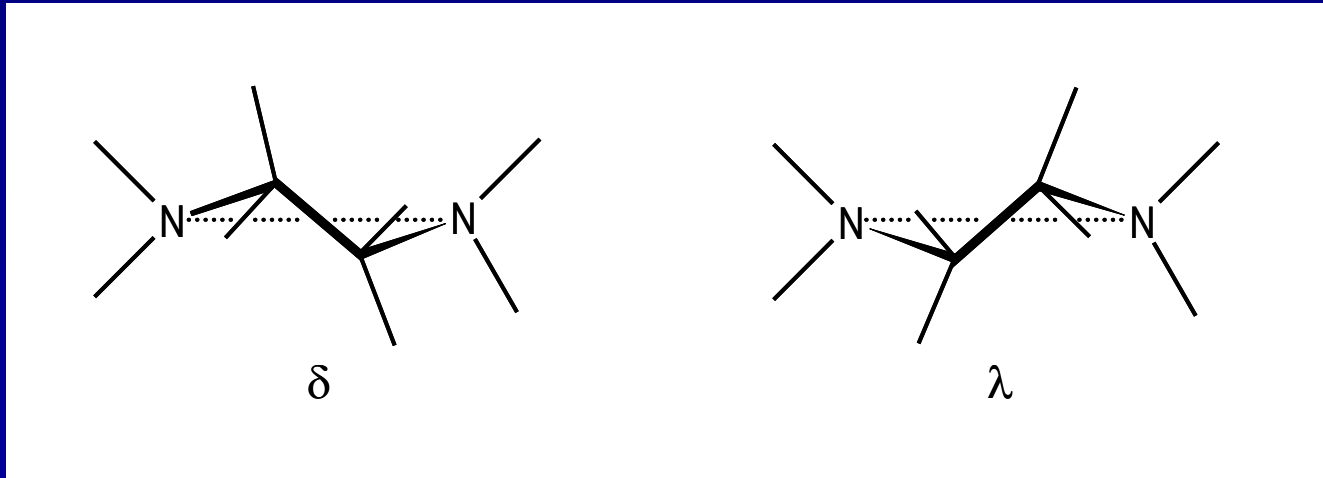


Izomerija i promjena stereokemije

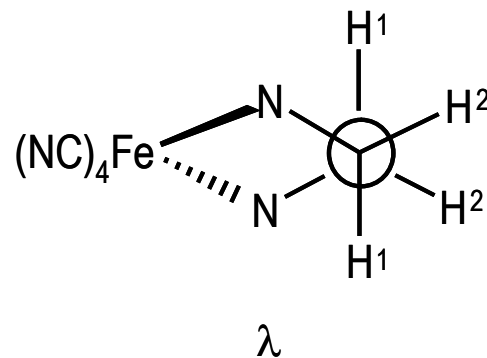
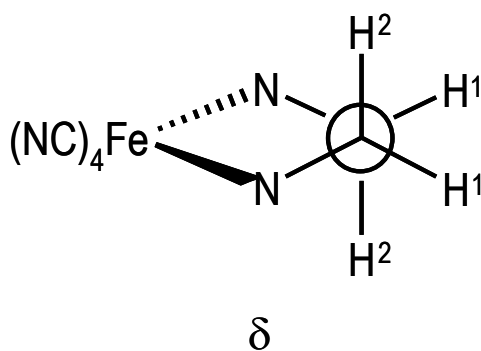
Vrsta izomerije	Osnova izomerije	Primjeri prateće izomerijske promjene
Konformacijska	Različiti razmještaj liganada oko središnjeg atoma	$\delta \rightleftharpoons \lambda$
Konfiguracijska	Različita geometrija središnjeg atoma	tetraedarska \rightleftharpoons planarna
Spinska	Nisko- i visokospinska stanja	$\text{Fe}^{\text{II}}, {}^1\text{A} \rightleftharpoons {}^5\text{T}$
Vezna	Različiti donorni atomi u istovjetnom ligandu	$\text{M}-\text{ONO} \rightleftharpoons \text{M}-\text{NO}_2$
Geometrijska	Različiti prostorni razmještaj atoma ili skupina oko središnjeg atoma	<i>Cis</i> \rightleftharpoons <i>trans</i> u kvadratnim i oktaedarskim kompleksima
Optička	Nepreklopljive zrcalne slike	U <i>R,S</i> tetraedarskim i $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ oktaedarskim kompleksima; kiralno središte u koordiniranim ligandima

Konformacijska izomerija

- ➔ petero- i šesteročlani prsteni nastali koordiniranjem diamina na metalni ion imaju stereokemijske značajke ciklopentana i cikloheksana
- ➔ etilendiaminski kompleksi imaju naborane prstene
- ➔ trietilendiaminski kompleksi imaju konformaciju stolice



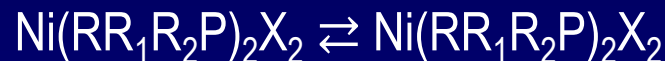
- ➔ metilenski protoni nisu istovjetni u ovakvim neplanarnim konformacijama
- ➔ značajke bilo aksijalnih bilo ekvatorijalnih supstituenata
- ➔ nema nikakve razlike među njima pri *brzoj* inverziji konformacije
- ➔ opaženo pri istraživanju kvadratnih i oktaedarskih kompleksa s ligandima etilendiaminske vrste



Konfiguracijska izomerija

Kvadratno–tetraedarska izomerija

- ➔ nepostojanost je svojstvena kvadratno–tetraedarskoj ravnoteži u Ni(II) kompleksa



(kvadratno) (tetraedarsko)

- ➔ konstante brzine prvog reda su oko 10^5 do 10^6 s^{-1}

- ➔ kompleks $\text{Ni}(\text{dpp})\text{Cl}_2$ [dpp = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]



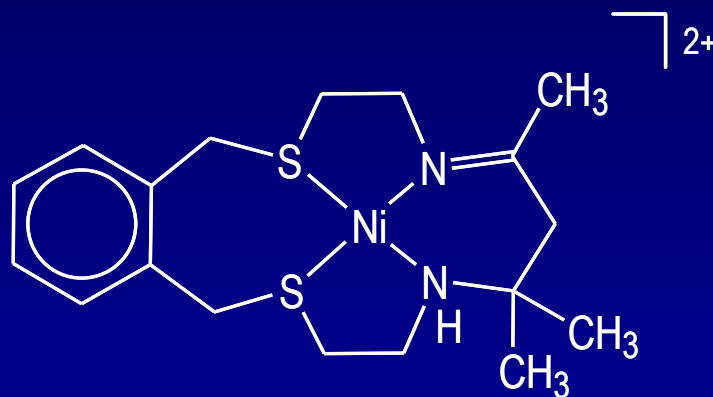
- ➔ smjesa podjednakih količina planarnog i tetraedarskog oblika

- opaženo relaksacijsko vrijeme je $0,95 \mu\text{s}$

- $k_1 = 4,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; $k_{-1} = 6,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

'Kvadratno-kvadratnopyramidska izomerija'

- ➔ osnova ove pregradnje je promjena koordinacijskog broja metala – adicija, ne izomerizacija



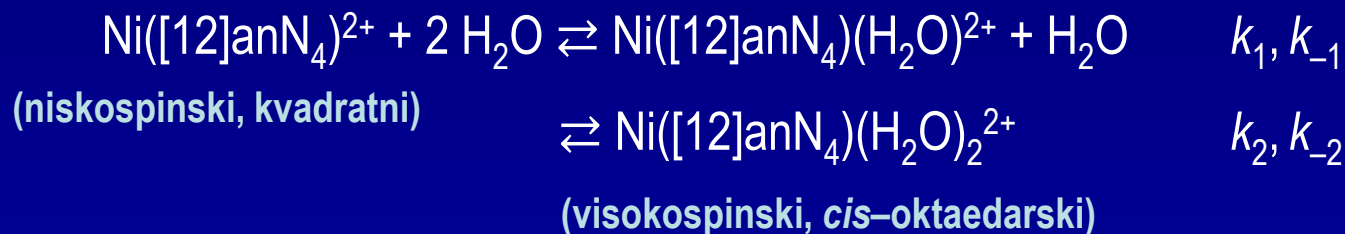
- ➔ kinetika je mjerena fotokemijski pobuđenjem koncentracijskog skoka
- ➔ iznosi k_1 i k_{-1} su $4,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ odnosno $1,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ pri 20 °C u vodi

'Kvadratno-oktaedarska izomerija'

- ➔ nepostojana ravnoteža u dva koraka:



- ➔ S – monodentatni ligand (često otapalo)
- ➔ L – tetradentatni ili dva bidentatna liganda
- ➔ ML(S) obično prisutan u maloj koncentraciji u usporedbi s drugim specijama



$$[k_{-2} = 4,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}; k_1 = 5,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

Spinska ravnoteža u oktaedarskim kompleksima

visoko- i niskospinska elektronska stanja u termičkoj ravnoteži oktaedarskih kompleksa Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) i Mn(III)

razlike u veznim udaljenostima prate promjenu spina

nepostojanosti sustava – koriste se relaksacijske i fotoperturbacijske tehnike

konstante brzine međupretvorbi spinskih stanja Co(II) su približno 10^{10} s^{-1}

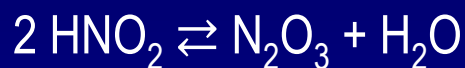
opći slijed smanjenja labilnosti: Co(II) > Fe(III) > Fe(II)

vezne udaljenosti željezo(II)–ligand kraće su za do 0,2 Å u niskospinskom izomeru

► ΔV^\ddagger za prijelaz iz nisko- u visokospinski je oko 8 – 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Vezna izomerija

- ➔ vezni izomeri opće formule $M(\text{NH}_3)_5\text{L}^{n+}$ [$M = \text{Co(III)}, \text{Ru(II)}$ i Ru(III)]
- ➔ priprava veznih izomera počiva uglavnom na kinetički kontroliranim procesima
- ➔ klasični par veznih izomera su $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}^{2+}$ (nitrito) i $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$ (nitro)
($\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}^{2+}$ nastaje jer se pri supstituciji vode u $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ ne kida veza $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}$)



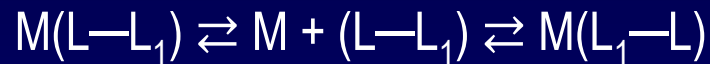
- ➔ U reakciji $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+} + \text{SCN}^-$

Nastaje smjesa termodinamički stabilnog $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$ ($\approx 75\%$) i $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}^{2+}$ – izomeri se mogu odvojiti kromatografski ionskom izmjenom

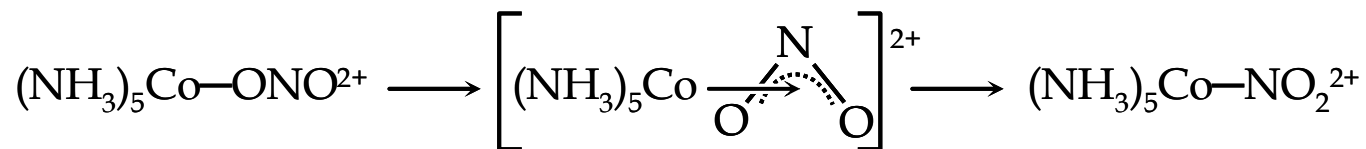
(Općenito, bazna hidroliza $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$ stvara speciju $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)^{2+}$ a napad ambidentatnog liganada ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , SCN^-) svra vezne izomere)

Pregradnja

- ➔ dvije vrste mehanizama objašnjavaju pregradnju veznih izomera
- ➔ intermolekulski mehanizam – odvajanje $L-L_1$ i ponovo spajanje s metalom

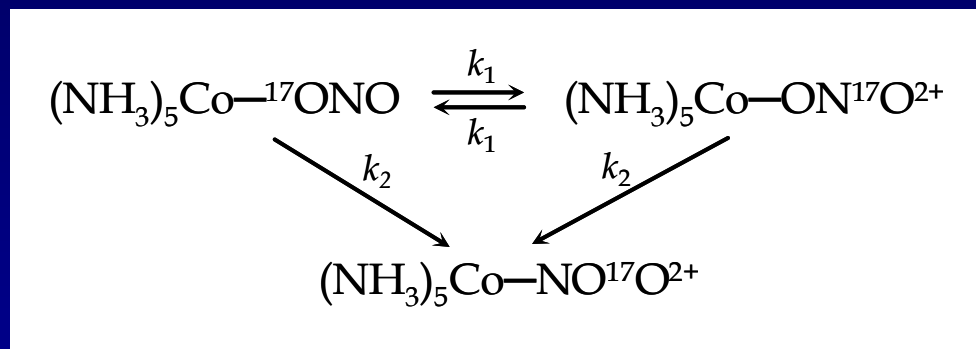


- ➔ intramolekulski mehanizam – ligand $L-L_1$ mijenja koordinaciju bez odvajanja od M
- ➔ intramolekulska pregradnja prevladava
- ➔ izomerizacije nitrito kompleksa $M(NH_3)_5ONO^{n+}$ u odgovarajuće nitro spojeve
[$M(NH_3)_5NO_2^{n+}$, M = Co(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV)]
- ➔ po iznosu slične konstante brzine pregradnje prvog reda
[veza M–O tijekom izomerizacije se ne cijepa]



[Napeti π vezani međuprodukt – negativni aktivacijski volumen]

- ➡ dokazano izotopskim istraživanjima s ^{18}O i ^{17}O u kompleksu Co(III)
- ➡ neočekivana brzina izmjene *kisika s kisikom* u nitrito ligandu usporedljiva je s izomerizacijom *kisika s dušikom* ($k_1/k_2 = 1,2$)



- ➡ sve pregradnje $(\text{NH}_3)_5\text{M}(\text{ONO})^{2+}$, M = Co, Rh i Ir katalizirane su bazom

$$k = k_1 + k_2[\text{OH}^-]$$

Geometrijska i optička izomerija

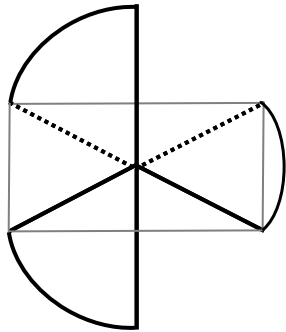
Oktaedarski kompleksi

- ➔ s mono- i/ili polidentatnim liganadima nastaju geometrijski i/ili optički izomeri
- ➔ istraživani su $M(AA)_3$, $M(AA_1)_3$ i $M(AA)_2XY$
[AA i AA_1 – bidentatni ligandi; X i Y – monodentatni ligandi]
- ➔ geometrijska izomerizacija i racemizacija isprepletene su

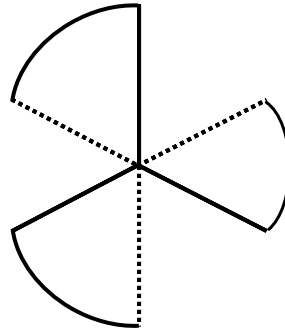
Kompleksi vrste $M(AA)_3$

- ➔ postoje dva optička oblika Λ i Δ
- ➔ zbog simetričnosti bidentatnih liganada nemogući su geometrijski izomeri
- ➔ do stereokemijske pregradnje dolazi bilo inter- bilo intramolekulskim mehanizmom

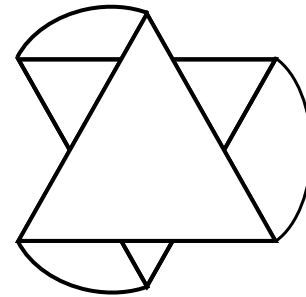
(a) Δ konfiguracija



A

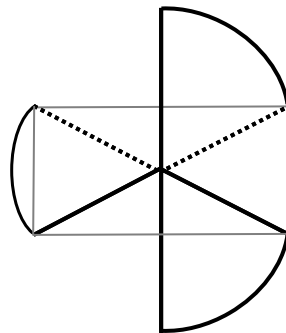


B

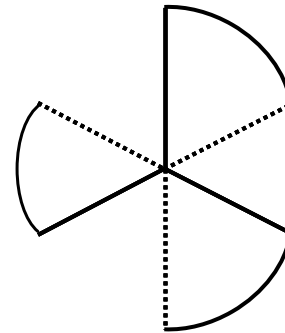


C

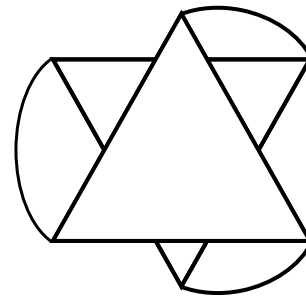
(b) Δ konfiguracija



A



B



C

Potpuna disocijacija jednog od liganada



- ➔ mehanizam poduprt istovjetnim k_{dis} i k_{rac}
- ➔ *Bis*(kelatna) specija $M(AA)_2$ oblikuje se kao racemat ili se u dinamičkoj ravnoteži racemizira mnogo brže od ponovog oblikovanja *tris*(kelatne) specije

Unutarmolekulski zakret

- ➔ Konfiguracija iona $Ni(\text{phen})_3^{2+}$ i $Ni(\text{bpy})_3^{2+}$ invertira se intermolekulskim mehanizmom

Postoje dva (tri) intramolekulska mehanizma pregradnje koje nije lako razlikovati pokusom:

- intramolekulski zakret (na dva načina) bez kidanja bilo koje veze između metala i liganda
- kidanje jedne od dviju kelatnih veza i stvaranje pentakoordiniranog međuprodukta

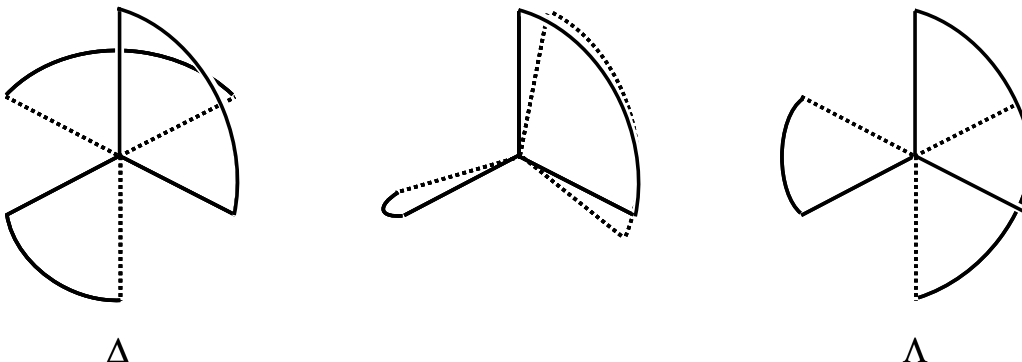
Zakretni mehanizmi

- ➔ zakret ploha oktaedra za 60° – trigonska prizma
- ➔ prijelazna stanja ovise o paru trigonskih ploha odabranih za rotaciju
- ➔ oba zakreta dovode do optičke inverzije

(a) Trigonski ili Bailarov zakret



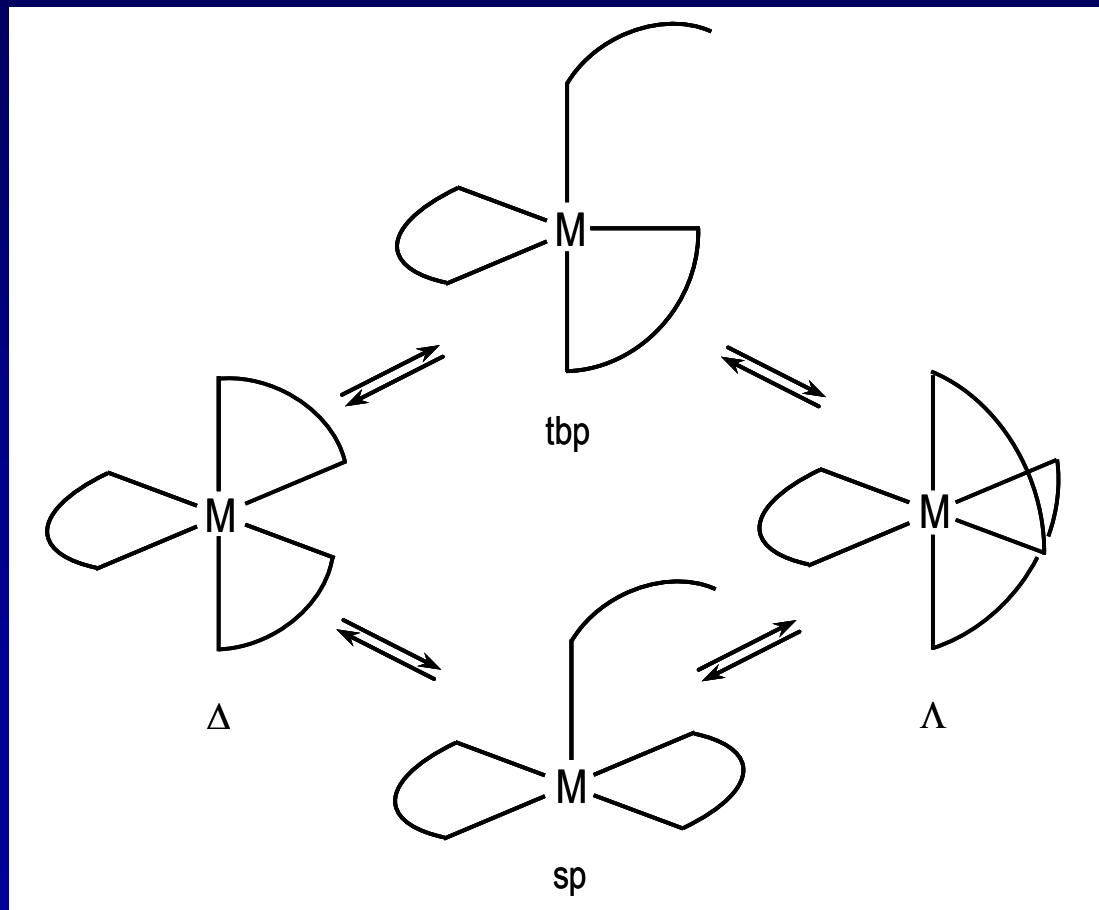
(b) Romboidni (rompski) ili Ray–Duttov zakret



Mehanizam jednostrane disocijacije

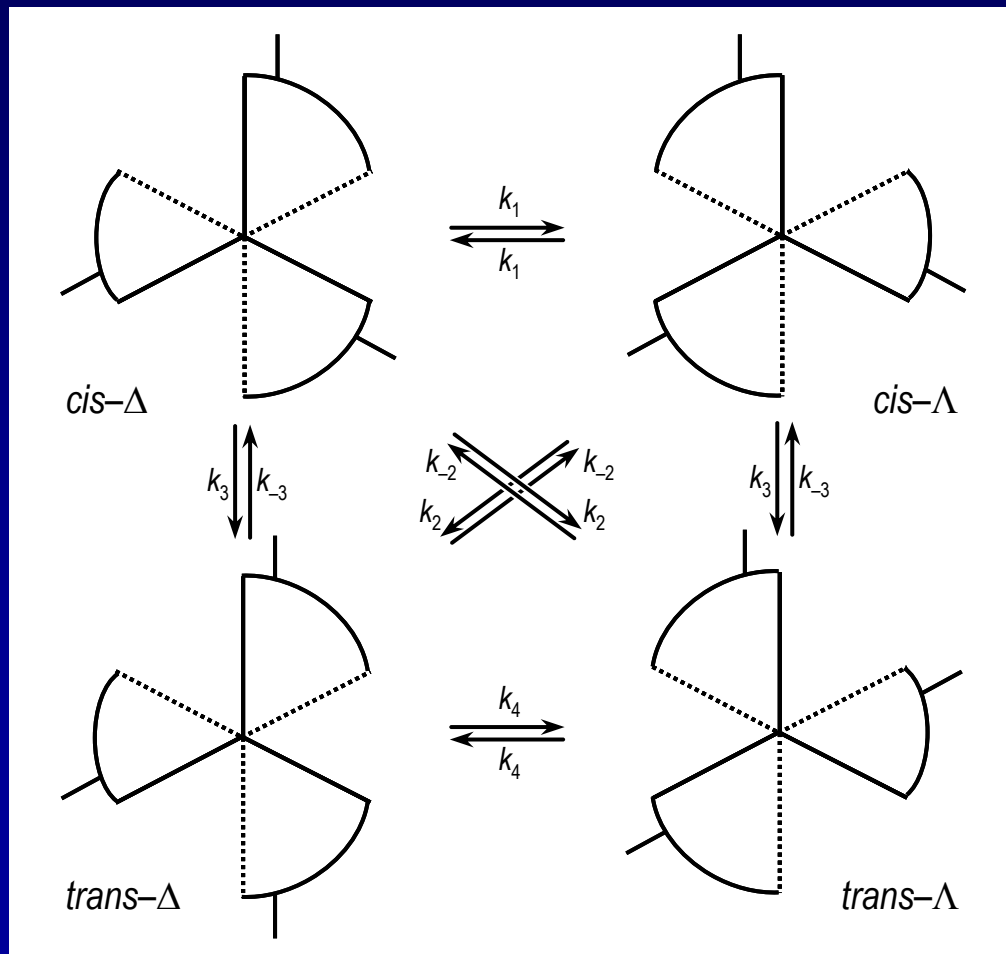
intramolekulski mehanizam uz postojanje:

- ➔ ili trigonsko bipiramidski ili kvadratno piramidski međuprodukta
- ➔ usporedba k_{rac} i k_{dis} upućuje na intra- odnosno intermolekularni mehanizam



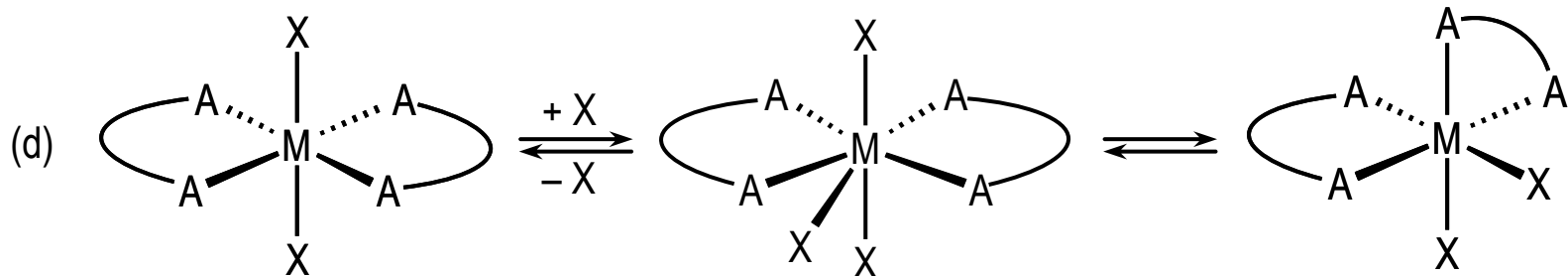
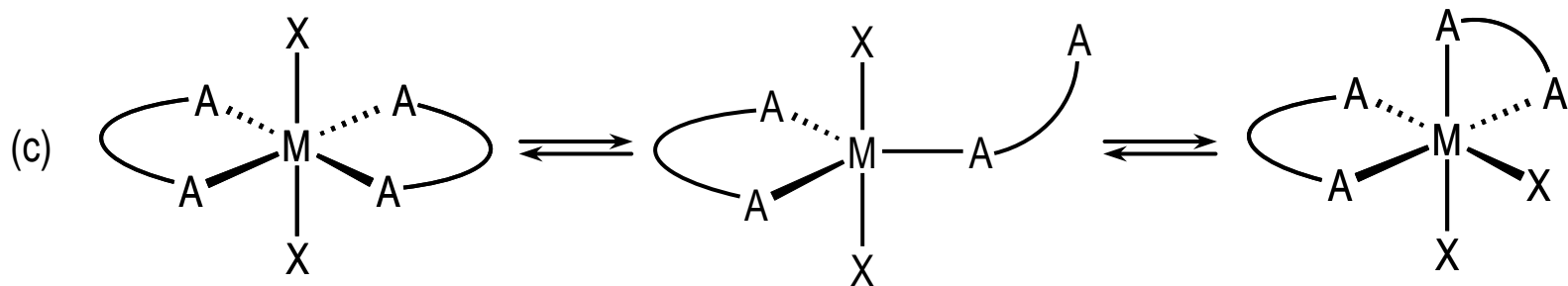
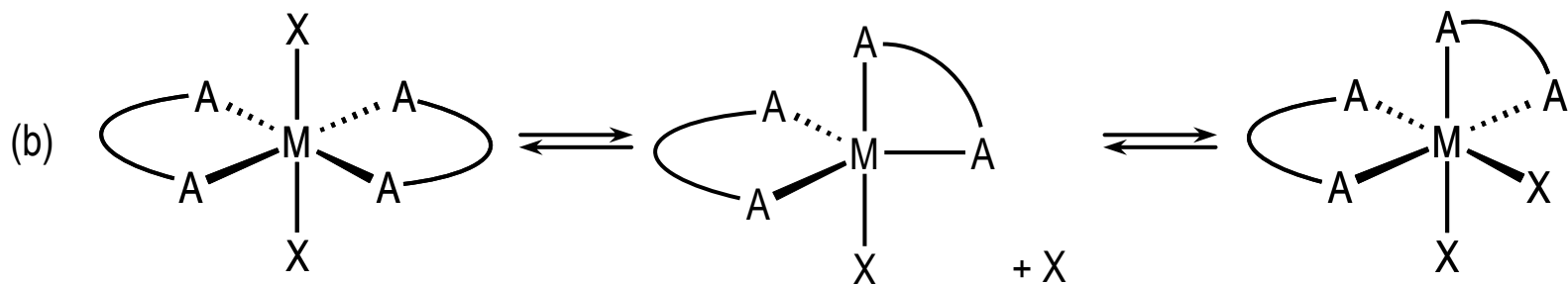
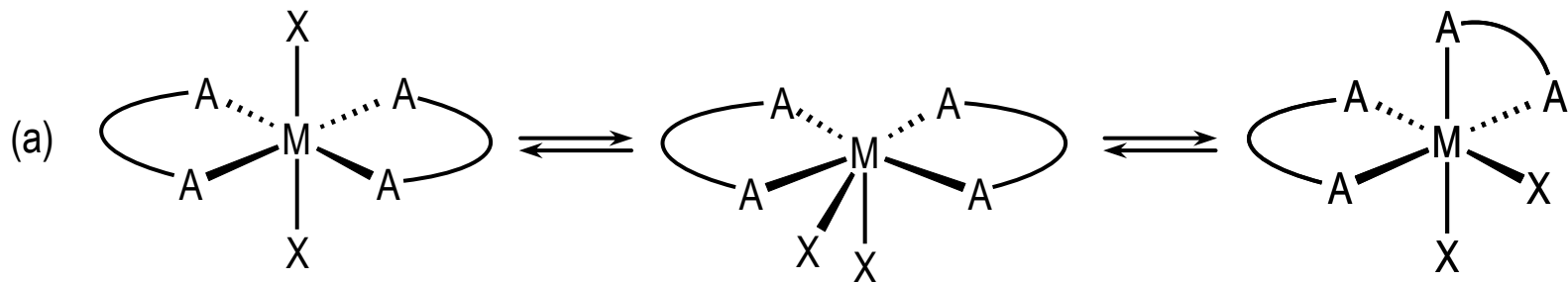
Kompleksi vrste $M(AA_1)_3$

- ➔ razlikovanje raznih intramolekularnih promjena u kelatima $M(AA_1)_3$ nije jednostavno
- ➔ postoje kao geometrijski i kao optički izomeri
- ➔ postoje brojne izomerne promjene koje se mogu izučavati



Kompleksi vrste $M(AA)_2X_2$ i $M(AA)_2XY$

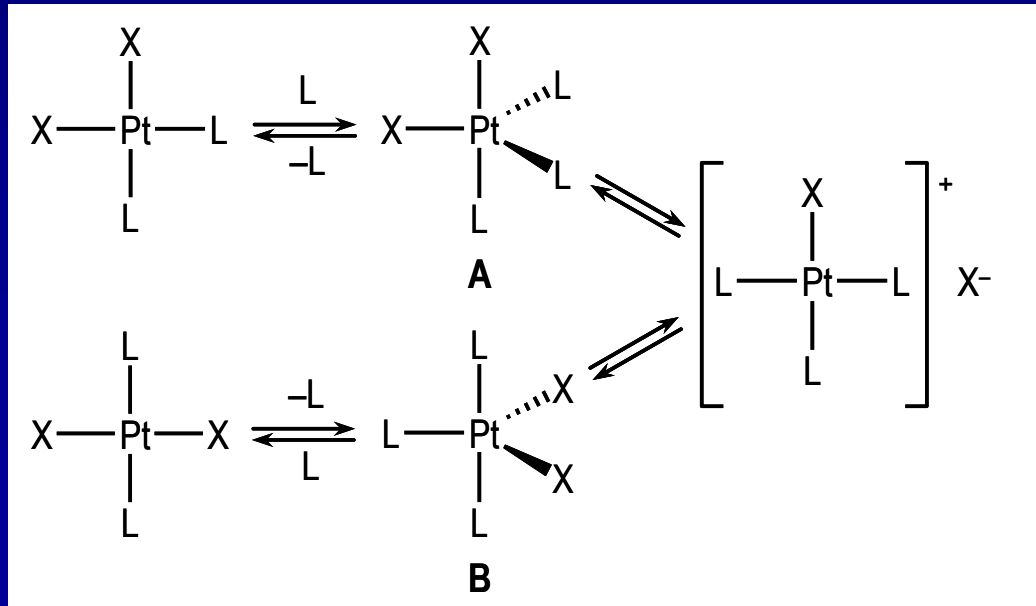
- ➔ mehanizmi geometrijske izomerizacije slični su onima kompleksa $M(AA_1)_3$ i $M(L_1)(L_2)$
 - zakretni mehanizam
 - disocijacija monodentatnog liganda
 - jednostrana disocijacija kelata
 - asocijacijski mehanizam
- ➔ potpuna disocijacija jedne skupine AA malo je vjerojatna
- ➔ brzine geometrijske izomerizacije i racemizacije slične su brzinama akvacije
- ➔ pregradnja često prati neto kemijsku reakciju



Geometrijska izomerija u kvadratnim kompleksima

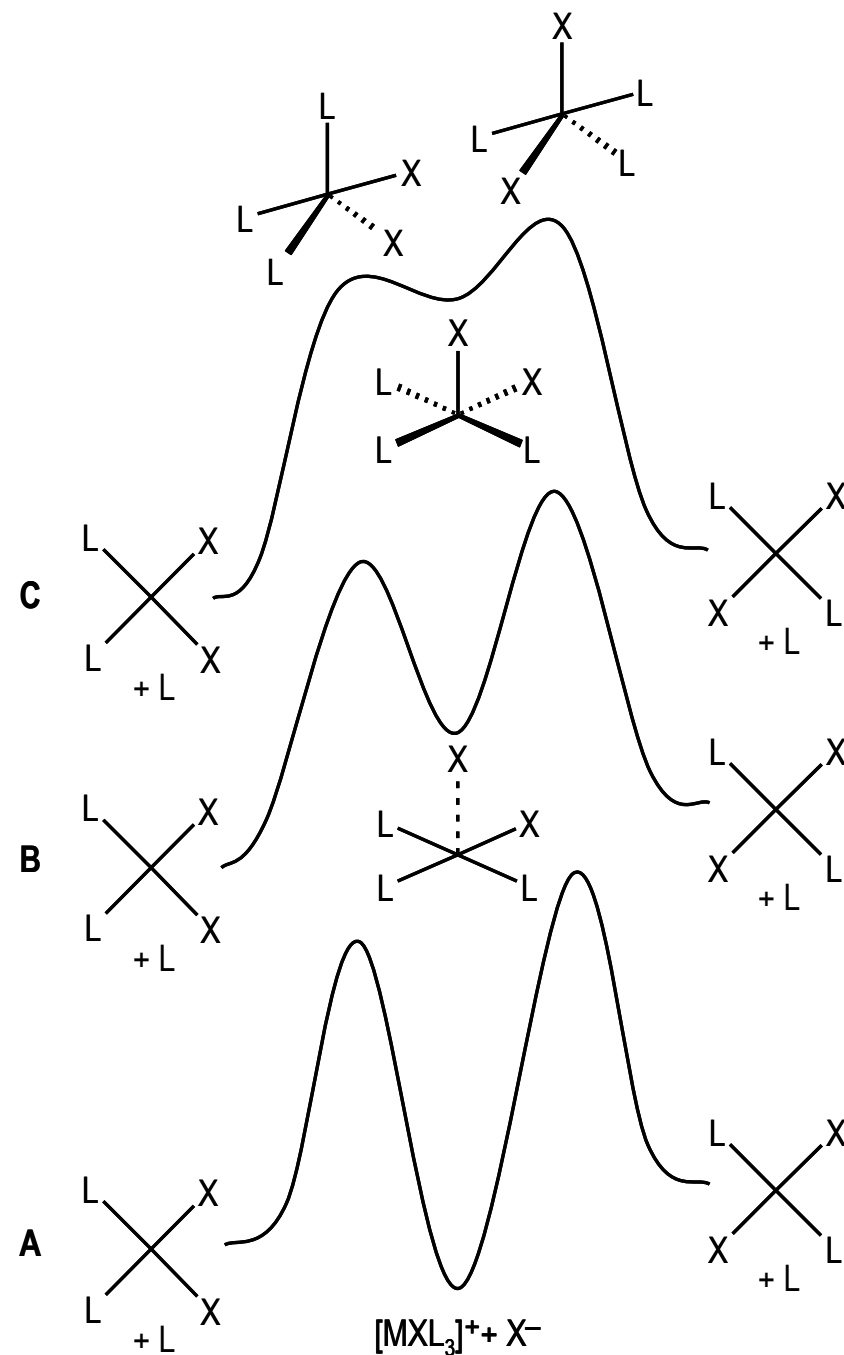
- ➔ Najviše istraživani kompleksi PtL_2X_2 i PtL_2XR
- ➔ L je neutralni ligand (često supstituirani fosfin), a R i X su alkil odnosno halid
- ➔ odvojeni *cis* i *trans* izomeri postojani su u otopini
- ➔ prisutnost slobodnog liganda L (ili L_1) stvara ravnotežno stanje
- ➔ dva mehanizma podržavaju kataliziranu izomerizaciju

1. Mehanizam uzastopne zamjene



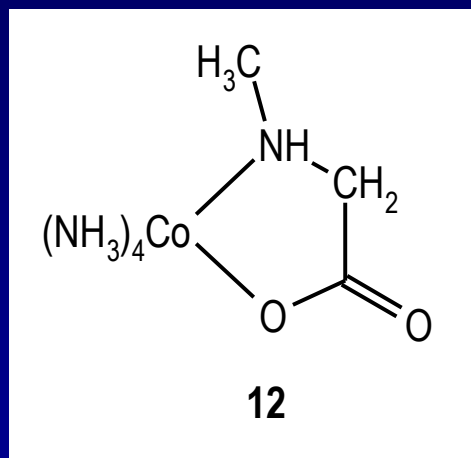
2. Pseudorotacijski mehanizam

- ➔ pentakoordinirana specija A može prividnim zakretom (pseudorotacijom) izravno prijeći u B bez postojanja prijelazne ionske specije
- ➔ prividan zakret (pentakoordinirane specije elemenata glavnih skupina) – Berryjev mehanizam
- ➔ međupretvorba dviju trigonskih bipiramida preko kvadratno piramidnog međuprodukta



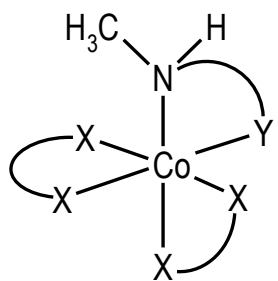
Inverzija i izmjena protona na asimetričnom dušiku

- ➔ NH_3 , NH_2R i NHR_1R_2 koordinirani na M^{n+} mijenjaju brzinu disocijacije veze N–H
- ➔ disocijacija protona na kompleksiranim aminima katalizirana je bazom
- ➔ u kiselom mediju deprotonacija se zbiva prilično sporo
- ➔ u koordiniranom sustavu s **12** postoji mogućnost rezolucije u kiselim uvjetima

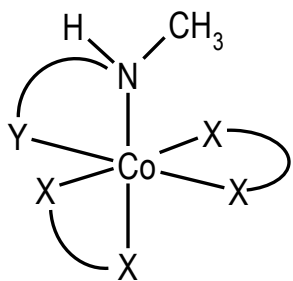


- ➔ inverzija se očekuje samo poslije deprotonacije
- ➔ Eneatiomeri kompleksa Co(III) , Pt(II) i Pt(IV) [općenito, samo d^6 i d^8] s *N*-metilglicinom ili sekundarnim aminima mogu se razdvojiti i u glavnom je istraživana njihova racemizacija

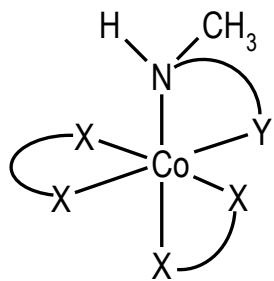
➔ molekule s kiralnim Co i asimetričnim N postoje u četiri optička izomerna oblika



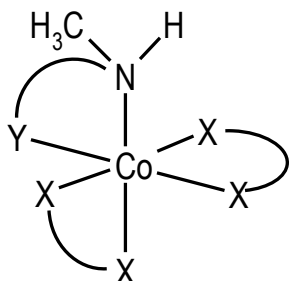
$\Delta(R)$



$\Lambda(S)$



$\Delta(S)$



$\Lambda(R)$

Četiri moguća izomera $\text{Co}(\text{XX})_2(\text{NY})^{n+}$

- $\text{XX} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ili $\text{NH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{NHC}(\text{=NH})\text{NH}_2$
- $\text{NY} = \text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ili $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CO}_2^-$

Racemizacija za kiralni kobaltov centar ($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)

brža je nego za asimetrični dušik ($R \rightleftharpoons S$)