

# Seminar 3

## Mehanizmi prijenosa elektrona

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  $\text{Cl}^-$  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 oksidacije  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  različitim kompleksnim kationima 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.

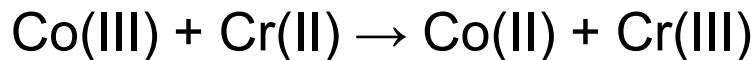
oksidans	$E / \text{V}$	$k_{\text{obs}} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	+ 0,159	12,6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	+ 1,91	10,7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	+ 1,88	13,0
<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{N}_3)]^{2+}$	+ 1,75	16,0

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

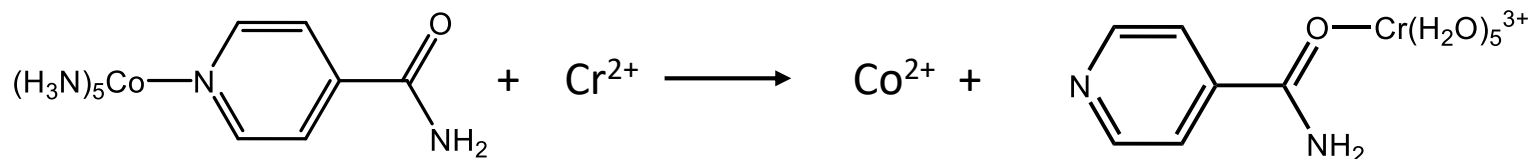
reducens	oksidans	$k_{\text{obs}} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^5$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	$1,4 \cdot 10^6$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$

S obzirom na dane podatke odredite koji 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  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-, \text{OH}^-$ ).

U slučajevima u kojima je  $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{NH}_3$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  brzina ovisi o koncentraciji cijanidnih aniona, koeficijenti brzine imaju slične vrijednosti, a produkt redukcije je  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

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

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