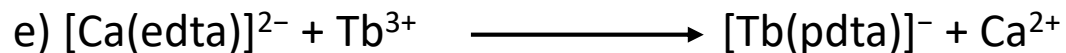
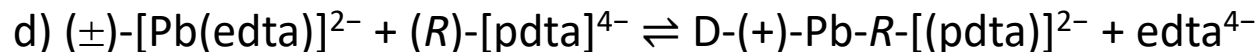
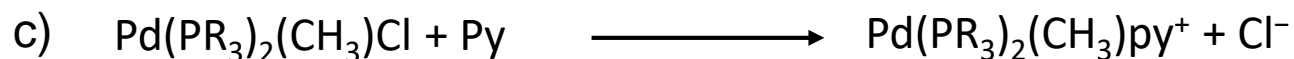
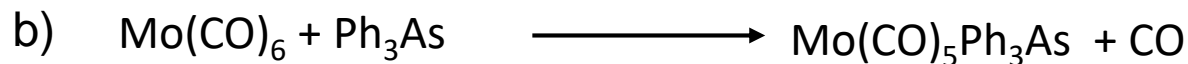
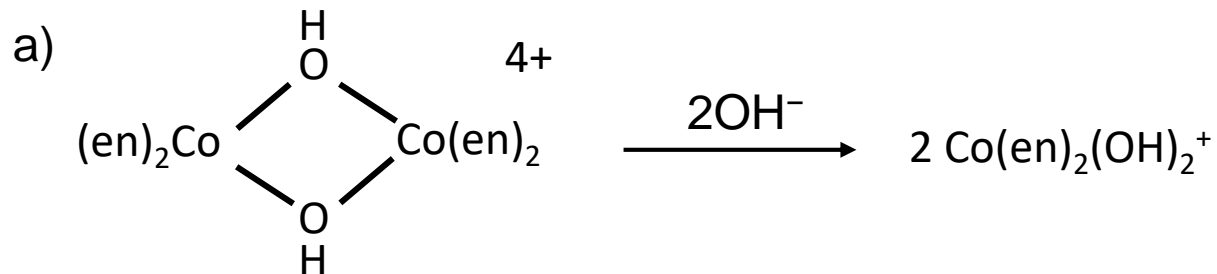


Seminar 2

Mehanizmi reakcija supstitucije

1. Navedite prigodne metode kojima biste mogli pratiti sljedeće reakcije:



edta^{4-} = etilendiamintetraacetat;
 pdta^{4-} = izopropilendiamintetraacetat

2. a) Kojom vrstom mehanizma se odvijaju reakcije supstitucije na kompleksima kvadratne geometrije?

b) Napišite mehanizam reakcije i skicirajte odgovarajući reakcijski profil.

c) Geometrija prijelazne strukture i međuprodukta u tim reakcijama može biti kvadratno-piramidalna ili trigonsko-bipiramidalna. Skicirajte obje geometrije te odredite koja od njih je vjerojatnija.

3. Zakon brzine reakcije supstitucije kloridnog liganda iz kompleksnog aniona $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ piridinom u vodenom mediju ima oblik:

$$v = [k_1 + k_2c(\text{Y})]c(\text{MX}_4)$$

što ukazuje na dva moguća mehanizma zamjene liganada.

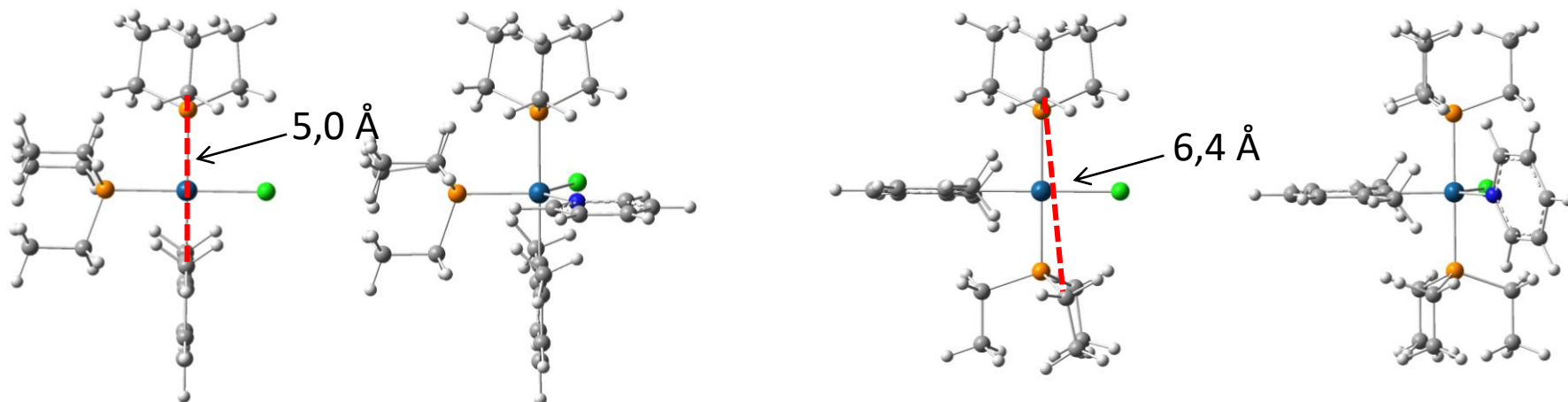
a) Kojeg su reda reakcije čiji su koeficijenti brzina k_1 i k_2 ?

b) Prema zakonu brzine, je li mehanizam supstitucije uz koju je vezan koeficijent brzine k_1 disocijacijske ili asocijacijske naravi? Vrijedi li isto i za koeficijent k_2 ?

4. Mjerenjem koeficijenata brzine reakcije supstitucije kloridnog liganda iz kompleksnog spoja $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{R})\text{Cl}]^+$ piridinom u vodi dobiveni su sljedeći rezultati za različite skupine R:

R	k_{rel} (trans)	k_{rel} (cis)
fenil	36	80000
<i>o</i> -tolil	5	200
mesitil	1	1

a) Idu li dobiveni podatci u prilog kvadratno-piramidalnoj ili trigonsko-bipiramidalnoj geometriji prijelaznog stanja/međuprodukta?



b) Jesu li dobiveni podatci u skladu s disocijacijskom naravi mehanizma reakcije na koju se u zakonu brzine $v = (k_1 + k_2[Y])[MX_4]$ odnosi koeficijent k_1 ?

c) Napišite taj mehanizam.

d) Koji korak određuje brzinu reakcije vezanu s koeficijentom k_1 , a koji s k_2 ?

e) U dva pokusa izmjerena je ovisnost brzine reakcije o početnoj koncentraciji piridina uz konstantnu početnu koncentraciju supstrata od $2,50 \text{ mmol L}^{-1}$:

$v_0 / \text{mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$[\text{py}] / \text{mmol L}^{-1}$
$6,81 \cdot 10^{-2}$	1,50
$3,73 \cdot 10^{-2}$	0,80

Odredite vrijednosti koeficijenata brzine k_1 i k_2 .

f) Prema dobivenim vrijednostima, koji reakcijski put je „dominantan”, a koji „sporedan”?

5. a) Hoće li doći do promjene koeficijenta brzine k_1 za reakciju supstitucije kloridnog liganda piridinom u slučajevima kad je supstat $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, odnosno $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$?

b) Kakve vrijednosti aktivacijske entalpije, entropije i aktivacijskog volumena očekujete za reakcije koje se odvijaju asocijacijskim mehanizmom? Razlikuju li se one od vrijednosti aktivacijskih parametara za **1a** mehanizam?

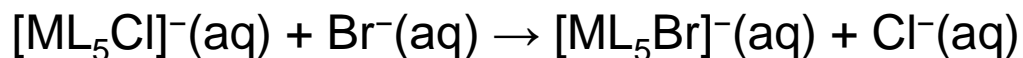
c) Može li u reakciji supstitucije na kvadratnim kompleksima doći do inverzije konfiguracije?

6. Provedena je studija reakcije supstitucije bromida iz kompleksa $[\text{Pd}(\text{dien})\text{Br}]^+$ s Cl^- , I^- , NO_2^- (Y^-) u kompeticiji s hidroksidnim anionom. U početku je uočeno nastajanje isključivo kompleksa $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Y}]^+$, dok $[\text{Pt}(\text{dien})\text{OH}]^+$ nije detektiran u reakcijskim smjesama.

a) Idu li dobiveni rezultati u prilog asocijacijskom mehanizmu?

b) Predložite pokus kojim biste mogli dokazati da se ova reakcija ne odvija I_a mehanizmom.

7. Istraživanjem reakcija supstitucije liganada

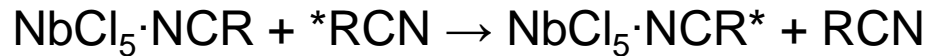


uočena su sljedeća opažanja:

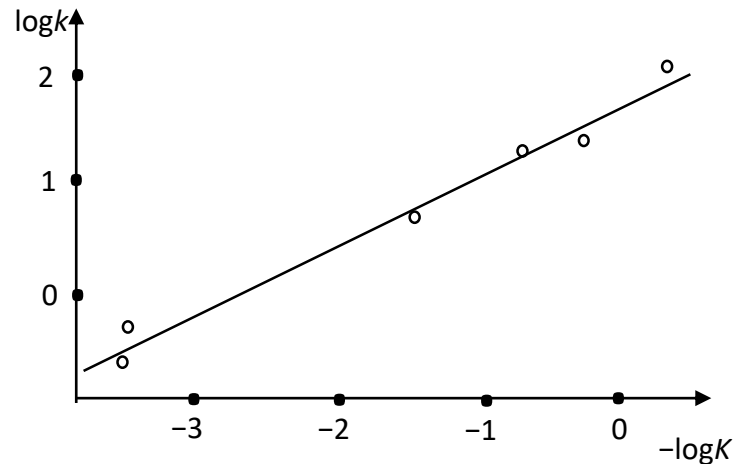
- U spomenutim reakcijama nije moguće detektirati međuproduct.
- Ukoliko se umjesto bromida kao nukleofil koristi jodid, brzina reakcije se ne mijenja.
- Aktivacijski volumen iznosi $\Delta^\ddagger V = +12,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- Kad se kao supstrat iskoristi $[\text{ML}_5\text{Cl}]^+$ brzina reakcije se smanji za faktor 3,8.

Na temelju danih informacija, predložite i napišite mehanizam reakcije. Nacrtajte prijelaznu strukturu.

8. Proučavanjem mehanizma reakcije izmjene liganada:



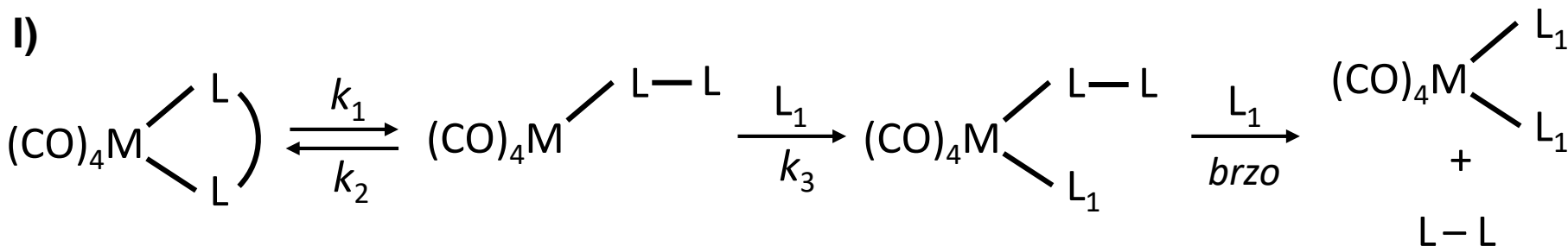
uočena je korelacija koeficijenta brzine izmjene i konstante stabilnosti kompleksa $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$.



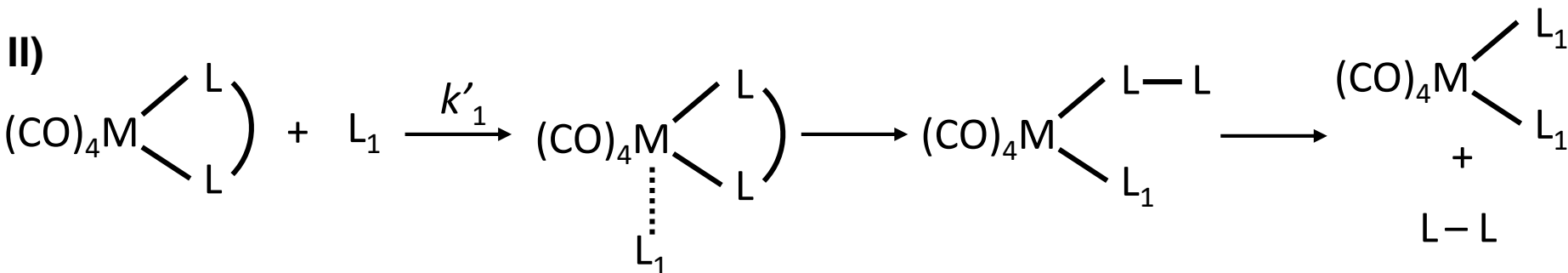
- Što vam dano opažanje govori o naravi mehanizma reakcije?
- Kada se grupa RCN zamijeni dimetilsulfidom navedene korelacije nema. Što bi mogao biti uzrok tom opažanju?

9. Supstitucija kelatnih liganada u kompleksima tipa $M(CO)_4(L_2)$ monodentatnim nukleofilom L_1 događa se dvama najvjerojatnijim mehanizmima:

I)



II)



- Odredite zakon brzine za oba mehanizma.
- Pri kojim uvjetima će zakoni brzina biti jednaki?
- Kojim mehanizmom se odvija supstitucija 3,6-ditiaohtana trietoksifosfinom ($M=Cr$) ako je pri tim uvjetima određen aktivacijski volumen koji iznosi $14,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$?