

Seminar 3

Mehanizmi prijenosa naboja

1. U svrhu određivanja mehanizma prijenosa elektrona, proučavana je reakcija



i dobiveni su sljedeći rezultati:

a) Analizom produkata ustanovljeno je da je sav krom prisutan u obliku $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$.

b) Izotopnim obilježavanjem klorido liganda (uz neobilježene Cl^- ione u otopini) iz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ustanovljeno je da svi klorido ligandi u produktima potječu iz reaktanata.

Predložite mehanizam te reakcije.

2. Proučavan je niz reakcija prijenosa elektrona između $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i različitih kompleksnih kationa pri čemu su izmjereni odgovarajući koeficijenti brzina (vidi tablicu).

a) S obzirom na dane podatke odredite koji korak u mehanizmu određuje brzinu reakcije.

b) Napišite zakon brzine za tu reakciju.

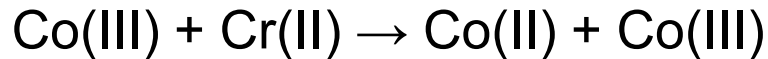
oksidans	E / V	$k_{\text{obs}} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{3+}$	+ 1,159	12,6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	+ 1,91	10,7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	+ 1,88	13,0
<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{N}_3)]^{2+}$	+ 1,75	16,0

3. Proučavan je niz reakcija prijenosa elektrona između i $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kao reducensa s nizom oksidansa, pri čemu su izmjereni odgovarajući koeficijenti brzina (vidi tablicu).

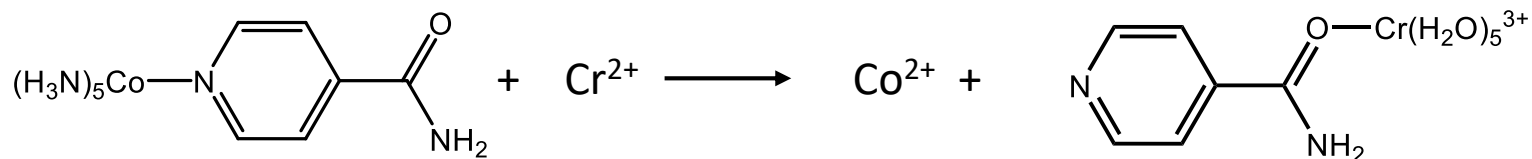
reducens	oksidans	E / V	$k_{\text{obs}} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	+ 1,95	$2,9 \cdot 10^6$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	+ 1,88	$1,4 \cdot 10^6$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	+ 1,31	$2,7 \cdot 10^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	+ 1,19	$3,2 \cdot 10^{-4}$

Temeljem danih podataka odredi mehanizam reakcije i korak u mehanizmu određuje brzinu reakcije.

4. Koeficijenti brzina redoks procesa



s halogenidima kao premošćujućim ligandima pri 25 °C obično imaju vrijednosti reda veličine 10^5 – 10^7 . S druge strane, koeficijent brzine reakcije



pri istoj temperaturi iznosi $17,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

a) Kako objašnjavate usporavanje reakcije korištenjem izonikotinamida kao mosta?

b) Predložite mehanizam te reakcije i naznačite korak koji određuje brzinu.

c) Hoće li se brzina reakcije povećati ili smanjiti ako se umjesto izonikotinamida kao most iskoristi piperidin-4-karboksamid? Kojim mehanizmom će se odvijati ta reakcija?

5. Utvrđeno je da $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2\text{CHO}]^{3+}$ izrazito brzo reagira s $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pri čemu nastane $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OCHNH}_2]^{3+}$ a reakcija **A** slijedi zakon brzine:

$$v = k[\text{Cr}^{2+}][\text{Co}^{3+}][\text{H}^+]^{-1}$$

S druge strane, u reakciji **B** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCHNH}_2]^{3+}$ s $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reagira vrlo sporo, a zakon brzine je neovisan o $[\text{H}^+]$.

- Kojim mehanizmom se odvijaju te reakcije?
- Zašto brzina reakcije **A** ovisi o pH?
- Zašto je reakcija **B** sporija u usporedbi s reakcijom **A**?

6. Redukcije kompleksnih kationa općenite formule $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ uz $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ i prisustvo cijanidnih iona su drugoga reda, pri čemu nastanu produkti općenite formule $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-, \text{OH}^-$).

Za pojedine ligande Y produkt redukcije je $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, a zakon brzine glasi:

$$v = k \cdot c([\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}) \cdot c(\text{CN}^-) \cdot c([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+})$$

- Kojim mehanizmima se odvijaju te dvije vrste reakcija?
- Objasnite ovisnost brzine reakcije o koncentraciji cijanidnih iona za reakcije s ligandima Y .