



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

گروه شیمی

مطالعه سینتیکی واکنش اکسایش-افزایش متیل یدید، اتیل یدید و نرمال پروپیل یدید بر یک کمپلکس پلاتینی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

اساتید راهنما:

دکتر علیرضا اکبری و دکتر محمد حکیمی

تهیه و تنظیم:

محمد اسماعیل محمدی

تیرماه ۱۳۸۸

چکیده

در این کار تحقیقاتی ، ابتدا سینتیک واکنش متیل یدید با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول $[Pt(p-tol)_2(NN)]$ که در آن NN لیگاند دودندانه ϵ و ϵ' - بیس (ترسیوبوتیل) 2 و $2'$ - بی پیریدین می باشد ، در دماهای 150 و 200 و 300 و 400 درجه سلسیوس بررسی شد و پارامترهای سینتیکی مربوطه (ΔH^\ddagger و ΔS^\ddagger) محاسبه گردید.

سپس سینتیک واکنش اتیل یدید در دماهای 35 و 38 و 41 درجه سلسیوس بررسی شد و همچنین سینتیک واکنش نرمال پروپیل یدید با کمپلکس مذکور در دماهای 35 و 41 و 45 درجه سلسیوس نیز بررسی و پارامترهای سینتیکی واکنش های مربوطه محاسبه گردید. حلال به کار رفته در کلیه واکنش ها استن مرک بوده و اندازه گیری ها توسط دستگاه UV-Vis دوپرتویی انجام شد. ضمناً برای فیت کردن نمودارها از نرم افزار Kaleidagraph استفاده شد.

نتایج آزمایش ها نشان دادند که ترتیب واکنش پذیری آلکیل یدیدهای به کار رفته با کمپلکس پلاتین (II) به صورت زیر است:



این نتایج ، موید نتایج به دست آمده توسط محققین دیگر در مورد کمپلکس های دیگری از پلاتین است. [۱]

تقدیم به:

"همسرفداکار و فرزندان عزیزم"

که در تمام مراحل این دوره از تحصیلات، یار و

یاور من بودند.

تقدیر و تشکر:

از اساتید راهنمای بزرگووارم

" آقای دکتر علیرضا اکبری و آقای دکتر محمد حکیمی "

و

باتشکر و سپاس از استاد ارجمندم

" آقای دکتر محمود دلاور "

که قبول زحمت نموده و داوری جلسه را بر عهده گرفتند.

محمد اسماعیل محمدی

اختصارات

مفهوم	علامت اختصاری
۲,۲- بی پیریمیدین	bipym
۲,۲- بی پیریدین	bpy
اتیلن دی آمین	en
انتقال بار فلز به لیگاند	MLCT
نرمال پروپیل	ⁿ Pr
ارتو تولیل	<i>o</i> -tol
فنیل	Ph
۱،۱- فنانترویلین	Phen
پاراتولیل	<i>p</i> -tol
بیس (۲-پیریدینال) اتیلن دی آمین	Pyen
۴,۴- بیس (ترسیوبوتیل) ۲,۲- بی پیریدین	^t Bu ₂ bpy
میکرولیتتر	mic

فهرست مطالب

فصل اول : تئوری

- ۱-۱-۱ سیستیک شیمیایی ۲
- ۱-۱-۱-۱ سرعت، معادله سرعت و درجه واکنش ۲
- ۱-۲-۱ قانون بیر ۴
- ۱-۳-۱ واکنش های اکسایش - افزایش ۵
- ۱-۴-۱ مکانیسم های اکسایش - افزایش ۶
- ۱-۴-۱-۱ واکنشگرهای دسته A ۷
- ۱-۴-۱-۱-۱ واکنش واکنشگرهای دسته A با کمپلکس های پلاتین (II) ۷
- ۱-۴-۱-۲ واکنشگرهای دسته B ۱۰
- ۱-۴-۱-۲-۱ مکانیسم های یک الکترونی برای اکسایش - افزایش پیوندهای X-Y ۱۰
- ۱-۴-۱-۲-۱-۱ مکانیسم غیر زنجیری - رادیکال آزاد ۱۰
- ۱-۴-۱-۲-۱-۲ مکانیسم زنجیری - رادیکال آزاد ۱۱
- ۱-۴-۱-۲-۲-۱ مکانیسم های دو الکترونی برای اکسایش - افزایش پیوندهای X-Y ۱۲
- ۱-۴-۱-۲-۲-۲-۱ افزایش سیس سه مرکزی ۱۲
- ۱-۴-۱-۲-۲-۲-۲-۱ مکانیسم واکنش اکسایش - افزایش دومولکولی (نوع S_N2) ۱۲
- ۱-۴-۱-۲-۲-۳-۱ واکنش واکنشگرهای دسته B با کمپلکس های پلاتین (II) ۱۳
- ۱-۴-۱-۲-۲-۳-۲-۱ مکانیسم های اکسایش - افزایش یک الکترونی ۱۳
- ۱-۴-۱-۲-۳-۲-۳-۱ مکانیسم غیر زنجیری - رادیکال آزاد ۱۳
- ۱-۴-۱-۲-۳-۲-۳-۲-۱ مکانیسم زنجیری - رادیکال آزاد ۱۴
- ۱-۴-۱-۲-۳-۲-۳-۳-۱ مکانیسم های اکسایش - افزایش دو الکترونی ۱۷
- ۱-۴-۱-۲-۳-۲-۳-۳-۲-۱ افزایش سیس سه مرکزی ۱۷
- ۱-۴-۱-۲-۳-۲-۳-۳-۳-۱ مکانیسم های اکسایش - افزایش دومولکولی (نوع S_N2) ۲۰
- ۱-۴-۱-۳-۱ واکنشگرهای دسته C ۲۲
- ۱-۴-۱-۳-۲-۱ واکنش واکنشگرهای قطبی دسته C با کمپلکس های پلاتین (II) ۲۳

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱ مواد مصرفی.....	۲۶
۲-۲ دستگاه و وسایل موردنیاز.....	۲۶
۲-۳ روش تعیین λ_{max}	۲۷
۲-۴ روش انجام آزمایش دردمای 5°C	۲۷
۲-۵ روش های تعیین K_{obs}	۲۸
۲-۶ روش تعیین K_2 (ثابت سرعت درجه ۲).....	۳۲
۲-۷ روش محاسبه پارامترهای سینتیکی $\Delta H^{\#}$ و $\Delta S^{\#}$ واکنش اکسایش - افزایش I - R و R=Me, Et, ⁿ Pr) با کمپلکس [Pt(p-tol) ₂ (NN)].....	۳۲

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱ بررسی سینتیکی واکنش اکسایش-افزایش متیل یدید با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(p-tol) ₂ (NN)].....	۳۴
۳-۱-۱ معرفی کمپلکس [Pt(p-tol) ₂ (NN)].....	۳۴
۳-۱-۲ تعیین λ_{max}	۳۴
۳-۱-۳ نتایج آزمایش های واکنش متیل یدید با کمپلکس [Pt(p-tol) ₂ (NN)] دردمای ۵ درجه ی سلسیوس.....	۳۵
۳-۱-۴ تعیین K_{obs} با روش محاسبات معمولی.....	۳۵
۳-۱-۵ تعیین K_{obs} با روش فیت کردن نمودارها.....	۳۶
۳-۱-۵-۱ تعیین K_{obs} واکنش های محلول متیل یدید با سه میلی لیتر محلول کمپلکس پلاتین (II) دردمای ۵ درجه سلسیوس.....	۳۷

۳-۱-۵-۲ تعیین K_{obs} واکنش های محلول متیل یدید بامحلول کمپلکس پلاتین (II) دردمای ۱۵ درجه سلسیوس.....	۴۴
۳-۱-۵-۳ تعیین K_{obs} واکنش های محلول متیل یدید بامحلول کمپلکس پلاتین (II) دردمای ۲۰ درجه سلسیوس.....	۵۰
۳-۱-۵-۴ تعیین K_{obs} واکنش های محلول متیل یدید بامحلول کمپلکس پلاتین (II) دردمای ۳۰ درجه سلسیوس.....	۵۶
۳-۱-۵-۵ تعیین K_{obs} واکنش های محلول متیل یدید بامحلول کمپلکس پلاتین (II) دردمای ۴۰ درجه سلسیوس.....	۶۳
۳-۱-۶ تعیین K_2 (ثابت سرعت).....	۶۸
۳-۱-۷ محاسبه پارامترهای سینتیکی ΔH^\ddagger و ΔS^\ddagger واکنش اکسایش - افزایش متیل یدید با کمپلکس [Pt(p-tol) ₂ (NN)].....	۷۱
۳-۲ بررسی سینتیکی واکنش اکسایش - افزایش اتیل یدید (Et-I) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(p-tol) ₂ (NN)].....	۷۲
۳-۲-۱ مقدمه.....	۷۲
۳-۲-۲ تعیین λ_{max}	۷۳
۳-۲-۳ بررسی منحنی های جذب- زمان واکنش اتیل یدید (۱۲/۳۷ M) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(p-tol) ₂ (NN)] در دمای ۳۵ درجه سلسیوس.....	۷۳
۳-۲-۴ بررسی منحنی های جذب- زمان واکنش اتیل یدید (۱۲/۳۷ M) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(p-tol) ₂ (NN)] در دمای ۳۸ درجه سلسیوس.....	۷۴
۳-۲-۵ بررسی منحنی های جذب- زمان واکنش اتیل یدید (۱۲/۳۷ M) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(p-tol) ₂ (NN)] در دمای ۴۱ درجه سلسیوس.....	۷۵
۳-۲-۶ فیت کردن نمودارها و به دست آوردن K_{obs}	۷۶
۳-۲-۷ تعیین K_2 (ثابت سرعت) واکنش اتیل یدید با کمپلکس [Pt(p-tol) ₂ (NN)].....	۷۷

۳-۲-۸ محاسبه پارامترهای سینتیکی $\Delta H^\#$ و $\Delta S^\#$ واکنش اکسایش - افزایش اتیل یدید به کمپلکس [Pt(<i>p</i> -tol) ₂ (NN)]	۷۹
۳-۳ بررسی سینتیکی واکنش اکسایش - افزایش نرمال پروپیل یدید (۱۰/۱۶) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(<i>p</i> -tol) ₂ (NN)]	۸۰
۳-۳-۱ تعیین λ_{max}	۸۰
۳-۳-۲ بررسی منحنی های جذب- زمان واکنش نرمال پروپیل یدید (۱۰/۱۶) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(<i>p</i> -tol) ₂ (NN)] در دمای ۳۵ درجه سلسیوس	۸۱
۳-۳-۳ بررسی منحنی های جذب- زمان واکنش نرمال پروپیل یدید (۱۰/۱۶ M) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(<i>p</i> -tol) ₂ (NN)] در دماهای ۴۱ و ۴۵ درجه سلسیوس	۸۲
۳-۳-۴ فیت کردن نمودارها و تعیین K_{obs}	۸۳
۳-۳-۵ تعیین K_2 (ثابت سرعت) واکنش اکسایش - افزایش نرمال پروپیل یدید (ⁿ Pr-I) با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول [Pt(<i>p</i> -tol) ₂ (NN)]	۸۴
۳-۳-۶ محاسبه پارامترهای سینتیکی $\Delta H^\#$ و $\Delta S^\#$ واکنش اکسایش - افزایش نرمال پروپیل یدید (ⁿ Pr-I) با کمپلکس [Pt(<i>p</i> -tol) ₂ (NN)]	۸۶
۳-۳-۷ نتیجه گیری کلی	۸۷
منابع (References)	۸۹

فصل اول

تئوری

۱-۱ سینتیک شیمیایی^۱

بایک نگرش سطحی می توان مشاهده نمود که برخی از واکنش های شیمیایی آنی بوده و تعدادی کند و یا بسیار کند هستند. هم چنین شدت بعضی از واکنش ها در آغاز زیاد است، سپس آهسته می شوند. بر عکس برخی از واکنش ها به کندی شروع شده و سپس شتاب می گیرند. مطالعه سینتیکی عامل « زمان » را در واکنش های شیمیایی مطرح و مورد بحث و بررسی قرار می دهد.

از نظر تاریخی مطالعه سرعت واکنش ها یکی از قدیمی ترین موضوعات شیمی بوده است. مثلا ونزل^۲ در سال ۱۷۷۷، سرعت انحلال فلزات در اسیدها را مطالعه کرده و ویلهلمی^۳ در سال ۱۸۵۰ هیدرولیز ساکارز به وسیله اسیدها را به طور وسیعی مورد بررسی و مطالعه قرار داده است و شاید به همین دلیل باشد که وی را پایه گذار سینتیک نامیده اند.

۱-۱-۱ سرعت، معادله سرعت و درجه واکنش

سرعت واکنش شیمیایی عبارت از کمیت مثبتی است که چگونگی تغییرات غلظت مواد اولیه و یا محصولات واکنش را بر حسب زمان بیان می کند. برای مثال در واکنش

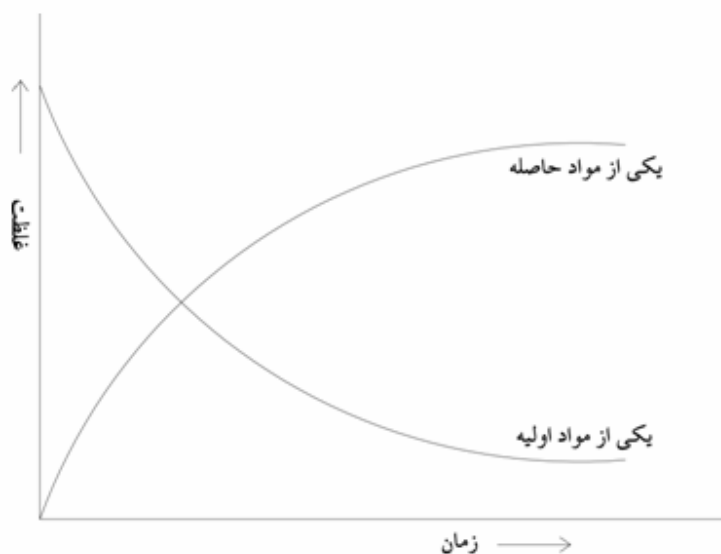
$$aA + bB \rightarrow P$$

سرعت واکنش را می توان به صورت $-\Delta[A]/\Delta t$ ، $-\Delta[B]/\Delta t$ و یا $\Delta[P]/\Delta t$ بیان کرد. علامت منفی از بین رفتن یک ترکیب و علامت مثبت به وجود آمدن یک ترکیب را بر حسب زمان بیان می کند. شکل (۱-۱) تغییرات غلظت یکی از مواد اولیه و هم چنین تغییرات غلظت یکی از مواد حاصله را بر حسب تغییرات زمان برای یک واکنش شیمیایی نشان می دهد.

۱. سینتیک شیمیایی عبارت از جنبش و حرکت شیمیایی می باشد و در برخی موارد کلمه « سینتیک » به تنهایی به کار می رود. مثلا سینتیک گازها به حرکت مولکول ها بستگی دارد و در باره خواص آن ها بحث می کند. هم چنین در سایر موارد که موضوعات علمی نیز مورد بحث است از کلمه « سینتیک » استفاده می شود. از طرف دیگر می توان گفت سینتیک شیمیایی با تحلیل دینامیکی واکنش های شیمیایی در ارتباط است.

۲. wenzel

۳. wilhelmy



شکل (۱-۱): تغییرات غلظت یکی از مواد واکنش دهنده و یکی از مواد حاصل در یک واکنش، بر حسب زمان

همان طور که از شکل پیداست در ابتدای واکنش، تغییرات غلظت زیاد است ولی این تغییرات به تدریج آهسته تر شده و بالاخره واکنش به سمت غلظت تعادلی میل می کند. البته اگر واکنش کامل شود، واضح است که غلظت مواد اولیه برابر صفر خواهد شد.

نکته قابل توجه دیگر این است که در طی این واکنش مقادیر سرعت، یعنی $\Delta[\text{غلظت}]/\Delta t$ ، نیز کم می شود و بنابراین باید این مقادیر را به مشتق زمانی غلظت یعنی $d[\text{غلظت}]/dt$ تبدیل کرد ولی برای سرعت اولیه یک واکنش می توان کماکان از رابطه $\Delta[\text{غلظت}]/\Delta t$ استفاده نمود.

سرعت واکنش یاد شده را می توان بر حسب غلظت های A و B با استفاده از قانون سرعت به صورت زیر نشان داد:

$$\text{سرعت } R = k[A]^m[B]^n$$

مقادیر m و n را به ترتیب درجه واکنش نسبت به A و B می نامند و درجه کلی واکنش برابر مجموع نمادهای m و n می باشد. مقادیر m و n را باید توسط آزمایش به دست آورد. به این ترتیب که چند آزمایش ترتیب داده که غلظت اولیه B یکسان باشد ولی غلظت A متفاوت باشد. با داشتن سرعت ها و غلظت های اولیه A می توان m را به دست آورد. به طور مشابه مقدار n نیز به دست می آید. ضمناً در صورتی که واکنش یاد شده در یک مرحله انجام شود مقادیر m و n به ترتیب با ضرایب a و b مساوی اند. ولی چنان چه دارای چندین مرحله باشد، در آن صورت مساوی نبوده و تابعی از مکانیسم واکنش خواهند بود.

ثابت k در رابطه سرعت واکنش راثابت سرعت^۱ می گویند و برای یک واکنش تابعی از درجه حرارت بوده و به غلظت بستگی ندارد.

۱-۲ قانون بیر^۲

یکی از راههای بررسی سرعت واکنش ها، بررسی جذب تابش الکترومغناطیس توسط محلول واکنش مورد مطالعه است و در این ارتباط، قانون بیر، یکی از قوانینی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در مطالعات اولیه ای که توسط بیر بر روی جذب تابش انجام گرفت، او این فرض مسلم را مطرح کرد که کاهش در انرژی تابشی یک پرتو تابش تک فام، با شدت یا توان پرتو و نیز مقدار مواد جذب کننده در مسیر آن، متناسب است. این فرضیات مستقیماً منجر به بیان قانون بیر شد که در رابطه زیر داده شده است.

$$\text{Log} P_0/P = \epsilon bc = A$$

در این رابطه ، P_0 = توان پرتو ورودی ، P = توان پرتو خروجی ، ϵ = ضریب جذب (خاموشی) مولی ، b = طول مسیر تابش بر حسب سانتی متر ، C = غلظت مولی جذب کننده ، A = جذب معادله بالا قانونی بنیادی است که حاکم بر جذب انواع تابش های الکترومغناطیسی است. و نه تنها در مورد محلول ها، بلکه در مورد جامدات و گازها نیز به کار می رود. این قانون به نام های بیر- لامبرت^۳ ، بیر - بوگر^۴ ، یا متداول تر از همه ، قانون بیر مشهور است.

قانون بیر در مورد محلول هایی که بیش از یک نوع ماده جذب کننده داشته باشند نیز صادق است مشروط بر این که هیچ تاثیر متقابلی بین گونه های مختلف وجود نداشته باشد. بنابراین، برای یک سیستم چند جزئی می توان نوشت:

$$A_{\text{js}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$$A_{\text{js}} = \epsilon_1 b_1 c_1 + \epsilon_2 b_2 c_2 + \dots + \epsilon_n b_n c_n$$

در اینجا زیروندها اشاره به اجزای جذب کننده ۱ ، ۲ ، و n دارند. درباره استفاده از جذب در این تحقیق، در بخش ۲-۵ توضیح لازم داده خواهد شد.

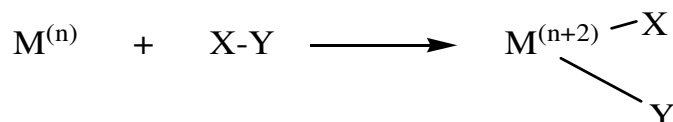
-
1. Rate constant
 2. Beer's Law
 3. Lambert-Beer Law
 4. Bouguer-Beer Law

۱-۳ واکنش های اکسایش - افزایش

واکنش مورد بررسی در این تحقیق، واکنش اکسایش-افزایش آلکیل دیدهای مختلف بر روی یک کمپلکس پلاتین (II) است لذا داشتن اطلاعات در خصوص تعریف و انواع این نوع واکنش ها مفید است. واکنش های اکسایش - افزایش از فرایندهای اساسی در شیمی فلزات واسطه می باشند، که نقش ارزشمندی در اغلب واکنش های سنتزی و کاتالیزی، مخصوصا در سنتزهای آلی ایفا می کنند. [۱]

از زمانی که کمپلکس پلاتین $K[Pt(C_2H_4)Cl_3].H_2O$ توسط زایس در سال ۱۸۲۷ تهیه شد، شیمی آلی پلاتین برای شیمیدان ها خیلی جالب تر شد. حالت های اکسایش پلاتین محدوده ی وسیعی از کمپلکس هایی را تشکیل می دهند که جهت انجام مطالعات، به اندازه کافی پایداری دارند.

اکسایش-افزایش واکنش دهنده X-Y بایک فلز مرکزی (M) به افزایش عدد کوئوردیناسیون کمپلکس منجر می شود و در نتیجه دو پیوند جدید M-X و M-Y تشکیل شده و پیوند X-Y بطور کامل تفکیک می گردد. این واکنش در زیر آمده است.



هر دو واکنش یک و دو الکترونی اکسایش-افزایش برای کمپلکس های متفاوت شناخته شده اند که مکانیزم های مختلفی دارند. جودارد و لاو^۱ مدل خاصی برای فرایندهای اکسایش-افزایش گزارش داده اند که اصولا به ساختار الکترونی اتم فلز بستگی دارد. [۲] برای مثال اگر یک برهم کنش واقعی بین واکنش دهنده X-Y و یک مرکز پلاتین (II) نظر گرفته شود، در این صورت مدل جودارد و لاو به طور وضوح نشان می دهد که انحراف معنی دار لیگاندها از شکل هندسی مسطح مربعی یک ضرورت لازم در حالت حد واسط است و ضمنا انتقال الکترون برای تشکیل دو پیوند کووالانسی جدید (Pt-X و Pt-Y) در محصول شش کوئوردینه پلاتین (IV) مورد نیاز است. یکی از قدیمی ترین واکنش های اکسایش افزایش بر روی کمپلکس های پلاتین (II)، واکنش متیل یدید با $trans-[PtIme(P^nPr_3)_2]$ است که در سال ۱۹۵۲ توسط فوش^۲ سنتز و شناسایی گردید. [۳] او پس از مدت کوتاهی، کار کردن روی واکنش اکسایش افزایش مربوطه را رها کرد تا این که به وسیله چات و شاو^۳ این کار در سال ۱۹۵۹ ادامه یافت. در واقع، مطالعه فرایندهای اکسایش افزایش از زمانی که به اشباع نبودن قشر کوئوردیناسیون کمپلکس های

1- Goddard and Low

2- Foss

3- Chatt and Shaw

آلی پلاتین (II) ۱۶ الکترونی پی برده شد، آغاز گردید و نظرات ارزشمندی در جزئیات مکانیسم این واکنش ها توضیح داده شد که شامل جنبه های ترمودینامیک و سینتیک آنها بود. از زمانی که واکنش اکسایش - افزایش متیل یدید با کمپلکس $\text{cis-[Pt}(o\text{-tolyl})_2(\text{py})_2]$ توسط دویل^۱ در سال ۱۹۶۳ گزارش شد، تغییر لیگاندها به لیگاندهای دهنده نیتروژن، مخصوصاً دی ایمین ها، در پایداری فرآورده های پلاتین (IV) خیلی موثرتر از لیگاندهای آرسین و فسفین نوع سوم می باشد.

ویژگی مهم واکنش های نوع $\text{S}_{\text{N}}2$ وجود مراکز فلزی غنی از الکترون (به عنوان مثال آن هایی که انرژی های HOMO زیاد با حاصلت ناپیوندی ذاتی زیاد هستند) است هرچند که به فعالیت واکنشگری بستگی دارد. [۴] علاوه بر آن، در کمپلکس های مورد اشاره، نیتروژن قدرت نوکلئوفیلی مرکز پلاتین (II) را شدیدتر می کند که این قضیه نیز در واکنش های $\text{S}_{\text{N}}2$ مطلوب است.

در ادامه پیرامون مکانیسم های مختلف واکنش های اکسایش - افزایش کمپلکس های آلی پلاتین (II) به کمک مثال هایی نشان داده شده است.

۱-۴ مکانیسم های اکسایش - افزایش

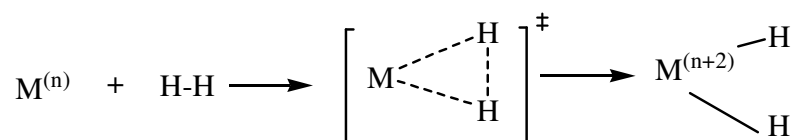
برای واکنش های اکسایش - افزایش، چندین نوع مکانیسم پیشنهاد شده است. تغییر فلز، واکنشگر و لیگاندها، می تواند مسیر فرایندهای اکسایش افزایش را تغییر دهد. با توجه به مکانیسم های موجود برای واکنش های اکسایش - افزایش، واکنشگرها را به سه دسته مختلف طبقه بندی می کنند.

واکنشگرهای دسته A، که غیر قطبی بوده و یا قطبیت کمی دارند (مانند H_2 و $\text{R}_3\text{Si-H}$ و R-H). واکنشگرهای دسته B، که قطبی و یا نسبتاً قطبی هستند (مانند H-X و R-X).

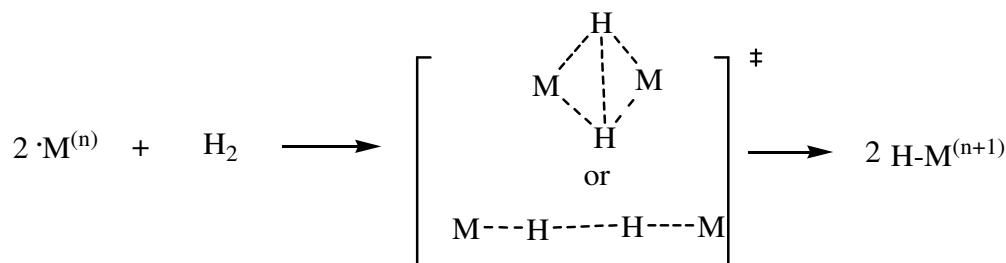
واکنشگرهای دسته C که پس اتمام واکنش نیز، بین دو جزء واکنش گر، پیوند وجود دارد. (مانند O_2 و سیکلو پروپان و اپوکسیدها). در ادامه بحث مختصری از انواع مکانیسم های اکسایش - افزایش برای هر یک از سه دسته واکنشگرها آمده است.

۱-۴-۱ واکنشگرهای دسته A

برای واکنشگرهای دسته A دو مکانیسم واضح و مجزا پیشنهاد شده است. در اولین مکانیسم که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، حدواسط سه مرکزی به وجود می آید و نهایتاً پیوند واکنشگر به صورت همولیتیک شکسته می شود. ضمناً افزایش مربوطه به صورت سیس می باشد و عدد اکسایش و نیز عدد کوئوردیناسیون فلز مرکزی هر کدام دو واحد افزایش می یابند. در مکانیسم دوم که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، افزایش واکنشگر به دو مرکز فلزی انجام می شود و حدواسط مربوطه به دو صورت چهار مرکزی و خطی پیشنهاد شده است. در نهایت پیوند واکنشگر به صورت همولیتیک گسسته می شود و هر کدام از اجزاء به یکی از مراکز فلزی متصل می گردد. در این مکانیسم عدد اکسایش و عدد کوئوردیناسیون فلز مرکزی هر کدام یک واحد افزایش می یابند. اما به ازای انجام هر واکنش، مجموعاً دو واحد در عدد اکسایش و دو واحد در عدد کوئوردیناسیون افزایش وجود دارد.



شکل (۱-۲): مکانیسم واکنشگرهای دسته A با تشکیل حدواسط سه مرکزی



شکل (۱-۳): مکانیسم واکنشگرهای دسته A با تشکیل حدواسط چهار مرکزی و خطی

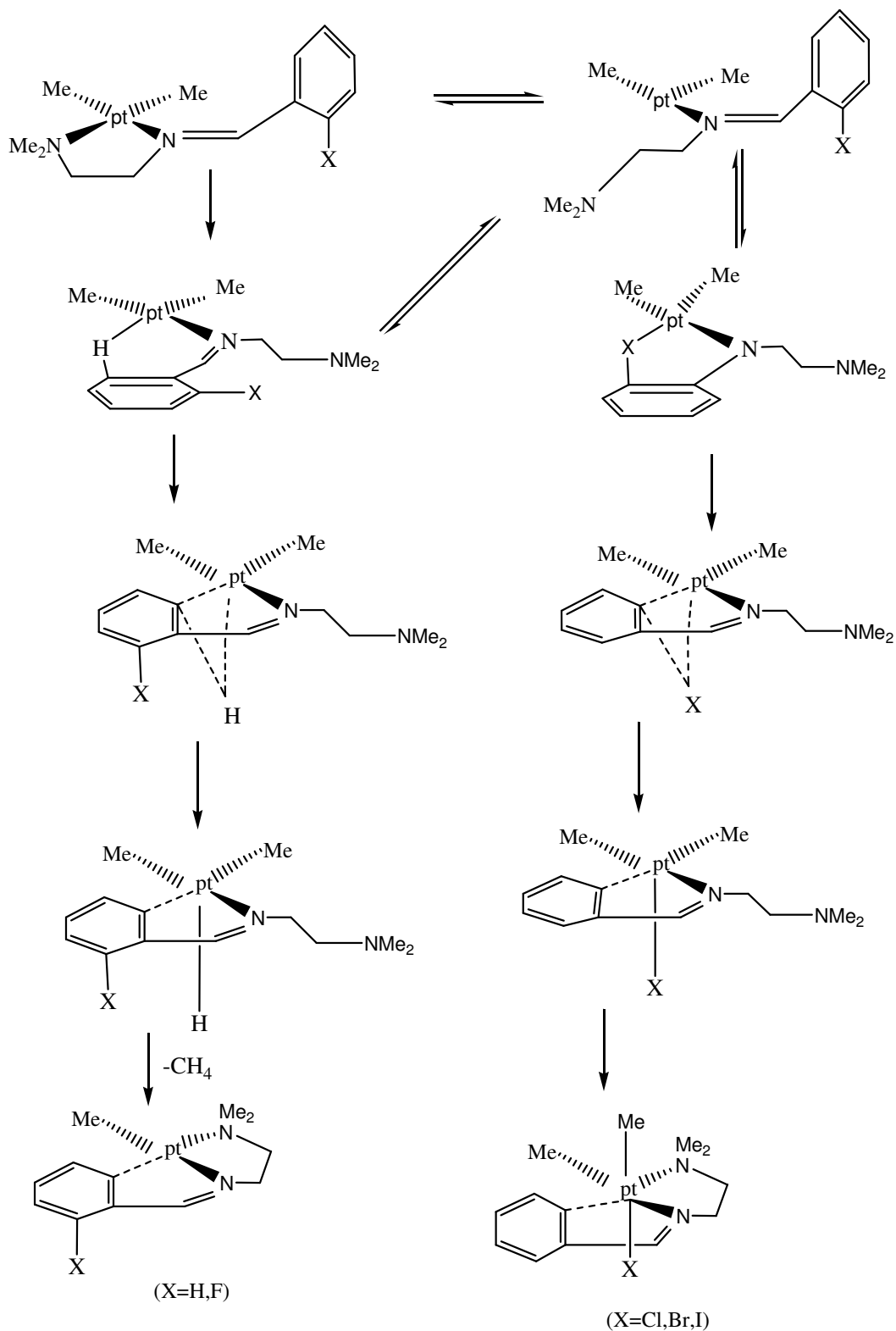
۱-۱-۴-۱ واکنش واکنشگرهای دسته A با کمپلکس های پلاتین (II)

مثال های زیادی از اکسایش-افزایش واکنشگرهای دسته A از جمله C-H با مراکز پلاتین (II) وجود دارد. یکی از واکنش های اکسایش-افزایش واکنش گر R-H با مرکز فلزی به ارتوفلزدار کردن^۱ موسوم است. و در واقع یک واکنش درون مولکولی بوده و واکنش در داخل خود مولکول وجود دارد.

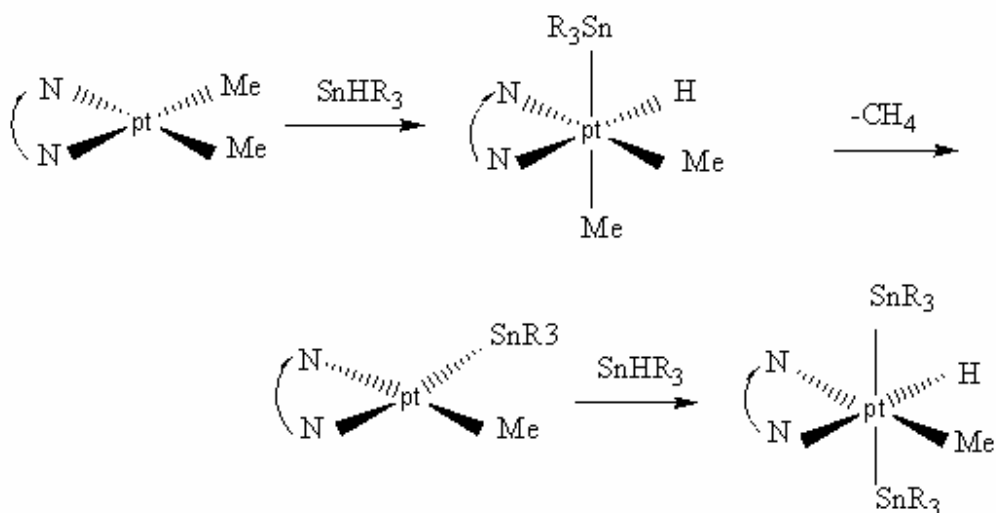
یکی از این نوع واکنش ها در کمپلکس های دی ایمین نوع $[PtMe_2(PhCH=N(CH_2)_2NMe_2)]$ اتفاق می افتد که در شکل (۱-۴) به طور کامل نشان داده شده است.

این واکنش از سینتیک درجه یک پیروی می کند و مولفان پیشنهاد می کنند که پیشرفت واکنش اکسایش- افزایش C-H، هم زمان با حذف - کاهش CH_4 (در آخرین مرحله مکانیزم) صورت می گیرد. همان طور که در مسیر سمت راست نشان داده شده، ممکن است که گروه NMe_2 قبل از انجام واکنش اکسایش- افزایش، از کمپلکس جدا شده و این موضوع با افزودن لیگاندهای تک دندانه مانند PPh_3 یا SMe_2 به مخلوط واکنش تسریع می گردد.

واکنش اکسایش- افزایش واکنشگرهای دسته A به فرمول R_3Sn-H ($R=Ph, o\text{-tolyl}, p\text{-tolyl}$) با کمپلکس $[PtMe_2(bpy)]$ تحقیق شده است. که واکنش مربوطه با خروج شدید CH_4 ، کمپلکس $cis/trans[PtH(Me)(SnR_3)_2(bpy)]$ را تولید می کند. شکل (۱-۵)



شکل (۱-۴): واکنش اکسایش-افزایش C-H درون مولکولی



شکل (۱-۵): واکنش اکسایش-افزایش $\text{R}_3\text{Sn-H}$ ($\text{R}=\text{Ph}$, *o*-tolyl, *p*-tolyl) با

کمپلکس $[\text{PtMe}_2(\text{bpy})]$

۱-۴-۲ واکنشگرهای دسته B

واکنش اکسایش - افزایش واکنشگرهای الکتروفیل X-Y معمولاً به روش ساده ای پیشرفت می کنند اما گاهی این واکنش ها با بسیاری مکانیسم های رقابتی آمیخته می شوند. مسیرهای واکنش شناخته شده به عنوان اکسایش قرار دادی یک یا دو الکترونی دسته بندی شده اند.

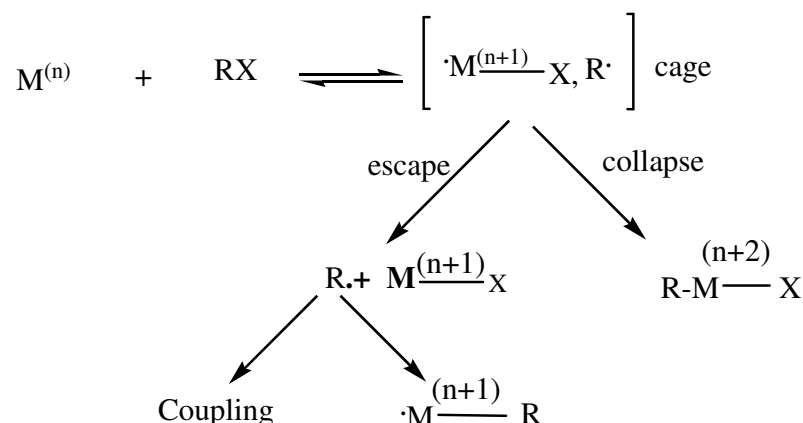
۱-۴-۲-۱ مکانیسم های یک الکترونی برای اکسایش-افزایش پیوندهای X-Y

۱-۴-۲-۱-۱ مکانیسم غیر زنجیری-رادیکال آزاد (انتقال الکترون قشر داخلی - جفت رادیکال

قفسی)

مکانیسم غیر زنجیری رایکال آزاد معمولاً شامل آلکیل هالیدها (R-X) به عنوان واکنشگر می باشند.

(شکل ۱-۶)



شکل (۱-۶): مکانیسم غیر زنجیری رایکال آزاد

در این مکانیسم، کوئوردیناسیون R-X با مرکز فلز، تابع انتقال الکترون از فلز است و منجر به تولید یک جفت رایکال قفسی می شود. سپس جفت رایکال قفسی ممکن است از یکی از دو مسیر ممکن دیگر واکنش دهد. الف- جفت رایکال می تواند درهم رفته (collapse) تا محصول نهایی اکسایش - افزایش را تولید کند. ب- جفت رایکال می تواند رایکال های آزاد R. را فراهم کند (escape) که باز هم واکنش داده و محصولات جانبی را تولید می کند. در نهایت رایکال ها می توانند با یکدیگر جفت شده (coupling) و فرآورده های جانبی را تولید کنند. واکنش از نوع S_N2 است و لذا در کربن کایرال واکنشگر، راسمیک شدن به جای وارونه شدن انجام می شود. به عبارت دیگر محصولات اصلی اکسایش - افزایش، از دو مسیر به دست می آیند. [۱] ترتیب مشخصی برای یک واکنش غیر زنجیری رایکال آزاد وجود دارد که تابع ترتیب واکنش پذیری پیوند به صورت زیر است:



علت این ترتیب به توانایی آلکیل هالید R-X به کاهش توسط فلز می باشد.

۱-۲-۴-۱ مکانیسم زنجیری - رایکال آزاد

مکانیسم زنجیری رایکالی معمولاً دارای یک مرحله آغازی (initiation)، یک دوره جمع پذیری، (propagation) و یک مرحله پایانی (termination) می باشد. یک رایکال دارای فلز مرکزی، X[•] را جدا می کند که زنجیر حامل R[•] را تشکیل دهد تا بتواند با خودش واکنش داده و زنجیر را به پایان برساند، این موضوع در ادامه نشان داده شده است.