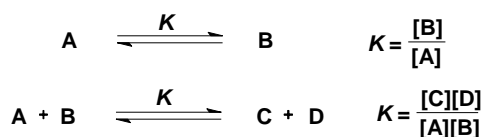


Organska kemija II

1. Mehanizem kemijske reakcije.
2. **Kinetika in termodinamika organskih reakcij.**
3. Prehodno stanje.
4. Anioni in nukleofilne reakcije.
5. Kationi in elektrofilne reakcije.
6. Radikali.
7. Molekularne reakcije.
8. Repetitorij.

KEMIJSKO RAVNOTEŽJE

Vse kemijske reakcije lahko obravnavamo kot ravnotežne. Za vsako ravnotežje zapišemo konstanto ravnotežja K :



Ravnotežna konstanta (K) je povezana z **razliko prostih energij produktov in reaktantov v standardnih stanjih (energetsko razliko)** med izhodnimi spojinami in produkti:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$$

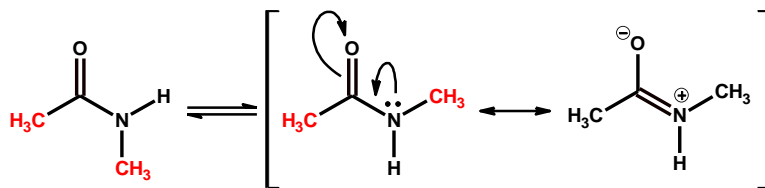
pri čemer je ΔG° sprememba standardne proste energije, R je splošna plinska konstanta ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) in T temperatura v K .

Predznak ΔG° pove v katero smer bo pomaknjeno zapisano ravnotežje. Za primere $A \rightarrow B$ in $A+B \rightarrow C+D$ velja:

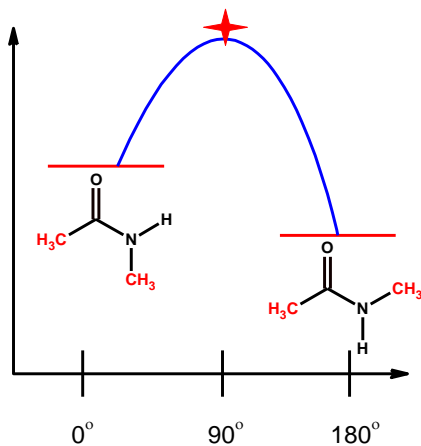
- Če je ΔG° negativna, bo ravnotežje pomaknjeno na stran produktov (na desno).
- Če je ΔG° pozitivna, bo ravnotežje na strani reaktantov (na levo).
- Če je ΔG° nič, bo v ravnotežju enak delež reaktantov in produktov – ravnotežna konstanta bo imela vrednost 1.

Vrednost ΔG° pove, kakšno bo razmerje reaktantov in produktov. Ker imamo opravka z logaritmsko zvezo, že sorazmerno majhne razlike v stabilnosti (ΔG°) povzročijo velike spremembe ravnotežne konstante!

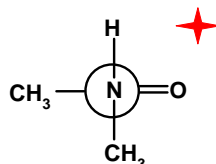
Rotacija okoli C–N vezi v amidih je omejena zaradi delnega značaja dvovezi:



Proces je dovolj počasen, da ga lahko spremljamo z NMR tehnikami. Pri gornjih strukturah z metilnima skupinama v *sin* in *anti* razporeditvi pričakujemo, da bosta zaradi steričnih interakcij različno stabilni. V *sin* rotameru sta večji skupini blizu skupaj, kar pomeni višjo vsebnost energije, v *anti* rotameru pa sta skupini narazen in se ne ovirata. Slednje pomeni, da ima *anti* rotamer nižjo energijo.



Modra krivulja predstavlja vsebnost energije med procesom pretvorbe *sin* rotamera v *anti* in obratno. Energija se večja do točke, ko sta oba dela molekule med sabo pravokotna in konjugacija aminske skupine s karbonilno ni več možna, nato pa se ustali na vrednosti za rotamer.



Na enak način lahko prikažemo tudi energetski profil kemijskih reakcij. Na y-osi prikažemo energijo, na x-osi pa reakcijsko koordinato (napredovanje reakcije).

ΔG° kcal/mol	K_{eq}	Reactant	Product	ΔG° (kJ/mol)
+5.46	0.0001	99.99	0.01	+22.84
+4.09	0.001	99.9	0.1	+17.11
+2.73	0.01	99	1	+11.42
+1.37	0.1	91	9	+5.73
+1.0	0.18	85	15	+4.18
+0.5	0.43	70	30	+2.09
0	1	50	50	0
-0.5	2.33	30	70	-2.09
-1.0	5.41	15	85	-4.18
-1.37	10	9	91	-5.73
-2.73	100	1	99	-11.42
-4.09	1,000	0.1	99.9	-17.11
-5.46	10,000	0.01	99.99	-22.84
-9.56	10 ⁷	Essentially complete		-40.00

Energetska razlika -11.4 kJ mol⁻¹ pomeni, da je v ravnotežju 99% produktov – v sintezni praksi to sprejmemo kot, da je reakcija potekla do konca.

Spomnimo se, da so energije vezi bistveno večje, npr. C–C okoli 350 kJ mol⁻¹ (85 kcal mol⁻¹).

Položaj ravnotežja je odvisen od razlike v prosti energiji, ΔG° . Sprememba v prosti energiji je sestavljena iz spremembe proste entalpije (ΔH°) in spremembe entropije (ΔS°):

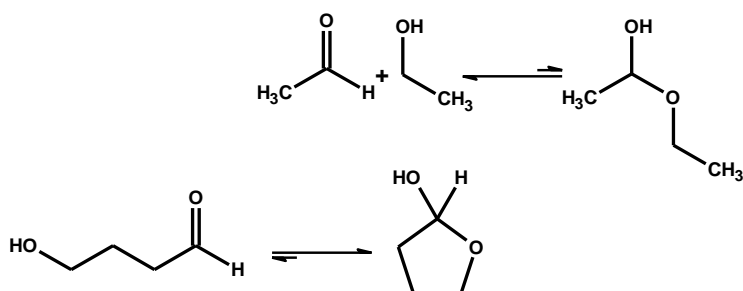
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Spremembo entalpije predstavlja razlika v energiji v reakciji razcepljenih in tvorjenih vezi. Sprememba entropija je razlika urejenosti (oziroma neurejenosti) produktov in reaktantov pri standardnih pogojih.

Sprememba standardne proste energije je odvisna od temperature ne samo zaradi neposredne vloge temperature v členu $T\Delta S^\circ$, ampak je potrebno upoštevati tudi temperaturno odvisnost ΔH° in ΔS° .

Zveza $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ opisuje temperaturno odvisnost konstante ravnotežja.

Sprememba entropije lahko v nekaterih primerih odločilno vpliva na položaj ravnotežja:



V obeh gornjih primerih je celokupno število ogljikovih atomov enako, energije vezi so približno enake, ravnotežji pa sta različni. V primeru intermolekularne reakcije je ravnotežje pomaknjeno na stran reaktantov, v primeru intramolekularne reakcije pa na stran produktov. **Odloča sprememba entropije.**

Kislost spojin je odvisna od stabilnosti po odcepu protona nastalega aniona. V seriji od očetne do trikloroocetne kisline kislost narašča s številom klorovih atomov. Dejstvo lahko enostavno razložimo z učinkovitejšo stabilizacijo karboksilatnega iona, če je v molekuli več klorovih atomov, ki imajo negativni induktivni efekt.

Kislina	pK_a	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° J K ⁻¹ mol ⁻¹	$-T\Delta S^\circ$ kJ mol ⁻¹	ΔG° kJ mol ⁻¹
CH ₃ COOH	4.76	-0.08	-91.6	27.3	27.2
CH ₂ ClCOOH	2.86	-4.6	-70.2	20.9	16.3
CHCl ₂ COOH	1.28	-0.7	-27	8.0	7.3
CCl ₃ COOH	0.52	1.2	-5.8	1.7	2.9



Prispevki k entalpiji reakcije so razcep O-H vezi in tvorba vezi med protonom in vodo (nastanek hidronijevega iona), tvorba vodikovih vezi med ionoma in vodo ter stabilizacija karboksilatnega iona zaradi efekta polja klorovih atomov. Iz tabele je razvidno, da bolj kot ti efekti (območje entalpijskega dela je okoli 6 kJ mol⁻¹), k razlikam v ravnotežnih konstantah doprinaša entropija (območje entropijskega prispevku TΔS je okoli 25 kJ mol⁻¹).

Pri disociaciji kisline nastane dva delca iz enega – entropija se poveča (ugodno). Pri reakciji se spremeni tudi struktura topila, saj nastanejo ioni, ki so solvatizirani. Če nastane species, ki je močno solvatizirana (majhen ion z lokaliziranim nabojem), je precej molekul topila v urejeni razporeditvi okoli iona (entalpijsko neugodno). Okoli večjega iona z delokaliziranim (ali razpršenim) nabojem je urejenost molekul topila manjša (ugodnejše). Z večanjem števila klorovih atomov se razpršenost naboja veča in s tem manjša urejenost molekul topila – sprememba entropije je manj negativna.

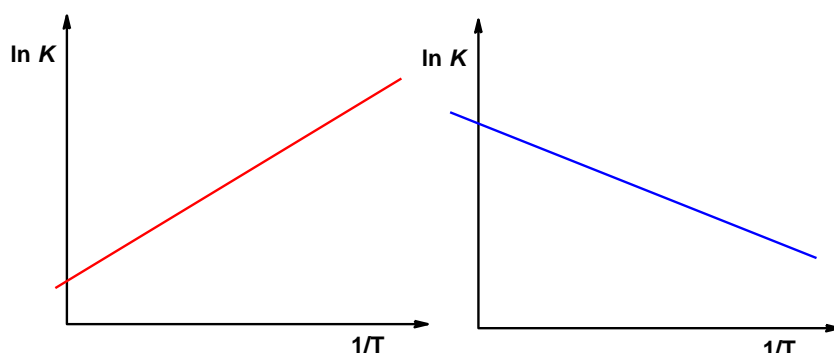
Ravnotežna konstanta je konstantna če se temperatura ne spremeni. Pri endotermni reakciji se s povečanjem temperature ravnotežna konstanta poveča, pri eksotermni pa zmanjša. Vplive temperature na ravnotežno konstanto najboljše ilustriramo s preureditvijo enačb:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ in } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Če izmerimo ravnotežne konstante pri različnih temperaturah in narišemo odvisnost $\ln K$ od $1/T$ dobimo premico z naklonom $-\Delta H^\circ/R$ in odsekom na ordinati $\Delta S^\circ/R$. Ker je T vedno pozitivna, je naklon pozitiven pri eksotermni ($\Delta H < 0$) in negativen pri endotermni ($\Delta H > 0$) reakciji:



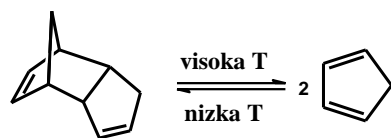
Pozitiven naklon $-\Delta H^\circ/R$ pomeni, da je sprememba entalpije negativna – eksotermna reakcija. Konstanta ravnotežja se s povišanjem temperature zmanjša.

Pri višji temperaturi je ravnotežje bolj na strani reaktantov.

Negativen naklon $-\Delta H^\circ/R$ pomeni, da je sprememba entalpije pozitivna – endotermna reakcija. Konstanta ravnotežja se s povišanjem temperature poveča.

Pri višji temperaturi je ravnotežje bolj na strani produktov.

Entropijski prispevek k prosti energiji postane pomemben pri visoki temperaturi ($-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$). Tako lahko razložimo obnašanje ciklopentadiena pri nizkih in visokih temperaturah. Entropija monomerne oblike je večja od entropije dimera. Pri nizki temperaturi je entropijski člen v gornji enačbi majhen in ravnotežje je na strani dimera (ΔH je pozitivna, ker gre za cepitev dveh π -vezi in tvorbo dveh σ -vezi). Če temperaturo povečamo, entropijski člen prevlada in ravnotežje se pomakne na stran monomera (ΔS je pozitivna, ker iz enega delca nastaneta dva):



Entalpijsko
ugodnejše
stanje

Entropijsko
ugodnejše
stanje

KISLINE IN BAZE

Kislina: spojine, ki imajo kisel okus (latinsko *acidus* – kisel)

Lavoisier (konec 18. stoletja): vsem kislim spojinam je skupen kisik (oksigen iz grščine *oksus* – kislina in *gennaio* – ustvarim). Trditev seveda ni točna.

Brønsted (1923):

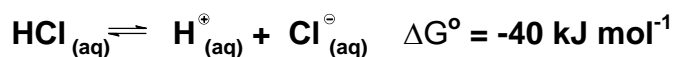
- Kisline so spojine, ki oddajajo protone
- Baze so spojine, ki protone sprejemajo

Lewis (1923):

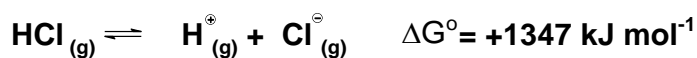
- Kisline so species, ki sprejmejo elektronski par (elektrofili)
- Baze so species, ki oddajo elektronski par (nukleofili)

Kislost

Pri 298 K je HCl v vodni raztopini zelo močna kislina – je močno disociirana:



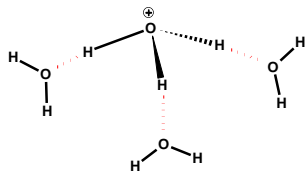
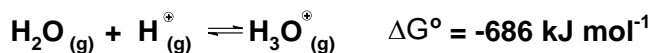
Pri isti temperaturi v parni fazi so razmere popolnoma drugačne:



Razlika v prosti energiji $+1347 \text{ kJ mol}^{-1}$ pomeni, da je ena molekula od 10^{240} molekul disociirana!

V vesolju je 10^{86} atomov!

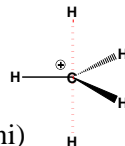
Celo v parni fazi je vezava prostega protona na molekulo vode zelo eksotermna:



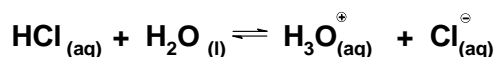
Hidronijev (oksonijev) ion je v vodni raztopini še dodatno solvatiziran in s tem dodatno stabiliziran (**energija vodikove vezi je 5–15 kcal mol⁻¹**).

Izoliran proton v parni fazi je tako reaktiven, da se adira celo na molekulo metana (kemijska ionizacija pri masni spektrometriji, CI MS).

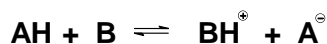
Nastali CH₅⁺ ion je zelo močna kislina. Dve vezi (črtkani) vsebujeta skupaj samo dva elektrona!



V vodni raztopini HCl odda proton vodi in nastane hidronijev ion. Oba, hidronijev in kloridni ion sta močno solvatizirana:



Reakcijo med kislino in bazo zapišemo:



AH – kislina

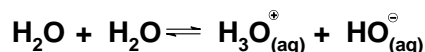
B – baza

A⁻ – konjugirana baza kisline AH

BH⁺ – konjugirana kislina baze B

Vsaka kislina ima konjugirano bazo in vsaka baza ima konjugirano kislino

Voda je amfoterna – obnaša se kot kislina in kot baza



$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad ***$$

in za čisto vodo velja:

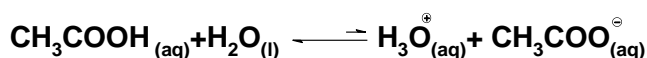
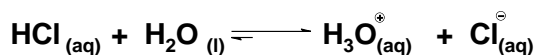
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{ozioroma } \text{pH} = 7$$

Ionski produkt vode pri 25 °C:

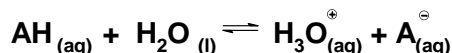
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad ***$$

*** **pH** = -log[a_{H⁺}] je natančna definicija. Aktivnost (a_{H⁺}) je enaka koncentraciji ([H⁺]) le v zelo razredčenih raztopinah!

Močne kisline so v vodni raztopini skoraj popolnoma disociirane, šibke pa ne:



Jakost kislin merimo z merjenjem ravnotežne konstante za reakcijo:



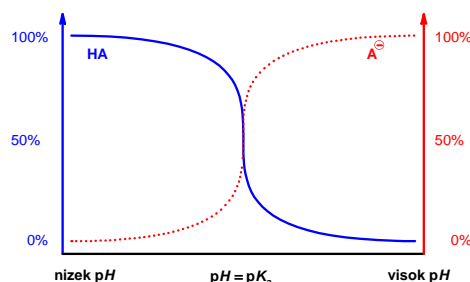
$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Konzervansi v živilski industriji:
 Ocetna kislina: E260
 Propanojska kislina: E280, soli E281, E282 in E283
 Benzojska kislina: E210, natrijeva sol E211

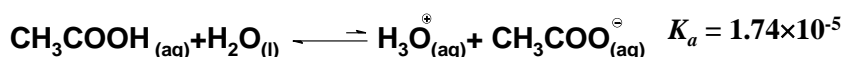
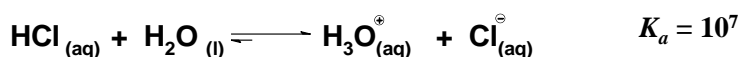
Pri razredčenih raztopinah kislin koncentracija vode ostane približno konstantna (55.56 mol dm⁻³) in zapišemo **disociacijsko konstanto kisline K_a**:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \text{in:} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

pK_a je pH, pri katerem je kislina polovično disociirana. Pri pH, večjih od pK_a je kislina v obliki A⁻, pri pH manjših od pK_a pa v obliki HA!



pK_a kisline je odvisen od stabilnosti konjugirane baze:



HCl ima pK_a -7, očetna kislina pa 4.76

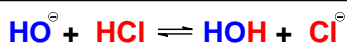
Kloridni ion je bistveno stabilnejši od acetatnega, zato je solna kislina močnejša od očetne.

Močna kislina tvori šibko konjugirano bazo in šibka kislina tvori močno konjugirano bazo. Primerjava gornjih dveh ravnotežij v smeri z desne na levo pokaže, da je kloridni ion prešibka baza, da bi ga hidronijev ion protoniral, acetatni ion pa je močnejša baza in ga hidronijev ion uspešno protonira.

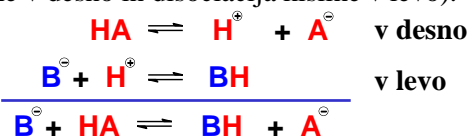
Več podatkov v March's Advanced Organic Chemistry, 5th Ed., 329-331.

pK _a vrednosti nekaterih spojin		
kislina	pK _a	konjugirana baza
HI	≈ -10	I ⁻
H ₂ SO ₄	≈ -9	HSO ₄ ⁻
HCl	≈ -6	Cl ⁻
HSO ₄ ⁻	2	SO ₄ ²⁻
CH ₃ COOH	4.8	CH ₃ COO ⁻
H ₂ S	7.0	HS ⁻
NH ₄ ⁺	9.2	NH ₃
C ₆ H ₅ OH	10	C ₆ H ₅ O ⁻
CH ₃ OH	15.5	CH ₃ O ⁻
acetone	20.0	CH ₃ COCH ₂ ⁻
acetylene	25	HC≡C ⁻
NH ₃	33	NH ₂ ⁻
C ₆ H ₆	≈ 43	C ₆ H ₅ ⁻
CH ₄	≈ 48	CH ₃ ⁻

Vrednosti pK_a uporabimo za oceno ravnotežne konstante pri prenosu protona – zelo pomembni reakciji:



Vsako ravnotežje lahko obravnavamo kot vsoto dveh ravnotežij (disociacija kisline v desno in disociacija kisline v levo):



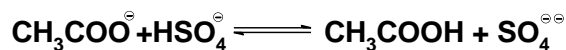
Zapišemo izraza za disociacijski konstanti kislin in konstanto ravnotežja:

$$K_a(\text{desno}) = K_{a(\text{HA})} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad K_a(\text{levo}) = 1/(K_{a(\text{BH})}) = \frac{[\text{BH}]}{[\text{B}^-][\text{H}^+]}$$

$$K_{eq} = K_{a(\text{HA})} \times (K_{a(\text{BH})})^{-1} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{BH}]}{[\text{B}^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}]}{[\text{B}^-][\text{HA}]}$$

Razlika vrednosti pK_a obeh kislin nam da logaritem K_{eq}:

$$\log(K_{eq}) = \log(K_{a(\text{HA})}) - \log(K_{a(\text{BH})}) \rightarrow \text{p}K_{eq} = \text{p}K_{a(\text{HA})} - \text{p}K_{a(\text{BH})}$$



$$K_{eq} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_{eq} = K_a(\text{HSO}_4^-) \times \frac{1}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-2}}{10^{-4.8}} = 10^{2.8}$$

$$\text{p}K_{eq} = \text{p}K_a(\text{HSO}_4^-) - \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 - 4.8 = -2.8$$

$$K_{eq} = 10^{2.8} = 630$$

Gornje ravnotežje je pomaknjeno v desno!

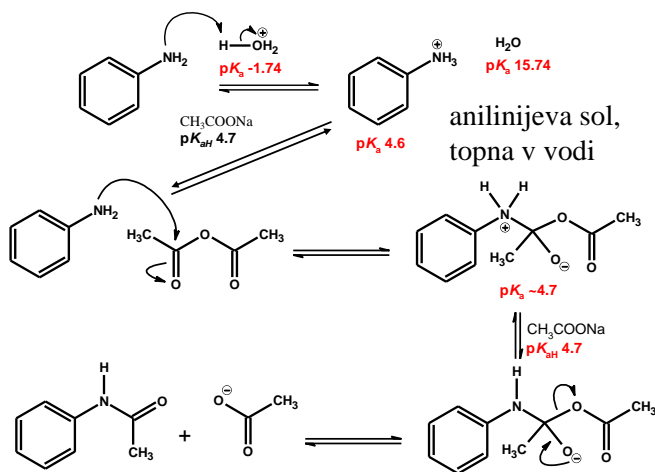
Če je ravnotežna konstanta za prenos protona večja od 10^{+8} privzamemo, da je prenos protona praktično ireverzibilen. Tak proces običajno poteče v zadnji stopnji reakcije in je gonilna sila procesa. Pri sobni temperaturi vsaka enota pK_a pomeni $1.37 \text{ kcal mol}^{-1}$ (5.73 kJ mol^{-1}) prispevka k ΔG° reakcije. Reakcije prenosa protona so običajno zelo hitre (difuzijsko kontrolirane), izjema je prenos protona med karboanionom in C–H vezjo).

Acetiliranje aromatskih aminov (Lumière–Barbier)

1. V vodi raztopimo 1 ekvivalent anilina in 1 ekvivalent HCl.
2. Segrejemo na $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in dodamo 1.2 ekvivalenta acetanhidrida in 1.2 ekvivalenta vodne raztopine natrijevega acetata.
3. Ohladimo na ledu in odfiltriramo izpadle kristale acetanilida.

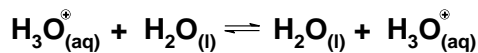
Razlaga?

Acetiliranje aromatskih aminov (Lumière–Barbier)



(acetanilid ni protoniran: pK_a konjugirane kisline je $-1.5!$)

pK_a hidronijevega iona

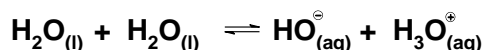


$$K_a = K_{eq} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}] = 55.56$$

$$pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log(55.56) = -1.74$$

Kislina s pK_a manjšim od -1.74 bodo vodo popolnoma protonirale

pK_a vode



$$K_a = K_{eq} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{K_w}{[\text{H}_2\text{O}]} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{55.56} = 1.80 \times 10^{-16}$$

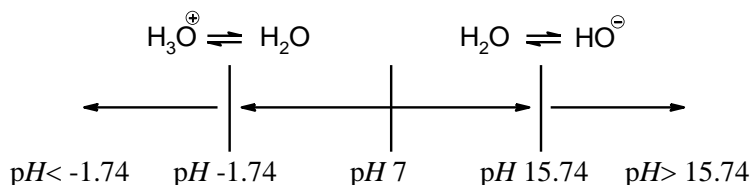
$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}) = -\log(1.80 \times 10^{-16}) = 15.74$$

Baze, katerih konjugirane kisline imajo pK_a večji od 15.74, bo voda popolnoma protonirala, sprostila se bo ekvivalentna množina hidroksidnih ionov.

Sklep

Najmočnejša baza v vodni raztopini je HO⁻

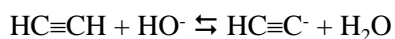
Najmočnejša kislina v vodni raztopini je H₃O⁺



Topilo omejuje izbor kislin oziroma baz, ki jih lahko uporabimo!

Primer:

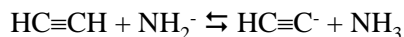
Deprotonacije acetilena (pK_a 25) ne moremo izvesti s hidroksidnim ionom v vodni raztopini (konjugirana kislina najmočnejše baze v vodni raztopini ima pK_a 15.7):



$$pK_{eq} = pK_a(\text{acetilen}) - pK_a(\text{voda}) = 25 - 15.7 = 9.3$$

Ravnotežje bo pomaknjeno močno na levo (K_{eq} 10^{-9.3})

V tekočem amoniaku z amidom:

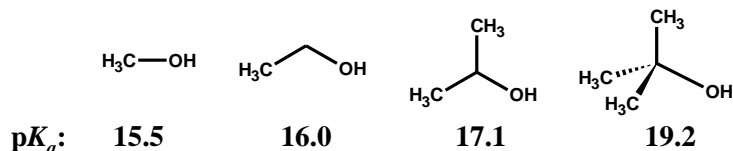
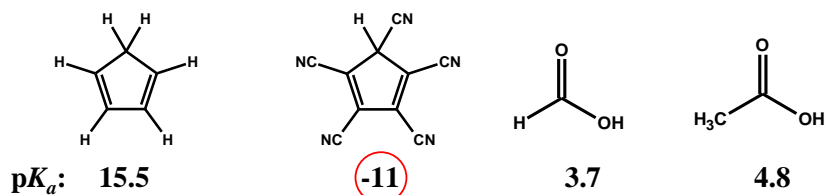


$$pK_{eq} = pK_a(\text{acetilen}) - pK_a(\text{amoniak}) = 25 - 33 = -8$$

Ravnotežje bo pomaknjeno močno na desno (K_{eq} 10⁸)

Vpliv strukture na pK_a

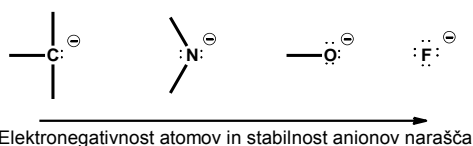
kislina:	RSO_2OH	$RCOOH$	$ArOH$	ROH
pribl. pK_a :	0	5	10	15



Vplivi na pK_a

Vsi vplivi, ki povečajo stabilnost aniona, ki nastane po odcepu protona, povečajo kislost:

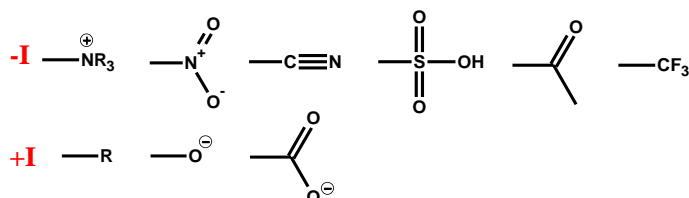
- Solvatacija, tvorba vodikovih vezi
- Elektronegativnost atoma, s katerega se odcepi proton:



- Hibridizacija atoma, ki nosi negativni naboj – s-značaj:

kislina	konjugirana baza	s-značaj	pK_a
$R-CH_3$	$R-CH_2^-$	25%	50
$R-CH=CH_2$	$R-CH=CH^-$	33%	44
$R-C\equiv CH$	$R-C\equiv C^-$	50%	25

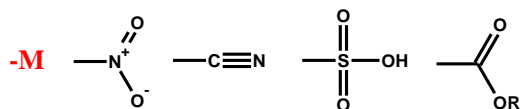
- Induktivni efekt:



X	pK_a
$t-Bu$	5.05
H	4.75
Cl	2.86
F	2.66
$(CH_3)_3N^+$	1.83

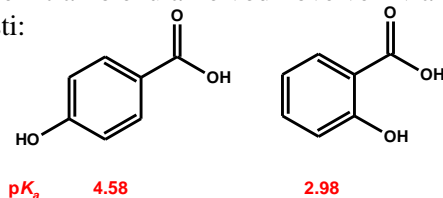
Induktivni efekt z razdaljo od reaktivnega centra slabi, vplivi na kislost so aditivni.

•Resonančni efekt:



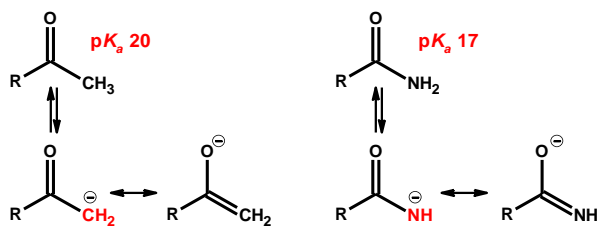
•Sterični vpliv: z večanjem skupin na atomu, ki nosi negativni naboj, se zmanjša solvatacija – kislost se zmanjša.

•Možnost tvorbe intramolekularne vodikove vezi v anionu vodi do večje kislosti:



Energija intra-
molekularne
vodikove vezi je
4–6 kcal mol⁻¹

Upoštevati moramo kombinacijo vseh vplivov. Primer kombinacije resonančnega efekta in elektronegativnosti:



•Kislost spojnin, ki ob odcepu protona pridobijo aromatski značaj je povečana:

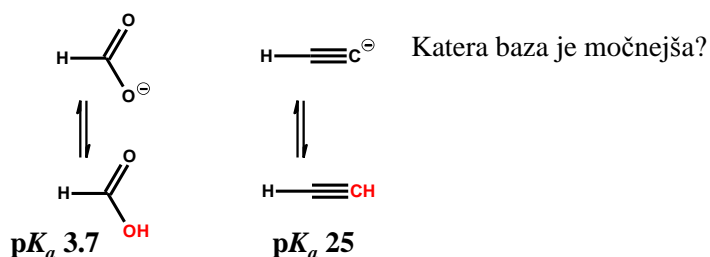
ciklopentadien	pK_a 15.5
cikloheptatrien	pK_a 36
pentacianociklopentadien	pK_a -11

Bazičnost

Jakost baze je povezana s kislostjo njene konjugirane kisline. Namesto, da obravnavamo kako močno neka baza privlači proton, lahko raziščemo, s kakšno lahkoto protonirana baza (njena konjugirana kislina) odda proton (kako kislina je).

•Šibka kislina (BH) težko odda proton – močna baza (B)

•Močna kislina (BH) lahko odda proton – šibka baza



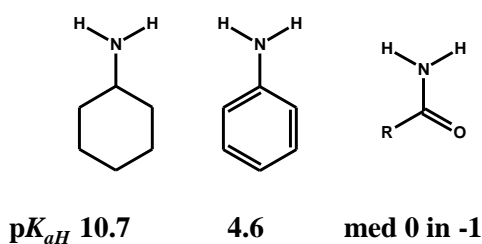
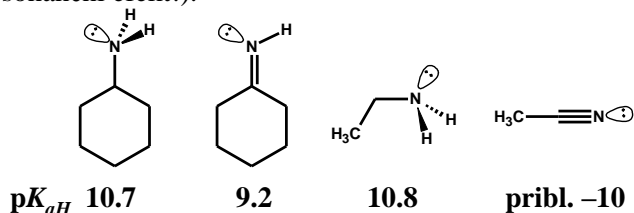
Amoniak je za deset velikostnih razredov močnejša baza od vode:

voda (hidronij) amoniak (amonij)
 pK_{aH} -1.74 9.24
 pK_{aH} pomeni pK_a konjugirane kisline!

R	$pK_{aH}(RNH_2)$	$pK_{aH}(R_2NH)$	$pK_{aH}(R_3N)$
Me	10.6	10.8	9.8
Et	10.7	11.0	10.8
<i>n</i> -Pr	10.7	11.0	10.3
<i>n</i> -Bu	10.7	11.3	9.9

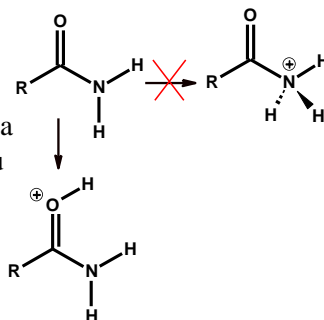
R	$pK_{aH}(RNH_2)$	$pK_{aH}(R_2NH)$	$pK_{aH}(R_3N)$
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	10.7	11.0	10.3
CH ₂ =CH-CH ₂ -	9.5	9.3	8.3
CH≡C-CH ₂ -	8.2	6.1	3.1

Vpliv s-značaja vezi v substituentih: večji, ko je s-značaj, manj bazični so amini (v gornjih primerih gre za induktivni, ne resonančni efekt!).

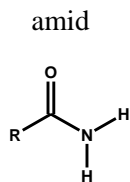


Možnost delokalizacije prostega elektronskega para z dušika vodi do zmanjšane bazičnosti.

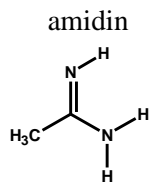
Amidi so šibke baze, protonacija poteče na kisiku in ne na dušiku



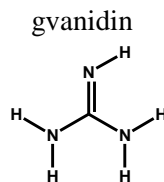
Možnost resonančne stabilizacije protonirane baze ima za posledico večjo bazičnost spojine:



pK_{aH} : -1 – 0

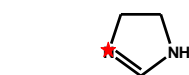


12.4



13.6

(Za primerjavo: pK_{aH} hidroksidnega iona je 15.7!)



pK_{aH} : 11



7.1



5.2



-4

REAKCIJSKA HITROST

Pri študiju mehanizma kemijske reakcije običajno merimo koncentracije reagentov v času. Iz časovne odvisnosti koncentracije reagentov ($d[X]/dt$) lahko dobimo informacijo o mehanizmu. Zveza ni enoznačna, zato moramo biti pri interpretaciji rezultatov zelo previdni. Za obravnavo reakcijskih hitrosti za neko splošno reakcijo:

$A \rightarrow$ produkti

matematično zapišemo hitrost izginjanja spojine A v času:

reakcijska hitrost = $-d[A]/dt$

Negativni predznak je v izrazu potreben, da ima ob zmanjševanju koncentracije spojine A v času reakcijska hitrost pozitivno vrednost.

Mnogokrat je enostavneje meriti koncentracijo enega od produktov, npr. B in zato enačbo zapišemo (A izginja enako hitro kot B nastaja):

reakcijska hitrost = $d[B]/dt$

(tu je predznak pozitiven – koncentracija B narašča v času!)

Splošna enačba za reakcijsko hitrost.

Koncentracija izhodne spojine A je na začetku reakcije največja in nato se med reakcijo zmanjšuje. Splošno lahko takšne razmere popišemo z:

reakcijska hitrost = $-d[A]/dt \propto [A]^n$

EkspONENT n imenujemo red reakcije. Vrednost n je največkrat 0, 1, 2, lahko pa je tudi neceloštevilčna, npr. 1.5...

Enačbo za splošno reakcijo $A \rightarrow$ produkti običajno zapišemo tako, da vstavimo sorazmernostni faktor k , konstanto reakcijske hitrosti:

reakcijska hitrost = $-d[A]/dt = k [A]^n$

pri čemer je $[A]$ koncentracija spojine A v času t , k je konstanta reakcijske hitrosti in n je red reakcije. Pomembno! Hitrost reakcije je odvisna od koncentracije reaktantov, konstanta reakcijske hitrosti pa je od koncentracije neodvisna! Pri neki dani koncentraciji večja k pomeni hitrejšo in manjša k počasnejšo reakcijo.

Iz eksperimentalnih podatkov na različne načine izluščimo podatek o redu reakcije:

1. Z grafično metodo.

- Če je odvisnost [A] od t linearna, gre za reakcijo ničelnega reda glede na A.
- Če je odvisnost [A] od t nelinearna, gre za reakcijo prvega, drugega ali kakšnega drugačnega reda. Odvisnost hitrosti (d[A]/dt) od [A] je linearna, če gre za prvi red reakcije glede na A. Odvisnost hitrosti (d[A]/dt) od [A]² je linearna, če gre za drugi red glede na A. V kolikor primer ne ustreza gornjim trem možnostim, gre za reakcijo drugačnega od ničelnega, prvega ali drugega reda.

Podatke o hitrosti dobimo iz diagrama odvisnosti [A] od t tako, da pri različnih časih na krivuljo narišemo tangento in ji določimo naklon (d[A]/dt). Metoda je lahko precej nenatančna! Pomagamo si lahko tudi z računalnikom.

Pri razpadu dibenzoilperoksida pri 380 K na osnovi zmanjševanja intenzitete traku v IR spektru pri 1787 cm⁻¹ določimo naslednje spreminjanje koncentracije reagenta (stolpec 1 – čas [min]; stolpec 3 [dibenzoilperoksid]×10²):

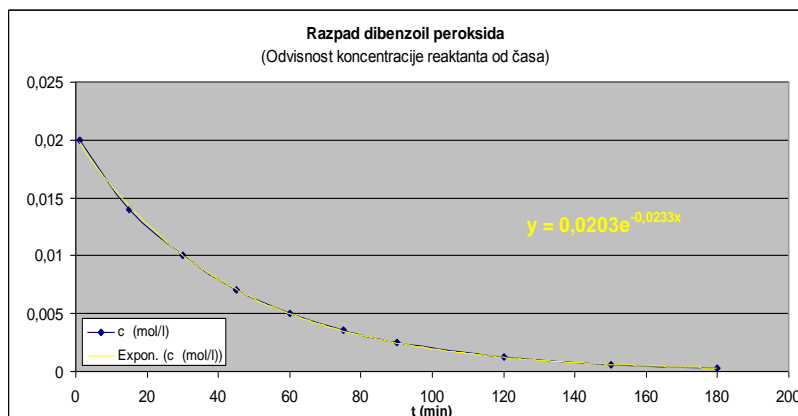
t (min)	Delta t	c (mol/l)	log10 (c)	t+delta	FC(t)	FC(t+delta)	dc/dt
1	1,00E-05	0,02	-1,698970004	1	-0,01983	-1,98E-02	4,62E-04
15	1,00E-05	0,014	-1,853871964	15	-0,01431	-1,43E-02	3,33E-04
30	1,00E-05	0,01	-2	30	-0,01009	-1,01E-02	2,35E-04
45	1,00E-05	0,007	-2,15490196	45	-0,00711	-7,11E-03	1,66E-04
60	1,00E-05	0,005	-2,301029996	60	-0,00502	-5,02E-03	1,17E-04
75	1,00E-05	0,0036	-2,443697499	75	-0,00354	-3,54E-03	8,24E-05
90	1,00E-05	0,0025	-2,602059991	90	-0,00249	-2,49E-03	5,81E-05
120	1,00E-05	0,0013	-2,886056648	120	-0,00124	-1,24E-03	2,89E-05
150	1,00E-05	0,0006	-3,22184875	150	-0,00062	-6,16E-04	1,44E-05
180	1,00E-05	0,0003	-3,522878745	180	-0,00031	-3,06E-04	7,14E-06

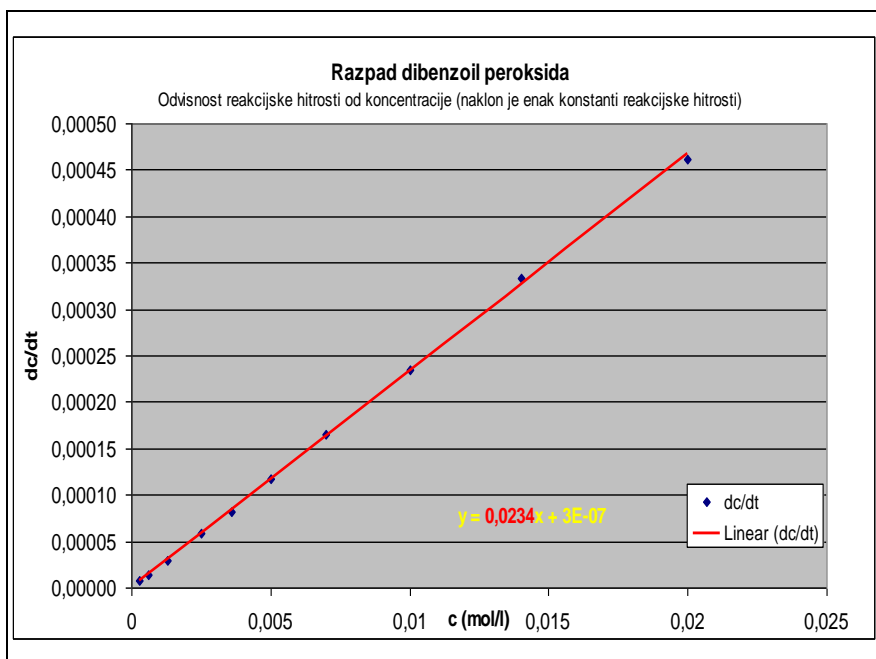
Iz diagrama odvisnost [A] od t, ki kaže eksponentno odvisnost, s pomočjo programa (Excel) izluščimo enačbo krivulje (FC(t)):

$y = 0,0203 \times e^{-0,0233x}$ in za vsako izmerjeno točko krivulje izračunamo vrednost funkcije v točki, ki je zelo blizu (t+10⁻⁵t).

Iz vrednosti krivulje pri t in t+10⁻⁵t izračunamo naklon krivulje, ki pomeni reakcijsko hitrost: d[A]/dt.

Odvisnost hitrosti reakcije -(d[A]/dt) od [A] je linearna. Naklon premice -d[A]/dt= k [A] je enak konstanti reakcijske hitrosti k!





2. Integrirane oblike enačb za reakcijsko hitrost.

1. Reakcija ničelnega reda.

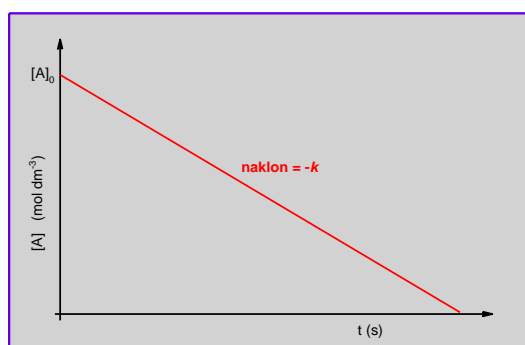
– $d[A]/dt = k$ preuredimo v $-d[A] = k \times dt$ in integriramo od $t=0$ do t ter dobimo:

$$-([A]_0 - [A]) = -kt \text{ oziroma}$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Dobimo enačbo premice z odsekom na ordinati $[A]_0$ in naklonom $-k$.

Če torej v diagram nanesemo odvisnost $[A]$ od časa t , v primeru reakcije ničelnega reda glede na A dobimo premico z naklonom $-k$.

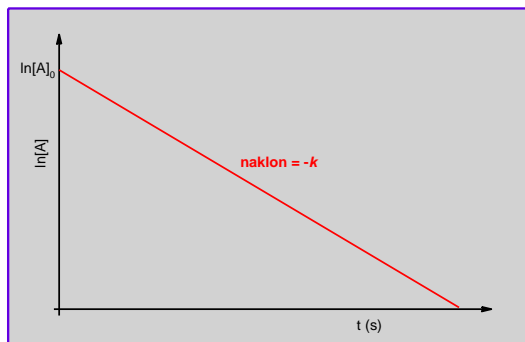


2. Reakcija prvega reda.

– $d[A]/dt = k[A]$ preuredimo v $-d[A]/[A] = k \times dt$ in integriramo od $t=0$ do t ter dobimo:

$$-(\ln[A]_0 - \ln[A]) = -kt \text{ oziroma}$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

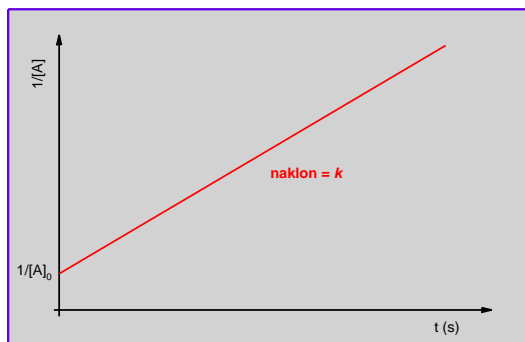


3. Reakcija drugega reda.

– $d[A]/dt = k[A]^2$ preuredimo v $-d[A]/[A]^2 = k \times dt$ in integriramo od $t=0$ do t ter dobimo:

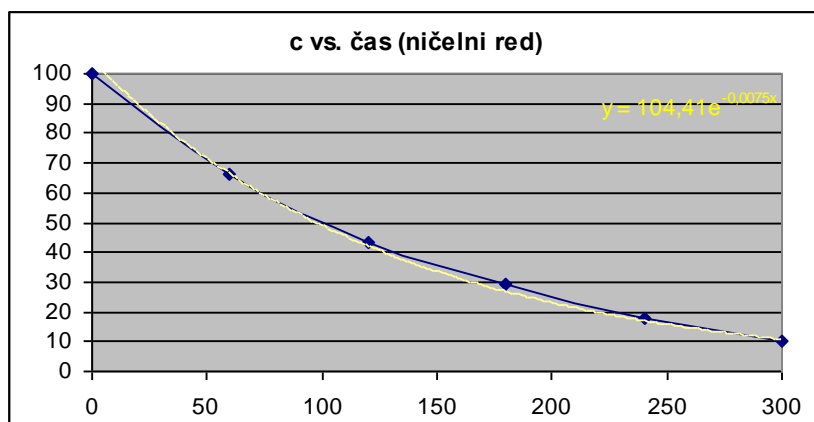
$$-(1/[A]_0 - 1/[A]) = kt \text{ oziroma}$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

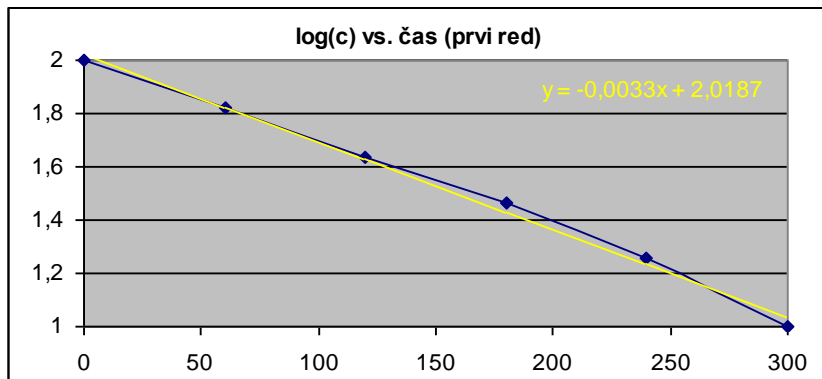


Primer: Ugotoviti je potrebno katerega reda je reakcija glede na spojino X, če zanjo veljajo naslednje meritve odvisnosti koncentracije X v odvisnosti od časa:

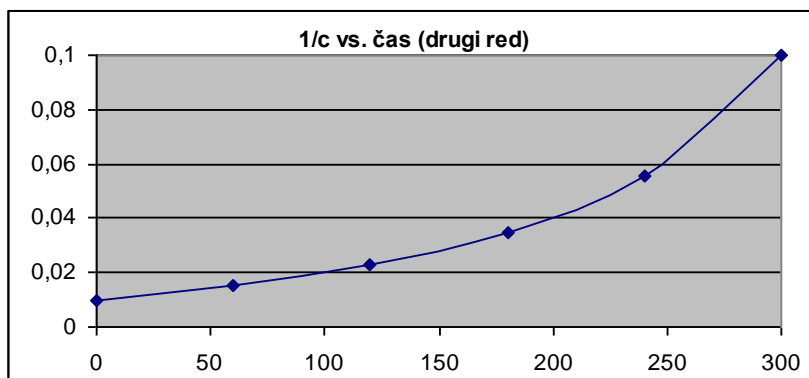
t(s)	0	60	120	180	240	300
[X] (M)	1.0	0.66	0.43	0.29	0.18	0.10



Ker odvisnost [X] od t ni linearna, reakcija ni ničelnega reda glede na X.



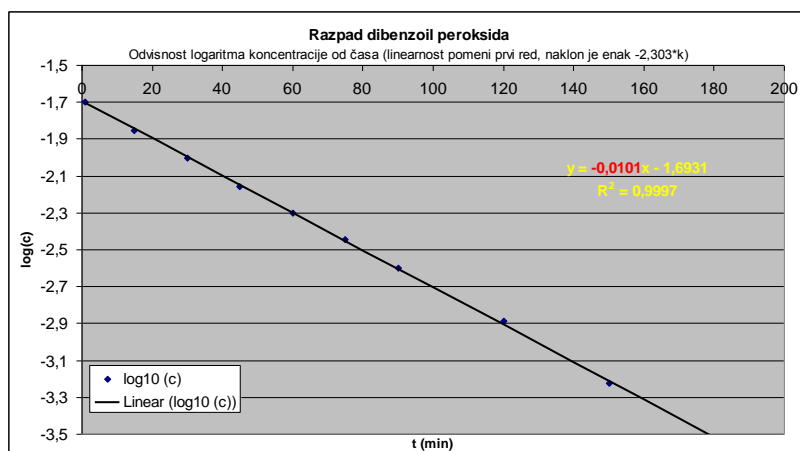
Odvisnost logaritma koncentracije X od t je praktično linearna kar kaže na prvi red reakcije glede na X.



Odvisnost $1/[X]$ od t ni linearna kar pomeni, da reakcija ni drugega reda glede na X.

Zaključek: Reakcija je prvega reda glede na X.

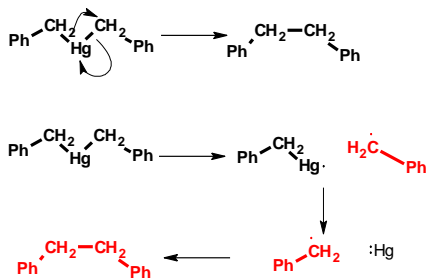
Takšno sklepanje je možno, če je red reakcije glede na spojino X celoštevilčen (ničelni, prvi ali drugi).



Za razpad dibenzoilperoksida lahko na osnovi diagrama $\log(c)$ v odvisnosti od t, ki kaže na linearno zvezo, sklepamo, da gre za reakcijo prvega reda s konstanto reakcijske hitrosti $0.0101 \times 2.303 \text{ min}^{-1}$ ($0,02326 \text{ min}^{-1}$) oziroma $0,000387 \text{ s}^{-1}$.

Sklepanje o mehanizmu na osnovi določenega reda reakcije.

Elementarne reakcije so v vsakem primeru prvega ali drugega reda, obratno pa ne drži vedno. Tako reakcija prvega ali drugega reda ni nujno elementarna oziroma reakcija prvega reda ni nujno monomolekularna ali reakcija drugega reda ni nujno bimolekularna.

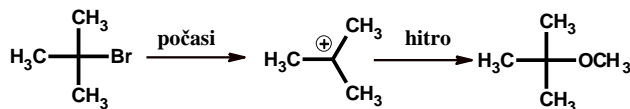


Razpad dibenzilživega stebla vodi do 1,2-difeniletana in živega srebra. Potek reakcije lahko zapišemo kot enostopenjski – elementarni ali pa kot dvostopenjski. Reakcija je prvega reda.

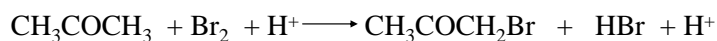
Na osnovi dodatnih poskusov za to reakcijo velja, da poteče po dvostopenjskem mehanizmu. Kako torej razložimo, da je reakcija prvega reda?

Razlaga: Prva stopnja v dvostopenjskem mehanizmu je počasna, druga pa hitra. Hitrost celotne reakcije in s tem tudi hitrost nastanka produkta, je odvisna samo od hitrosti **najpočasnejše** oziroma **hitrost določujoče stopnje**.

Tudi S_N1 reakcije so prvega reda glede na substrat in ničelnega reda glede na nukleofil, ker v prvi, najpočasnejši stopnji, pride do tvorbe karbokationa, ki nato hitro reagira z nukleofilom.



Reakcije, ki so ničelnega reda glede na enega od reaktantov ne morejo biti elementarne!

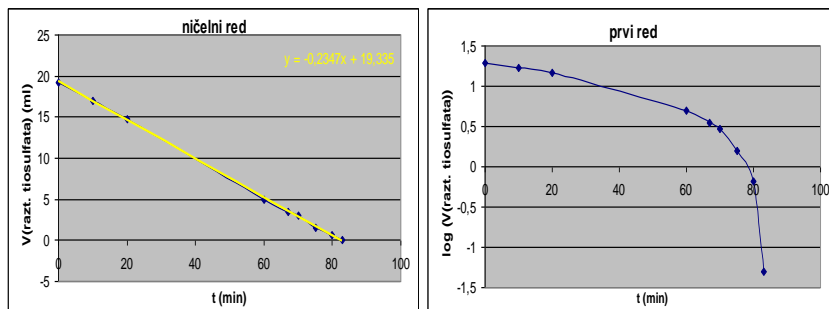


Bromiranje acetona v vodi poteče v prisotnosti kisline po gornji sumarni enačbi. V intervalih iz reakcijske zmesi vzamemo alikvot, mu dodamo prebitek raztopine kalijevega jodida in titriramo sproščeni jod z 0.25 M raztopino natrijevega tiosulfata (Na₂S₂O₃). Rezultat:

t (min)	0	10	20	60	67	70	75	80	83
V (ml)	19.25	17.05	14.8	5.0	3.5	3.0	1.6	0.65	0.05

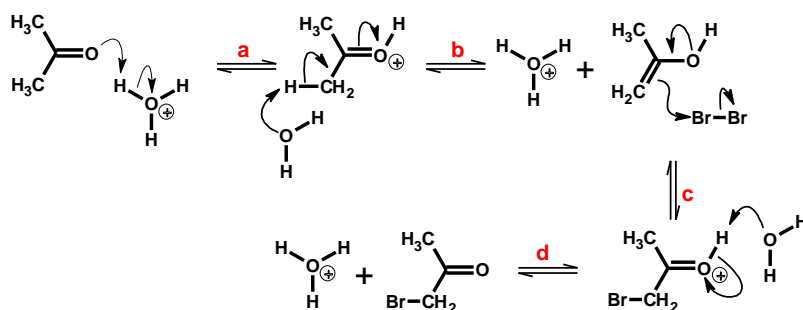
Kaj lahko povemo o mehanizmu te reakcije?

Z izvedeno meritvijo smo zasledovali spreminjanje koncentracije broma v času. Ugotovimo lahko red reakcije glede na brom in seveda določimo konstanto reakcijske hitrosti.



Namesto koncentracije broma smo v diagramu prikazali kar volumen porabljene raztopine tiosulfata.

Linearnost zveze V proti t (koncentracija proti t) in nelinearnost zveze $\log_{10}(V)$ proti t kažeta, da je reakcija ničelnega reda glede na brom. To ne pomeni, da brom ne sodeluje pri reakciji (to bi bila neprimerna trditev) ampak, da ne sodeluje v stopnji, ki določa hitrost. Torej moramo razmisliti o stopnjskem mehanizmu, ne elementarnem in o najpočasnejši stopnji brez sodelovanja broma.



Pri reakciji sodeluje kislina, ki katalizira keto-enol tautomerno pretvorbo. Enol reagira z bromom, sumarno dobimo HBr, kislina (H_3O^+) se po koncu pretvorbe regenerira. Predlagan mehanizem ustreza kinetskim podatkom (ničelni red glede na brom) le, če je stopnja c bistveno hitrejša od stopnje b.

Gornji predlagani mehanizem je potrebno preveriti še z drugimi poskusi!

Kakšen pa je celokupen red reakcije bromiranja acetona?

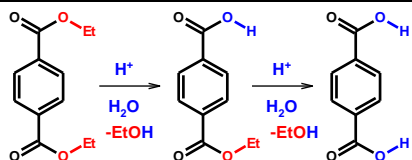
S poskusi, pri katerih sta aceton in kislina v prebitku, spreminjamo pa njuni koncentraciji ob konstantni koncentraciji broma, dobimo naslednje podatke:

[aceton] (M)	1.60	1.60	0.80	0.80
[H^+] (M)	0.40	0.20	0.40	0.20
[Br_2] (M)	0.0041	0.0041	0.0041	0.0041
rel. hitrost	1	0.5	0.5	0.25

Če razpolovimo koncentraciji acetona ali kisline, se reakcijska hitrost razpolovi. Če razpolovimo obe koncentraciji (acetona in kisline) hkrati, se reakcijska hitrost zmanjša na četrtno začetne vrednosti.

Sklep: Reakcija je prvega reda glede na aceton in kislino.

Za celokupno reakcijo velja: **reakc. hitr. = k [aceton][H^+], 2. reda**



Reakcijsko hitrost lahko merimo tako, da zasledujemo spreminjanje koncentracije reaktantov ali produktov. Pri elementarnih reakcijah dobimo vedno enak rezultat: hitrost izginevanja reaktanta je enaka hitrosti nastajanja produkta. Pri stopenjskih reakcijah pa sta hitrosti enaki le, če je hitrost nastanka intermedijata bistveno manjša od hitrosti reakcije intermedijata v naslednji stopnji.

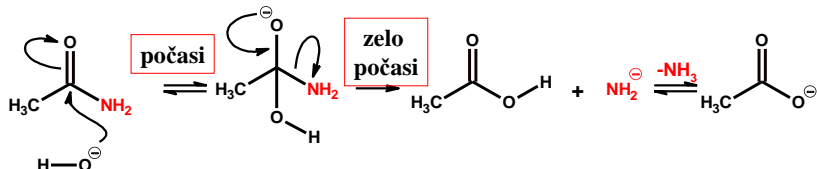
V primeru kislinsko katalizirane hidrolize estra tereftalne kisline je v začetku hitrost izginevanja izhodne spojine večja od hitrosti nastajanja končnega produkta. To je posledica dejstva, da je hitrost hidrolize esterske skupine v izhodni spojini približno enaka hitrosti hidrolize druge esterske skupine v intermedijatu. Hitrost pretvorbe intermedijata je tudi odvisna od njegove koncentracije zato bo v začetku majhna.

Reakcije, pri katerih je hitrost nastajanja produktov v začetku reakcije manjša od hitrosti izginevanja reaktantov, ne morejo biti elementarne!

Reakcije višjega reda od drugega.

Te reakcije ne morejo biti elementarne, torej so nujno stopenjske. Pri reakcijah tretjega reda običajno dva reaktanta reagirata v hitri stopnji in tvori se intermedij, ki v hitrost določujoči stopnji reagira naprej do produkta.

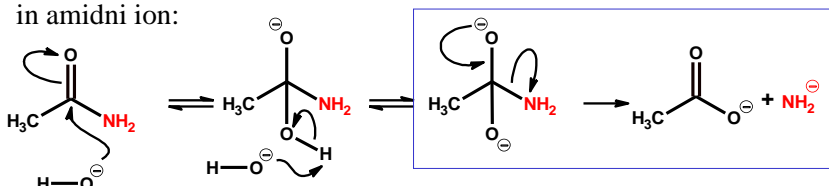
Bazno katalizirana hidroliza amidov:



Eksperimentalni podatki kažejo, da je reakcija tretjega reda, prvega glede na amid in drugega glede na hidroksidni ion. Gornji mehanizem tem dejstvom ne ustreza!

Amidi so manj reaktivni od kloridov, anhidridov in estrov. Elektronski par z dušika je učinkovito delokaliziran proti karbonilnemu kisiku kar ima za posledico počasnejšo prvo stopnjo. Druga stopnja, izstop amidnega iona je zelo počasna, saj je amidni ion šibka izstopajoča skupina (pK_{aH} amidnega iona je okoli 35 - amoniak).

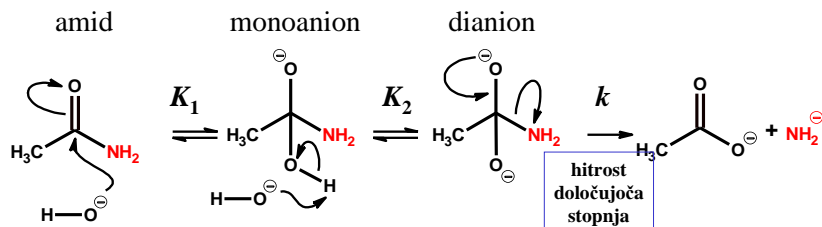
Če je zato tetraedrični adukt hidroksidnega iona na amidno karbonilno skupino dokaj dolgoživ intermedij, lahko na pomoč priskoči nov ekvivalent baze in nastane reaktivnejši dianion, ki nato v stopnji, ki določa hitrost reakcije razpade na karboksilatni in amidni ion:



Do vključno najpočasnejše stopnje v tej reakciji sodeluje molekula amida in dva hidroksidna iona. Zato je hitrost celotne reakcije odvisna od koncentracije amida in kvadrata koncentracije hidroksidnega iona in je reakcija tretjega reda:

$$\text{hitrost} = k[\text{MeCONH}_2][\text{HO}^-]^2$$

Kljub celokupnemu tretjemu redu je reakcija sestavljena iz bimolekularnih in monomolekularnih elementarnih reakcij.



Hitrost reakcije je enak hitrosti najpočasnejše – hitrost določujoče stopnje, to je v tem primeru razpad dianiona, ki je očitno **monomolekularen**:

$$\text{hitrost} = k[\text{dianion}]$$

Koncentracije dianiona ne poznamo, vemo pa, da je v ravnotežju z monoanionom:

$$K_2 = \frac{[\text{dianion}]}{[\text{monoanion}][\text{HO}^-]}$$

$$\text{in } [\text{dianion}] = K_2[\text{monoanion}][\text{HO}^-]$$

Koncentracije monoaniona prav tako ne poznamo, je pa v ravnotežju z amidom:

$$K_1 = \frac{[\text{monoanion}]}{[\text{amid}][\text{HO}^-]}$$

$$\text{in } [\text{monoanion}] = K_1[\text{amid}][\text{HO}^-]$$

Ko vstavimo izraza za koncentracijo monoaniona in dianiona v enačbo za hitrost reakcije dobimo:

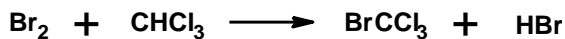
$$\text{hitrost} = kK_1K_2[\text{amid}][\text{HO}^-]^2$$

Pri napovedovanju mehanizma na osnovi kinetskih podatkov moramo biti zelo previdni!

Reakcije neceloštevilčnega reda.

Takšne reakcije ne morejo biti elementarne. Red je običajno za 1/2 ali 3/2 večjo od celoštevilčnega (1.5; 1.75; 2.5; 2.75...) in največkrat pomeni, da imamo opravka z radikalsko verižno reakcijo.

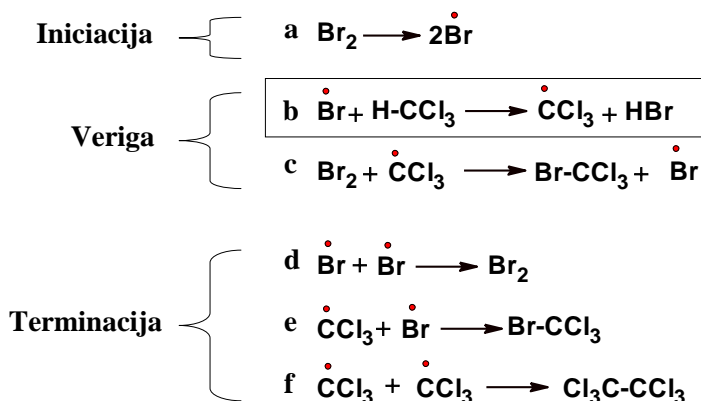
Primer: radikalsko bromiranje kloroforma.



Eksperimentalno reakcija ustreza naslednjemu izrazu za hitrost reakcije:

$$-d[\text{Br}_2]/dt = k_{izm}[\text{CHCl}_3][\text{Br}_2]^{0.5}$$

Mehanizem verižne reakcije:



Reakcija se sproži tako, da poteče termoliza ali fotoliza najšibkejše vezi v reakcijski zmesi – vez Br-Br. Termoliza vezi v molekuli broma poteče zadovoljivo hitro pri temperaturah nad 150° C. To reakcijo imenujemo **iniciacija**. Radikali nastanejo v zelo nizkih koncentracijah, zato je verjetnost, da bo prišlo do rekombinacije v molekulo broma bistveno manjša od verjetnosti, da bo bromov atom reagiral z molekulo kloroforma (ali broma!!). Nastane HBr in triklorometilni radikal. Ta lahko reagira z molekulo broma ali z molekulo kloroforma. V produktivni reakciji nastane bromotriklorometan in regenerira se bromov atom. Ti dve reakciji imenujemo **veriga**. Ne smemo pa zanemariti sicer statistično malo verjetne a vseeno možne, zelo hitre bimolekularne reakcije - **terminacija**. Pri teh reakcijah pride do rekombinacije radikalov, dobimo različne produkte in veriga s tem ustavi.

Pri bromiranju kloroforma je reakcija bromovega atoma s kloroformom (b) precej počasnejša od naslednje reakcije verige (c).

To pomeni, da se hitro po tem, ko bromov atom zreagira z molekulo kloroforma (b), bromov atom v reakciji c regenerira in da večino prostih radikalov v reakcijski zmesi v vsakem trenutku predstavljajo bromovi atomi. V vsakem trenutku je koncentracija radikalov nizka (10^{-8} M) in se tekom reakcije zelo malo spreminja – **približek stacionarnega stanja** (steady state approximation). Za tak primer zapišemo hitrost spreminjanja koncentracije bromovih atomov:

$$-d[\text{Br}^\bullet]/dt = 2k_a[\text{Br}_2] - 2k_d[\text{Br}^\bullet]^2 \approx 0$$

Iz tega dobimo:

$$2k_a[\text{Br}_2] = 2k_d[\text{Br}^\bullet]^2 \text{ in}$$

$$[\text{Br}^\bullet] = (k_a/k_d)^{0.5} [\text{Br}_2]^{0.5}$$

Ker je koncentracija bromovih atomov bistveno večja od koncentracij ostalih radikalov, terminacijski reakciji e in f lahko zanemarimo.

Hitrost reakcije bo odvisna od **najpočasnejše stopnje**, reakcije **b**:

$$d[\text{BrCCl}_3]/dt = -d[\text{CHCl}_3]/dt = k_b[\text{CHCl}_3][\text{Br}^\bullet]$$

In za $[\text{Br}^\bullet]$ vstavimo prej dobljeni izraz:

$$d[\text{BrCCl}_3]/dt = k_b(k_d/k_t)^{0.5}[\text{CHCl}_3][\text{Br}_2]^{0.5}$$

Reakcija je prvega reda glede na kloroform in polovičnega reda glede na brom, skupno je red 1.5.

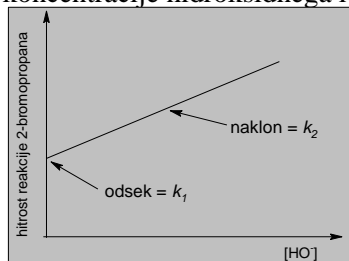
Reakcije z mešanim redom.

Pogosto k izginevanju reaktanta prispevata dva ali več različnih procesov, ki lahko kažejo različno odvisnost od koncentracije reaktantov. Tako 2-bromopropan reagira z natrijevim hidroksidom v mešanici vode in etanola po S_N1 in S_N2 mehanizmu, obe reakciji prispevata k izgubi izhodne spojine. Reakcijska hitrost S_N1 reakcije je odvisna samo od koncentracije 2-bromopropana medtem ko je

hitrost S_N2 reakcije odvisna tudi od koncentracije hidroksidnega iona. Izraz za hitrost porabljanja 2-bromopropana vsebuje dva člena, za S_N1 in S_N2 reakcijo:

$$-d[\text{Me}_2\text{CHBr}]/dt = k_{SN1}[\text{Me}_2\text{CHBr}] + k_{SN2}[\text{Me}_2\text{CHBr}][\text{HO}^-]$$

Takšen primer je zelo težko razlikovati od primera reakcije z neceloštevilčnim redom. Izvesti moramo meritve **začetne reakcijske hitrosti** pri več koncentracijah hidroksidnega iona in podatke vnesti v diagram odvisnosti začetne hitrosti reakcije 2-bromopropana od koncentracije hidroksidnega iona:



Iz naklona premice dobimo k_{SN2} in iz odseka na ordinati k_{SN1}

Vse reakcije ne kažejo enostavne odvisnosti reda reakcije. To se zgodi, če je reakcija reverzibilna. V takšnem primeru z večanjem koncentracije produkta reakcija v nasprotno smer (produkt v izhodno spojino) postane izrazita in s tem se hitrost izginevanja izhodne spojine zmanjša. V izrazu za hitrost reakcije moramo upoštevati tudi koncentracijo produkta. Najenostavnejša rešitev tega problema je, da kinetske študije omejimo na kratek čas po začetku reakcije (prvih nekaj % pretvorbe izhodne spojine) in izmerimo tako imenovano **začetno reakcijsko hitrost**.

Vpliv temperature na reakcijsko hitrost.

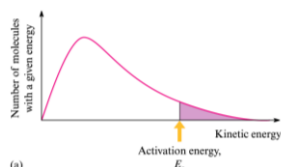
Večina reakcij pri povišani temperaturi poteka hitreje in velja **Arrheniusova enačba**:

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

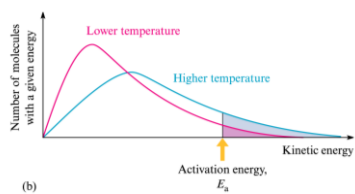
pri čemer je k konstanta reakcijske hitrosti, A predeksponencialni faktor, E_a aktivacijska energija, R splošna plinska konstanta in T temperatura v Kelvinih (K).

Arrheniusovo zvezo lahko najuspešneje uporabimo za radikalske in molekularne reakcije. Pri ionskih reakcijah je vpliv topila zelo velik in Arrheniusova zveza pravilno ne popiše razmer.

Za uspešen potek kemijske reakcije morajo imeti reagirajoče molekule dovolj energije - **aktivacijsko energijo**. Molekule v vzorcu so v stanju nenehnega gibanja in imajo s tem kinetično energijo. Vse molekule v vzorcu se pri neki temperaturi ne gibljejo enako hitro in s tem nimajo vse enake vsebnosti energije. Porazdelitev molekul po kinetični energiji podaja **Boltzmanova porazdelitev**:



Samo delež molekul z večjo energijo od aktivacijske energije lahko reagira v kemijski reakciji. Delež molekul z dovolj visoko energijo je odvisen od temperature:



Ker gre za isti vzorec, ostane število molekul enako (enaka površina pod krivuljo), maksimum se pomakne proti višji energiji in če upoštevamo poenostavitev, da je aktivacijska energija neodvisna od temperature, se delež molekul, ki lahko reagirajo, poveča – poveča se verjetnost uspešnega trka in s tem hitrost reakcije. Mnogokrat velja, da se s povečanjem temperature za 10 K reakcijska hitrost podvoji.

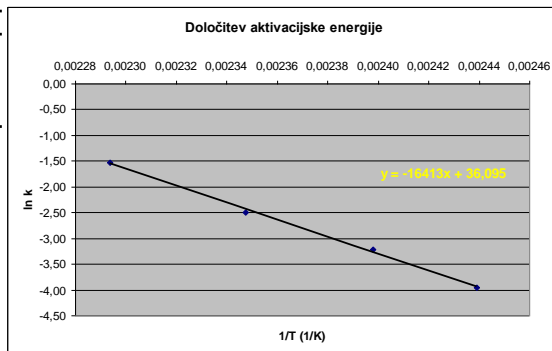
Uspešen potek kemijske reakcije pa ni odvisen samo od energije, ki jo ima molekula. Za uspešen potek, še posebej pri bimolekularnih reakcijah, mora priti do **trka** dveh molekul z dovolj veliko energijo v **točno zahtevani relativni orientaciji**. Obe zahtevi vsebuje predeksponencialni A faktor v Arrheniusovi enačbi. Je produkt pogostosti trkov molekul in verjetnostnega faktorja, ko podaja verjetnost, da sta molekuli v trenutku trka v točno zahtevani prostorski orientaciji ena proti drugi. Teorija prehodnega stanja povezuje A faktor s spremembo aktivacijske entropije (ΔS^\ddagger): bolj ko se pri reakciji zmanjša entropija (urejenost se poveča), manjši je faktor A in s tem je manjša konstanta reakcijske hitrosti in obratno.

Govorimo o tesnem (**tight**) in rahlem (**loose**) prehodnem stanju.

Še enkrat, Arrheniusovo enačbo lahko uspešno uporabimo za radikalske in molekularne reakcije, pri polarnih reakcijah pa zaradi interakcij s topilom ne!

Za termičen razpad **organskega peroksida** so bile določene konstante reakcijske hitrosti pri štirih temperaturah. Iz diagrama $\ln k$ vs. $1/T$ dobimo naklon premice -16413 K in odsek na ordinati 36.095 iz česar izračunamo aktivacijsko energijo E_a in $\log A$.

T (K)	k (1/s)	1/T (1/K)	ln k
410	0,0193	0,00244	-3,948
417	0,0398	0,00240	-3,224
426	0,083	0,00235	-2,489
436	0,217	0,00229	-1,528



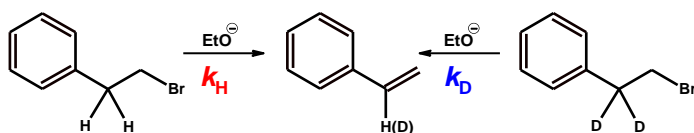
$\ln A = 36.095$

$\log A = 15.69$

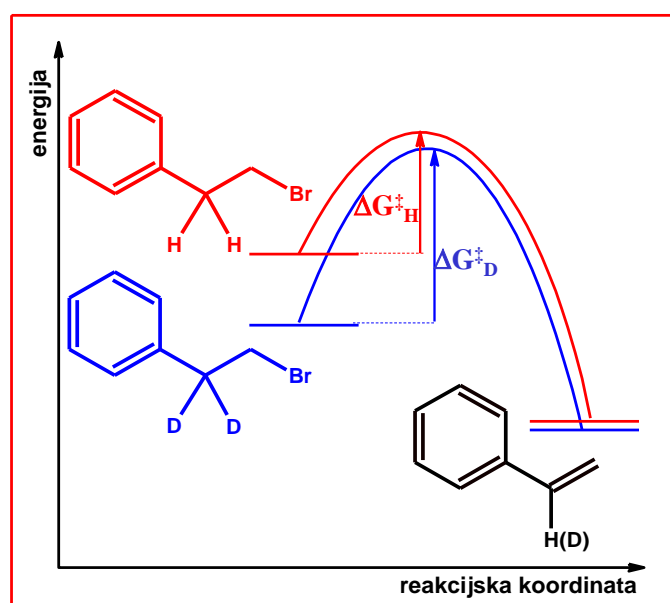
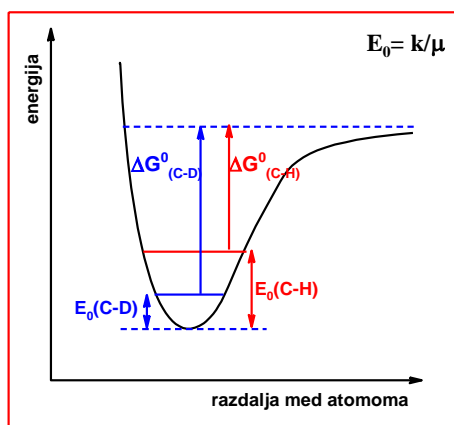
$-E_a/R = -16413 \text{ K}$

$E_a = (-16413 \text{ K}) \times (8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 136 \text{ kJ mol}^{-1}$

Primarni kinetski izotopski efekt.



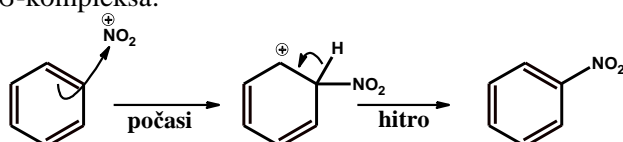
Hitrost eliminacije HBr (k_H) je 7.1-krat večaj od hitrosti eliminacije DBr (k_D). Ker gre za E_2 eliminacijski mehanizem, v stopnji, ki določa hitrost, pride do odcepa vodika. Razcep C-H vezi je energetsko manj zahteven od razcepa vezi C-D:



Če gre v najpočasnejši stopnji neke reakcije za tvorbo ali prekinitev vezi z vodikom, devterirana spojina reagira počasneje, najpogosteje 2-7 krat počasneje. Temu rečemo **primarni devterijski izotopski efekt**. Izotopski kinetski efekti pri ostalih atomih so bistveno manjši, saj je le pri vodikcu razmerje mas (^1H proti ^2H ; H proti D) 1:2.

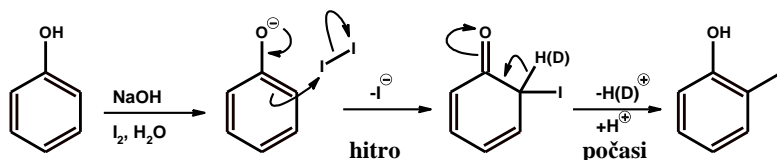
Devterijski izotopski efekt uspešno uporabimo pri raziskavah mehanizmov reakcij:

Pri nitraciji benzena je najpočasnejša stopnja vezava elektrofila in tvorba σ -kompleksa:



V najpočasnejši stopnji se ne prekine niti ne tvori vez C-H; zato benzen in heksadevterobenzen reagirata enako hitro; $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1$

Jodiranje fenola, na drugi strani, pa kaže velik devterijski kinetski izotopski efekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=4.1$:



Dostopnost in relativno nizka cena, v kombinaciji z največjim praktično uporabnim kinetskim izotopskim efektom so razlogi za najpogostejšo uporabo devterijskega kinetskega izotopskega efekta pri raziskavi mehanizmov reakcij. Maksimalni kinetski izotopski efekt sicer pričakujemo pri zamenjavi ^1H s ^3H – $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$ do 17, se pa zaradi nevarnosti uporabi radioaktivnega tritija izogibamo.

Kinetski izotopski efekt ^{12}C proti ^{13}C je sicer majhen (do okoli 1.04) vendar z razvojem analiznih tehnik, ki omogočajo določitev razmerja vsebnosti izotopov pri neobogatenih vzorcih, postajajo te meritve dostopne.

Reakcijo pustimo teči skoraj do popolne pretvorbe reaktantov v produkte in nato izmerimo izotopsko sestavo molekul preostale izhodne spojine ter jo primerjamo z izotopska sestavo izhodne spojine pred reakcijo.

Predpostavimo, da imamo opravka dve spojini, prva vsebuje izotop A, druga izotop B, obe sta v enaki koncentraciji in je kinetski izotopski efekt $k_{\text{A}}/k_{\text{B}} = 2$. Po treh razpolovnih časih bi se koncentracija molekul B znižala na 12.5% začetne koncentracije medtem ko bi se koncentracija molekul A znižala na vsega 1.56% začetne. Razmerje molekul A in B v preostalem izhodnem materialu bi bila $12.5/1.56 = 8$. Takšnega razmerja z modernimi analitskimi postopki ni pretežko določiti.

Seveda so razlike v primerih, ko je pričakovani kinetski izotopski efekt majhen, manjše in je potrebo zelo skrbno izvesti meritve izotopskega razmerja.

