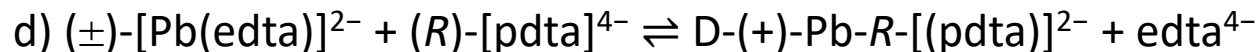
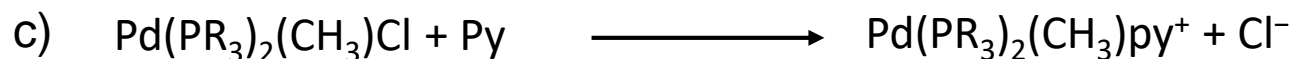
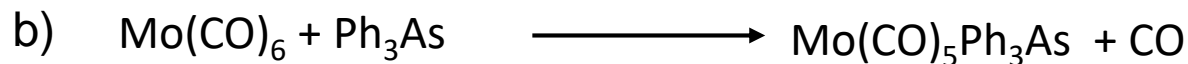
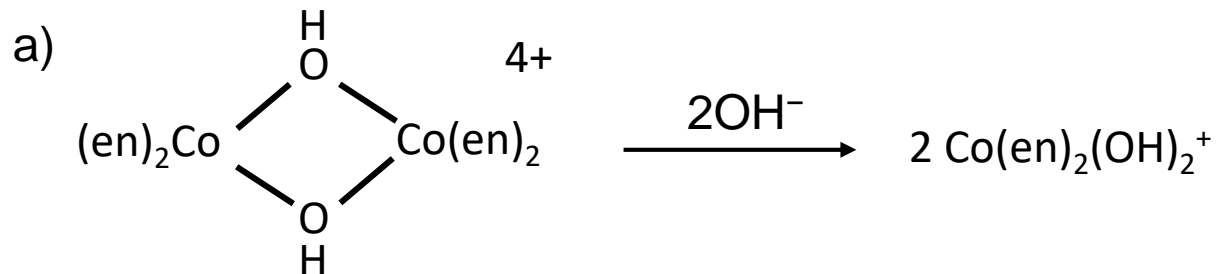


# Seminar 2

## Mehanizmi reakcija supstitucije

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



$\text{edta}^{4-}$  = etilendiamintetraacetat;  
 $\text{pdta}^{4-}$  = 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.

d) Za svaku geometriju prijelazne strukture skicirajte odgovarajući reakcijski profil.

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

$$v = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{MX}_4]$$

što ukazuje na dva moguća mehanizma zamjene liganada.

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

b) Prema napisanome zakonu brzine, je li mehanizam supstitucije uz koju je vezan koeficijent brzine  $k_1$  disocijacijske ili asocijacijske naravi?

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	$k_{\text{rel}}$ (trans)	$k_{\text{rel}}$ (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  $v = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{MX}_4]$  odnosi koeficijent  $k_1$ ?
- c) Napišite taj mehanizam. (Mehanizam mora biti u skladu s danim eksperimentalnim vrijednostima i zakonom brzine).
- 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”?

g) Hoće li doći do promjene u iznosima koeficijenta brzine  $k_1$  i  $k_2$  ako se reakcija umjesto u vodi, provede u dimetilsulfoksidu?

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  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4]^+$ ?

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?

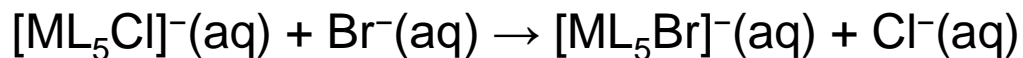
6. Provedena je studija reakcije supstitucije bromida iz kompleksa  $[\text{Pd}(\text{dien})\text{Br}]^+$  s  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{Y}^-$ ) u kompeticiji s hidroksidnim anionom. U početku je uočeno nastajanje isključivo kompleksa  $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Y}]^+$ , 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  $\text{I}_a$  mehanizmom.



## 7. Istraživanjem reakcija supstitucije liganada

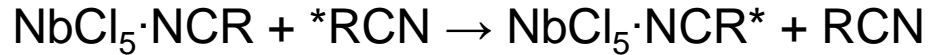


uočena su sljedeća opažanja:

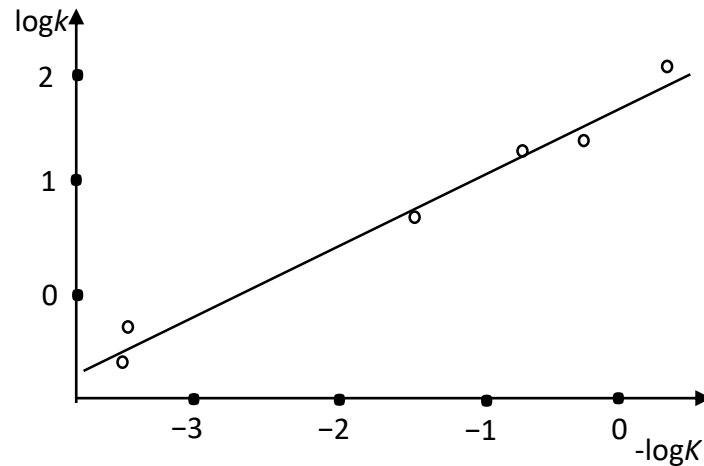
- U spomenutim reakcijama nije moguće detektirati međuproduct.
- Ukoliko se umjesto bromida kao nukleofil koristi jodid, brzina reakcije se ne mijenja.
- Aktivacijski volumen iznosi  $\Delta^\ddagger V = +12,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .
- Kad se kao supstrat iskoristi  $[\text{ML}_5\text{Cl}]^+$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

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

8. Proučavanjem mehanizma reakcije izmjene liganada:



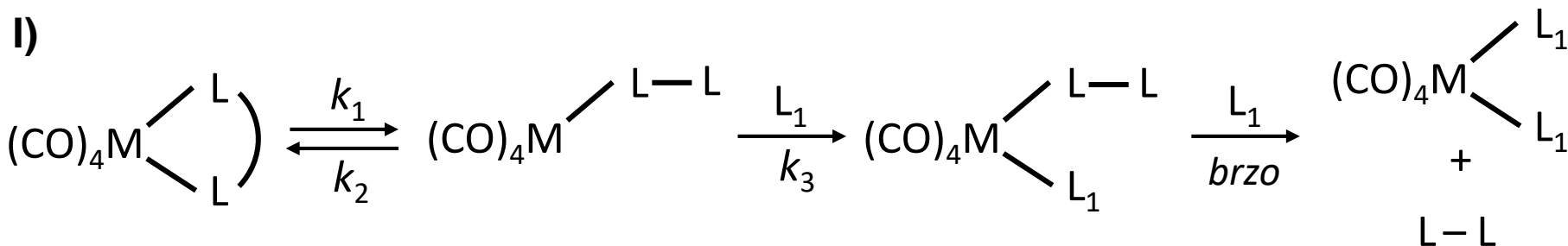
uočena je korelacija koeficijenta brzine izmjene i konstante stabilnosti kompleksa  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$ .



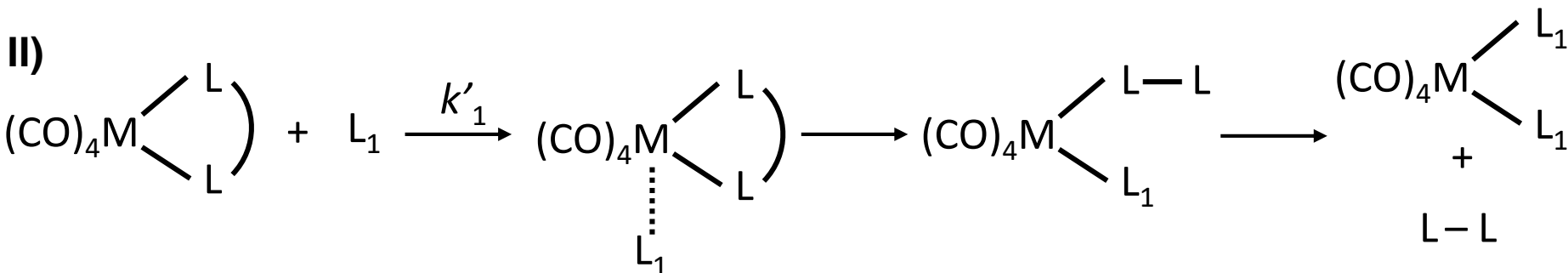
- Što vam dano opažanje govori o naravi mehanizma reakcije?
- Kada se grupa RCN zamijeni dimetilsulfidom navedene korelacije nema. Što bi mogao biti uzrok tom opažanju?

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  $14,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ?
- Predložite pokus kojim biste dodatno mogli potvrditi predloženi mehanizam.