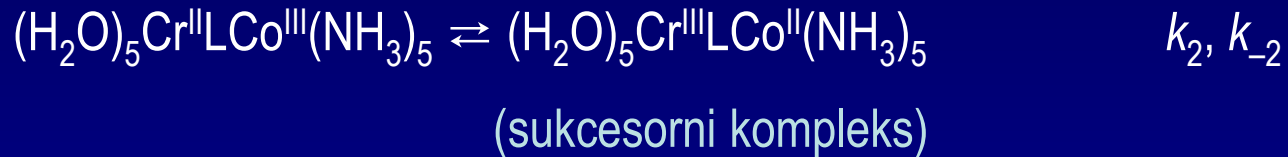
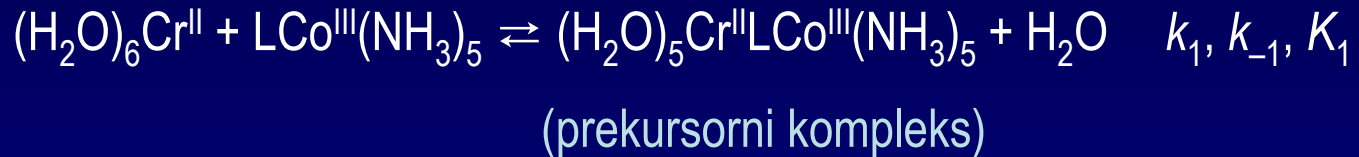
Veza M-L je kraća kada je metal u višem oksidacijskom stanju (isključeno je postojanje  $\pi$ -povratne donacije): ukoliko je pri reakciji stupanj preorganizacije veći, veći je i energijski zahtjev i brzina prijenosa elektrona je manja.

Npr, brza reakcija



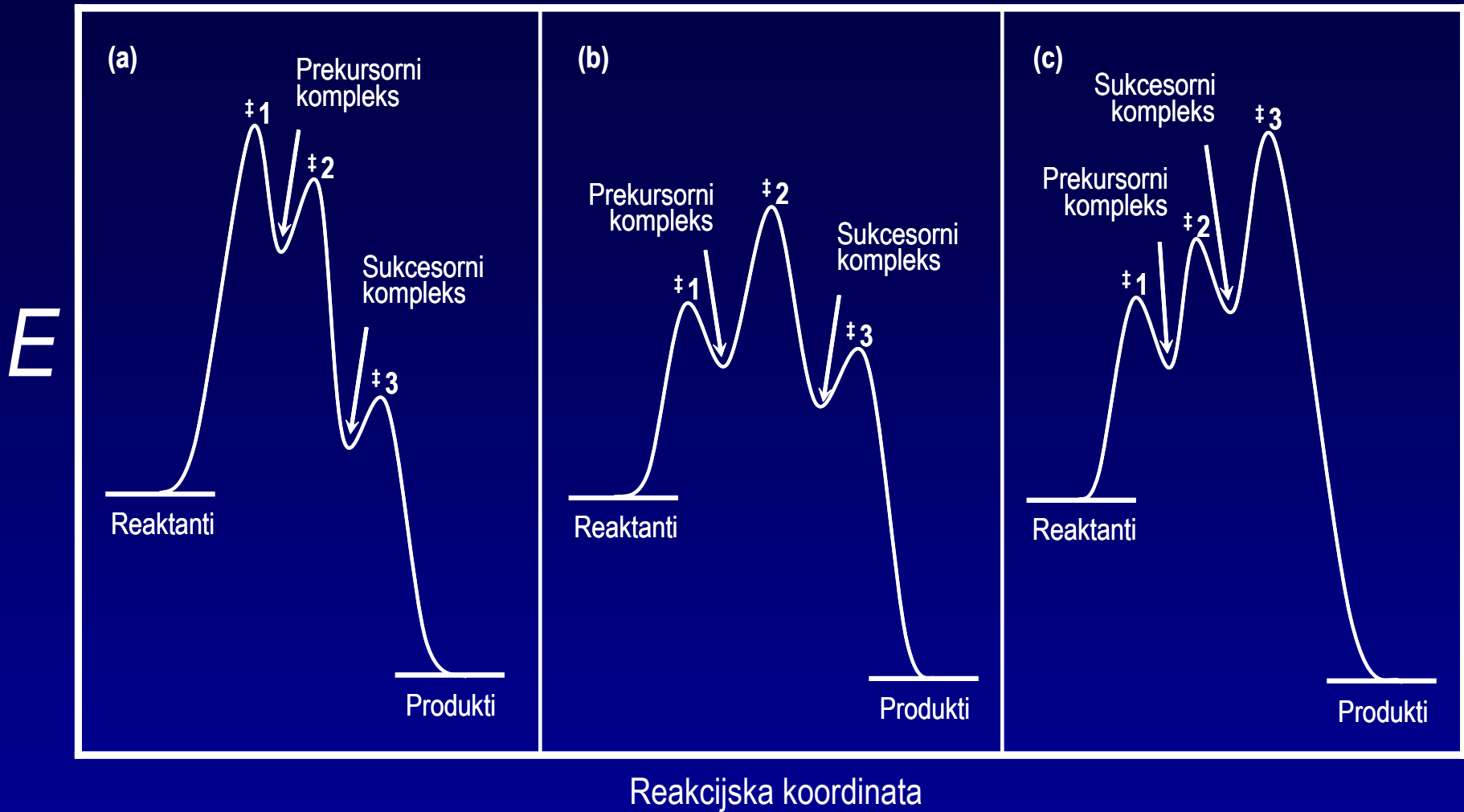
# Prijenos elektrona unutarnjom sferom

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



[Co<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> brzo se raspada u kiselom na Co<sup>2+</sup> i pet NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]

- ➔ 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  $k_{\text{obs}}$



(a) nastajanje prekursornog kompleksa određuje brzinu reakcije

(b) prijelaz od prekursornog do sukcesornog kompleksa ograničuje brzinu

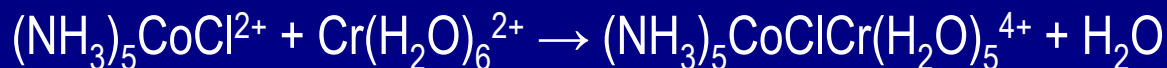
(c) raspad sukcesornog kompleksa je korak koji određuje brzinu reakcije

➡ **Redoks-reakcija unutarnje ljuske**



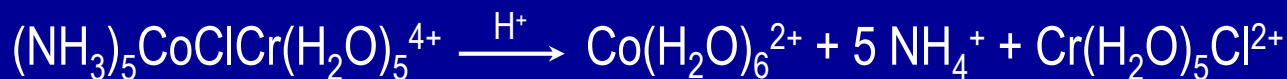
➡  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$  ustanovljen je spektroskopski nakon odvajanja ionskom izmjenom od ostatka specijâ u otopini

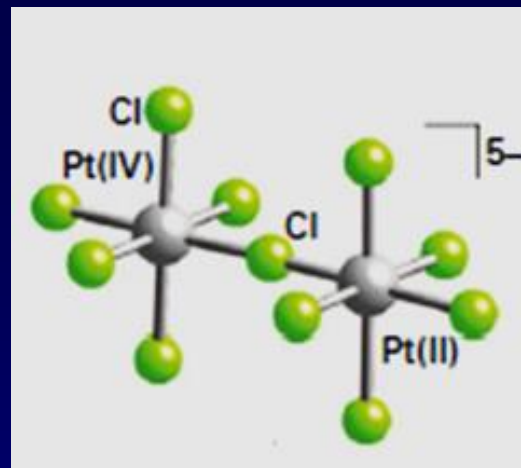
➡ aktivirani kompleks (ili međuprodukt) nastaje prodiranjem koordiniranog klorida kobalta(III) u akva kromov(II) ion



➡ dolazi do unutarmolekularnog prijenosa elektrona od  $\text{Cr}^{\text{II}}$  na  $\text{Co}^{\text{III}}$

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





Oksidacija metala oksoanionom:



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?)



## 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  $\text{Cr}^{2+}$  mehanizmom vanjske ljuske proizvodeći  $\text{Cr}^{3+}$  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	$k_r / (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\emptyset$	$8 \cdot 10^{-5}$
$[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{F}^-$	$2,5 \cdot 10^5$
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$6,0 \cdot 10^5$
$[\text{CoI}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{I}^-$	$3,0 \cdot 10^6$
$[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{NCS}^-$	$1,9 \cdot 10^1$
$[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{SCN}^-$	$1,9 \cdot 10^5$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$

# Vrste premošćujućih liganada

## ➔ Voda i hidroksid

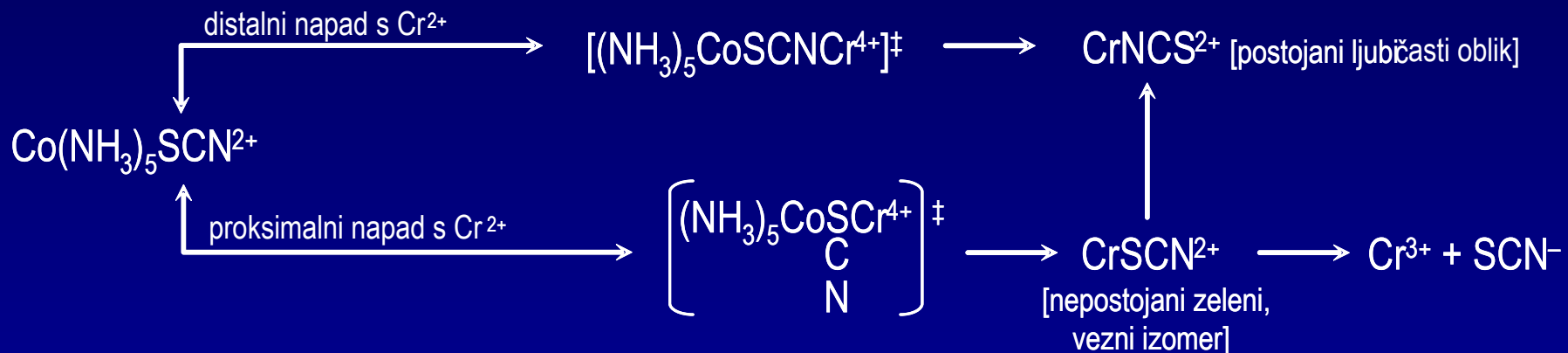
- oksidans koji sadrže koordiniranu vodu –  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$
- za potonju reakciju često je nađen term koji u zakonu brzine sadrži ovisnost  $[\text{H}^+]^{-1}$
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$  stvara vrlo učinkovit most preko  $\text{OH}^-$  u procesu unutarnje 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  $\text{Cr}^{2+}$  u unutarnjoj ljusci brzine rastu s povećanjem halogenida
- upotrebi li se za redukciju  $\text{Eu}^{2+}$  slijed je obratan (vjerojatna reakcija u unutarnjoj ljusci)

## ➔ Ambidentatni ligandi

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



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

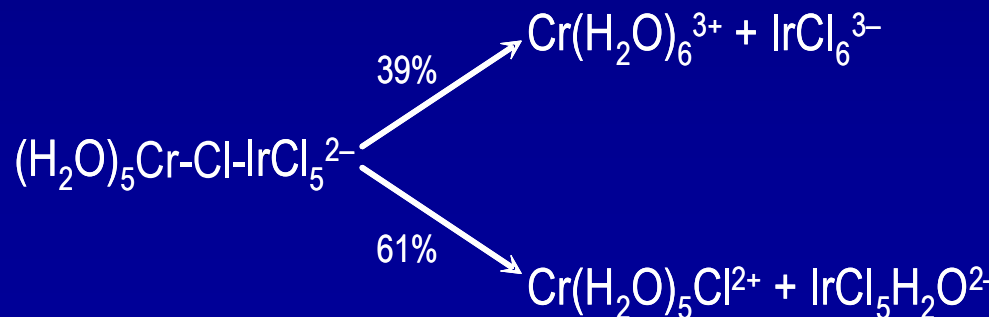
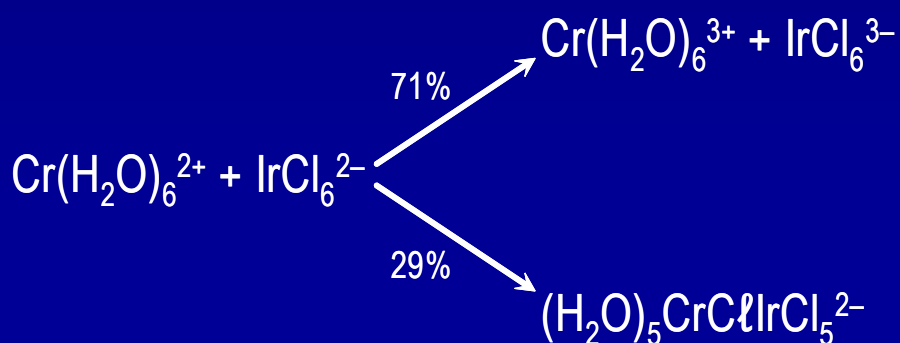
- izotiocijanatni kompleks – jedini nepodijeljeni parovi elektrona su na sumporu
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}^{2+}$  – i dušik i sumpor posjeduju nepodijeljene elektronske parove
- općenito  $\text{MSCN}^{2+}$  je oko  $10^4$  puta reaktivniji od  $\text{MNCS}^{2+}$
- $[\text{M} = \text{Co}(\text{NH}_3)_5, \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]$  u reakcijama s  $\text{Fe}(\text{II})$  i  $\text{Cr}(\text{II})$
- Kada reagiraju mehanizmom vanjske ljuske reaktivnost je svega oko  $10^2$  veća
- dušik ima prednost pred sumporom kod većine  $\text{M}^{\text{III}}$  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

## 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  $\text{IrCl}_6^{2-}$

- 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)



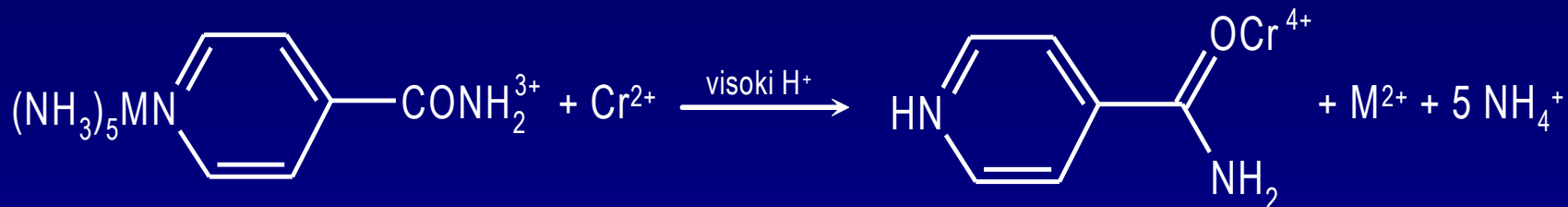
- $v = k[\text{Cr}^{\text{II}}][\text{Cr}^{\text{III}}][\text{X}]$
- krom(II) može katalizirati akvaciju  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{X}$  reverzibilnim koracima
- tragovi nižeg oksidacijskog stanja mogu biti uzrok labilnosti višeg
- Fe(II) labilizira Fe(III)

# 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  $\text{Cr}^{2+}$  na organski ligand vezan na  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  ili  $\text{Ru(III)}$



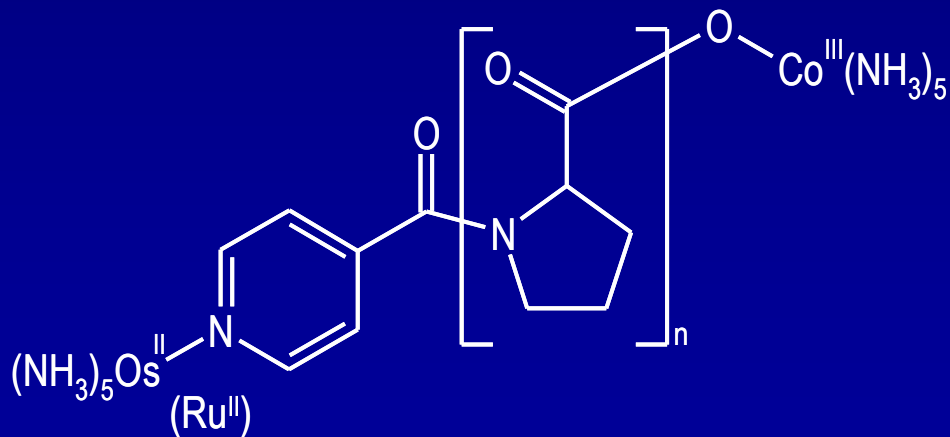
- ➔ prijelaz elektrona preko premošćujuće skupine uz stvaranje radikalnog iona



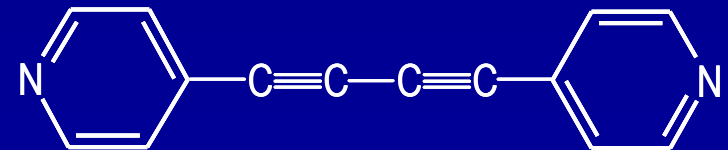
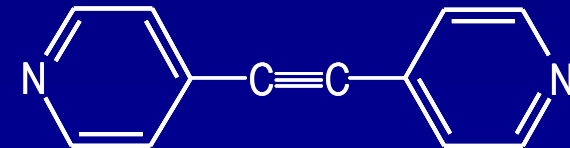
- ➔ *kemijski, radikalni ili stupnjeviti* mehanizam – potvrđen u slučaju  $\text{Co}$  i  $\text{Cr}$
- ➔ mehanizam *rezonancijskog prijenosa* – premošćujuća skupina prenosi elektron tuneliranjem (potvrđen s  $\text{Ru}$ )



- ➔ 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



# Oksidacijske adicije i redukcijske eliminacije

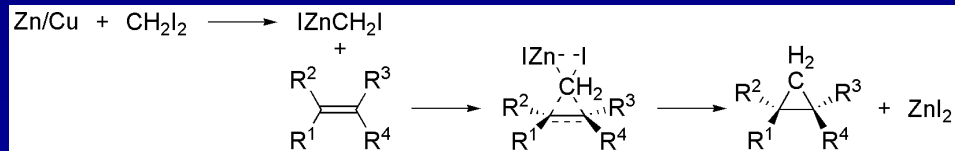
- ➔ S ligandom dolazi/biva uklonjen i naboj
- ➔ Tipični primjeri – reakcije s elementarnim halogenima



Hofmann-Sandova reakcija



François Auguste Victor Grignard



Simmons-Smithova reakcija