

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
شیمی معدنی

مطالعه سرعت واکنش و مکانیسم تبادل لیگاندهای چهاردندانه بازشیف
در کمپلکس‌های مس(II) با لیگاند آزاد

استاد راهنما:

دکتر رسول وفازاده

استاد مشاور:

دکتر علیرضا گرجی

پژوهش و نگارش:

سمیه بیدکی

مهرماه ۱۳۸۷

۱۲۶۸۱۰

کتابخانه دانشگاه یزد

۱۳۸۸/۷/۱

این پایان نامه را به خانواده عزیزم، آن نیلوفران آبی آسمان امید و آرزوهایم
تقدیم می‌کنم، به آنان که در طراوات نفس‌هایشان، انبوه هزار هزار جنگل
سبز می‌روید.

و

تقدیم به

مادر و پدر بزرگوار، صبور و مهربانم که لطف و محبتشان به گستره
دریاهای بیکران است

و

تقدیم به

همسر فهیم و وفادارم که در تمام لحظات زندگی تنهایم نگذاشت

و

تقدیم به نورچشمم

حمیدرضا

تقدیم و تشکر

خداوند متعال را شاکرم که به من توفیق داشتن سلامتی و کسب علم و دانش را عطا نمود. بی‌شک اگر لطف و مرحمت خداوند، زحمات و محبت‌های والدین، هدایت و راهنمایی اساتید و صبر و شکیبایی همسر من نبود، قادر به پیمودن این راه نبودم. از لطف و عنایت آنها سپاسگزارم. وظیفه خود می‌دانم از استاد عزیز و عالیقدرم جناب آقای دکتر رسول وقارزاده که به عنوان استاد راهنما با کرامت نفس و درایت علمی خود در تمام مراحل تحقیق از راهنمایی‌های ارزنده و صمیمانه‌شان بهره مند بودم، تشکر و قدردانی نموده و از خداوند بزرگ، برای ایشان توفیق و سلامتی مسئلت می‌نمایم.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر علیرضا گرجی که استاد مشاور این پایان‌نامه بوده‌اند و از راهنمایی ایشان، استفاده فراوان نموده‌ام، کمال تشکر را دارم. از جناب آقای دکتر حدادزاده که زحمت داوری خارجی این پایان‌نامه را برعهده داشتند، سپاسگزارم.

همچنین از جناب آقای دکتر جعفری که زحمت داوری داخلی این پایان‌نامه را تقبل نمودند، تشکر می‌نمایم.

از همکلاسی‌های عزیز و دوستان گرامی، خانم‌ها فرزانه غلامی و طاهره صابری که در طول این سال‌ها، مشوق من بودند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از سرکار خانم زهرا ذقایی که زحمت طیف‌گیری IR این پایان‌نامه، برعهده ایشان بوده، تشکر می‌نمایم.



مدیریت تحصیلات تکمیلی

صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی
دوره کارشناسی ارشد

شناسه: ب/ک/۳

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی خانم سمیه بیدکی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته/گرایش:

شیمی / شیمی معدنی

تحت عنوان: مطالعه سرعت واکنش و مکانیسم تبادل لیگاندهای چهار دندانه بازشیف در کمپلکس های
مس (II) با لیگاند آزاد

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۷/۷/۲۴ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۹/۸ به حروف نوزده و هشت دهم
و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاء

نام و نام خانوادگی

عنوان

دکتر رسول وفازاده

استاد / استادان راهنما:

دکتر علیرضا گرجی

استاد / استادان مشاور:

دکتر عباسعلی جعفری

متخصص و صاحب نظر داخلی:

دکتر حسن حدادزاده

متخصص و صاحب نظر خارجی:

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)

نام و نام خانوادگی: دکتر محمدرضا هوشمند اصل

امضاء:

چکیده

در این پایان نامه، لیگاندهای چهاردندانه‌ای بازشیف با فرمول کلی H_2sal-n ، مشتق شده از سالیسیل‌آلدهید و دی‌امین‌های اتیلیت دی‌امین، ۱ و ۳- پروپان دی‌امین یا ۱ و ۴- بوتان دی‌امین و کمپلکس‌های مس (II) آن‌ها تهیه و به وسیله طیف‌سنجی UV-Vis و IR شناسایی شد. مطالعه سینتیک تبادل لیگاند در سیستم‌های $Cu(sal-n)/H_2sal-n$ در حضور و عدم حضور تری اتیل‌امین (NEt_3) و آب در دمای 25 ± 0.1 °C و قدرت یونی $0.1 M$ از $NaNO_3$ با استفاده از طیف‌سنجی مرئی انجام شد. با استفاده از دستگاه UV-Vis، تغییرات جذب مخلوط واکنش در طول موجی که بیشترین تغییرات جذب میان واکنش‌دهنده‌ها و محصولات وجود دارد، دنبال شد. اندازه‌گیری سرعت واکنش‌ها در حضور NEt_3 و آب نشان داد که NEt_3 می‌تواند باعث تسریع دپروتونه شدن گروه‌های فنولی لیگاندهای H_2sal-n و تولید یون‌های $Hsal-n^-$ و $sal-n^{2-}$ شود. اگرچه سرعت واکنش با اضافه کردن H_2O به مخلوط واکنش، کاهش می‌یابد. محیط اطراف فلز مرکزی در کمپلکس‌ها و انعطاف‌پذیری ساختار آن‌ها در پایداری این ترکیبات مؤثر است. اثر انعطاف‌پذیری لیگاند در ساختار کمپلکس‌ها می‌تواند نیروی محرکه‌ای برای انجام واکنش تبادل لیگاند و تشکیل کمپلکس پایدارتر باشد. مطالعه ساختار کمپلکس‌های حاصل، نشان داد که افزایش طول زنجیر متیلن، انعطاف‌پذیری مؤثری را در ساختار کمپلکس‌ها به وسیله تغییر ساختار آن‌ها از مسطح به چهاروجهی انحراف یافته ایجاد می‌کند. در این‌جا اثر انعطاف‌پذیری لیگاند روی پایداری کمپلکس مس مشخص گردید و سینتیک واکنش تبادل لیگاند میان لیگاندهای بازشیف H_2sal-n و کمپلکس $Cu(sal-n)$ مطالعه و بر اساس این نتایج، مکانیسم واکنش‌های تبادل لیگاند پیشنهاد شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- واکنش‌های جانشینی
۲	۲-۱- واکنش‌های جانشینی لیگاند
۱۵	۳-۱- فاکتورهای مؤثر در پایداری ساختار کمپلکس
۱۸	۱-۳-۱- اثر طول زنجیر در ساختار کمپلکس
۲۴	۲-۳-۱- اثر اندازه حلقه کی‌لایت روی ساختار
۲۶	۳-۳-۱- اثر استخلاف در ساختار
۳۰	۴-۳-۱- تأثیر کایرالیته لیگاند در ساختار
۳۱	۵-۳-۱- اثر صورتبندی لیگاند در ساختار
۳۳	۶-۳-۱- تأثیر انعطاف پذیری لیگاند در ساختار
۳۴	۷-۳-۱- اثر نوع لیگاند در ساختار
۳۷	۸-۳-۱- اثر نوع فلز در ساختار
	فصل دوم: بخش تجربی
۴۰	۱-۲- مشخصات دستگاه‌ها
۴۰	۲-۲- سنتز
۴۱	۱-۲-۲- سنتز لیگاند یازشیف H_2salen
۴۱	۲-۲-۲- سنتز لیگاند یازشیف H_2salpn
۴۲	۳-۲-۲- سنتز لیگاند یازشیف H_2salbn
۴۲	۴-۲-۲- سنتز کمپلکس $Cu(salen)$

- ۴۳ Cu(salpn) سنتز کمپلکس ۵-۲-۲
- ۴۳ Cu(salbn) سنتز کمپلکس ۶-۲-۲
- ۴۴ محاسبه ضریب جذب کمپلکس‌ها ۳-۲
- ۴۵ سینتیک واکنش‌ها ۴-۲
- ۴۶ Cu(salpn) در کمپلکس salpn با H₂salen لیگاند تبادل واکنش ۱-۴-۲
- ۴۷ Cu(salbn) در کمپلکس salbn با H₂salen لیگاند تبادل واکنش ۲-۴-۲
- ۴۷ Cu(salbn) در کمپلکس salbn با H₂salpn لیگاند تبادل واکنش ۳-۴-۲
- ۴۸ اثر HClO₄ بر روی سرعت واکنش تبادل لیگاند (واکنش ۱) ۵-۲
- ۴۹ اثر OH⁻ بر روی سرعت واکنش تبادل لیگاند (واکنش ۱) ۶-۲
- ۴۹ اثر N,N-دی‌متیل‌انیلین (C₂H₅N(CH₃)₂) بر روی سرعت واکنش تبادل لیگاند (واکنش ۱) ۷-۲
- ۵۰ اثر تری‌اتیل‌امین (NEt₃) بر سرعت واکنش‌ها ۸-۲
- ۵۱ محاسبه جذب در پایان واکنش‌ها ۱-۸-۲
- ۵۱ اثر آب در سرعت واکنش‌ها ۹-۲
- ۵۳ بررسی اثر تری‌اتیل‌امین در حضور آب بر سرعت واکنش‌ها ۱۰-۲
- فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری**
- ۵۵ طیف‌های ارتعاشی (FT-IR) ۱-۳
- ۵۵ طیف ارتعاشی لیگاندهای بازشیف و کمپلکس‌های مربوط ۲-۱-۳
- ۵۷ طیف‌های الکترونی (UV-Vis) ۲-۳
- ۵۹ سینتیک واکنش‌ها ۳-۳
- ۵۹ واکنش تبادل لیگاند H₂salen با salpn (واکنش ۱) ۱-۳-۳
- ۶۳ پیشنهاد مکانیسم ۲-۳-۳

۷۰	۳-۳-۳- اثر همزمان آب و NEt_3
۷۴	۳-۳-۴- واکنش‌های تبادل لیگاند H_2salen یا H_2salpn با $salbn$ (واکنش ۲ و ۳) اطلاعات تکمیلی: طیف‌های UV-Vis, IR
۱۰۳	مراجع
	Abstract

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۱: نمایش برهم‌کنش میان $Ni(Et_2dsc)_2$ و $Cu(mnt)_2^{2-}$
۶	شکل ۲-۱: مکانیسم پیشنهاد شده برای واکنش میان $Ni(Et_2dsc)_2$ و $Cu(mnt)_2^{2-}$
۸	شکل ۳-۱: نمایش واکنش میان $Cu(hfacac)_2$ و $Cu(Et_2dsc)_2$
۸	شکل ۴-۱: طیف epr کمپلکس $Cu(hfacac)(Et_2dsc)$
۱۰	شکل ۵-۱: لیگاندهای $octxant$ و Et_2dsc
۱۲	شکل ۶-۱: فرمول ساختاری لیگاند H_2sap^n
۱۳	شکل ۷-۱: طیف E-I-NMR کمپلکس $UO_2(acac)_2 \cdot THF$ در (a): حلال THF و (b): مخلوط (۰/۱ M) $UO_2(acac)_2 \cdot THF$ و (۰/۲ M) H_2sap^1 در THF
۱۴	شکل ۸-۱: مکانیسم واکنشی جانشینی $acac$ در $UO_2(acac)_2 \cdot L$ به وسیله H_2sap^n در حلال L
۱۵	شکل ۹-۱: نمودار k_{obs} بر حسب $[H_2sap^n]$ برای واکنش جانشینی $acac$ در $UO_2(acac)_2 \cdot THF$ به وسیله H_2sap^n در THF در دمای $20/3^\circ C$.
۱۷	شکل ۱۰-۱: لیگاند مالئونیتریل دی‌تیولات
۱۸	شکل ۱۱-۱: ساختار لیگاند L_1 و کمپلکس $[Cu(L_1)](ClO_4)_2$

- شکل ۱-۱۲: ساختار لیگاند L_2 و کمپلکس $[Cu(L_2)](ClO_4)_2$ ۱۹
- شکل ۱-۱۳: ساختار کمپلکس‌های $CuBr_2(dbz)$ و $CuBr_2(tbz)$ ۲۱
- شکل ۱-۱۴: ساختار کمپلکس‌های بازشیف مس (II) ۲۲
- شکل ۱-۱۵: ساختار کمپلکس‌های بازشیف مس $Cu(sal-n)$ ۲۳
- شکل ۱-۱۶: ساختار کمپلکس‌های N -سولفونامید مس ۲۶
- شکل ۱-۱۷: کمپلکس‌های مس شامل لیگاندهای پیریدین کربوکسامید دپروتونه شده ۲۷
- شکل ۱-۱۸: ساختار کمپلکس‌های مس شامل لیگاندهای پیریدین کربوکسامید دپروتونه شده ۲۸
- شکل ۱-۱۹: ساختار کمپلکس‌های $bis(pyrrolate\ imine)copper(II)$ ۲۸
- شکل ۱-۲۰: ساختار لیگاندها و کمپلکس‌های مس با حلقه‌های ماکروسیکل ۱۴ عضوی ۲۹
- شکل ۱-۲۱: ساختار کمپلکس‌ها در فرم‌های فعال نوری و مزو ۳۰
- شکل ۱-۲۲: ساختار لیگاند N,N' (bis-pyridin-2-ylmethyl-butane)1,4-diimine ۳۱
- شکل ۱-۲۳: ساختار کمپلکس تک‌هسته‌ای $[CuL](ClO_4)_2$ در فرم A و B ۳۲
- شکل ۱-۲۴: ساختار کمپلکس‌ها در شکل‌های (a) مارپیچی و (b) صفحه‌ای غیر موازی ۳۲
- شکل ۱-۲۵: ساختار زنجیری یک‌بعدی کمپلکس $[Cu(bbtz)(H_2O)_2(NO_3)_2]$ ۳۳
- شکل ۱-۲۶: ساختار زنجیری دولایه‌ای کمپلکس $Cu(bbtz)_2(H_2O)_2(ClO_4)_2 \cdot 3DMF$ و $Cu(bbtz)_2(CH_3CN)_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ۳۴
- شکل ۱-۲۷: ساختار لیگاند DIPMAE-H و کمپلکس $[(DIPMAE-H)CuBr]^+Br^-$ ۳۶
- شکل ۱-۲۸: ساختار کمپلکس $(DIPMAE)CuBr$ ۳۶
- شکل ۱-۲۹: ساختار دو کمپلکس $[Tp^{t-Bu,Me}]CuCl$ و $[Tp^{t-Bu}]CuCl$ ۳۸
- شکل ۲-۱: بازشیف H_2sal-n و کمپلکس $Cu(sal-n)$ ۴۰
- شکل ۲-۲: بازشیف H_2salen ۴۱

- ۴۱ شکل ۳-۲: بازشیف H_2salpn
- ۴۲ شکل ۴-۲: بازشیف H_2salbn
- ۴۲ شکل ۵-۲: کمپلکس $Cu(salen)$
- ۴۳ شکل ۶-۲: کمپلکس $Cu(salpn)$
- ۴۳ شکل ۷-۲: کمپلکس $Cu(salbn)$
- ۵۷ شکل ۱-۳: طیف الکترونی لیگاند بازشیف H_2salen در حلال استونیتریل در دمای $25^\circ C$
- ۵۸ شکل ۲-۳: طیف الکترونی مربوط به انتقالات الکترونی کمپلکس‌های بازشیف مس در حلال استونیتریل در دمای $25^\circ C$
- ۶۰ شکل ۳-۳: طیف مرئی کمپلکس‌های $Cu(salpn)$ و $Cu(salen)$ در حلال استونیتریل در دمای $25^\circ C$
- ۶۰ شکل ۴-۳: تغییرات طیفی در دمای $1^\circ C \pm 25$ در حلال استونیتریل برای واکنش $[Cu(salpn)] = 1.0 \times 10^{-2} M$ با $[H_2salen] = 0.1 \times 10^{-2} M$ بعد از ۳۰ دقیقه
- ۶۲ شکل ۵-۳: نمودار $\ln(A_\infty - A_t)$ بر حسب زمان (t) برای سه مرتبه انجام واکنش H_2salen با $Cu(salpn)$ برای محاسبه k_{obs} در حلال استونیتریل در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ و $[Cu(salpn)] = 0.1 \times 10^{-2} M$, $[H_2salen] = 0.1 \times 10^{-2} M$
- ۶۳ شکل ۶-۳: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت H_2salen برای واکنش تبادل لیگاند $salpn$ با H_2salen در $[Cu(salpn)] = 0.1 \times 10^{-2} M$
- ۶۴ شکل ۷-۳: مکانیسم واکنش تبادل لیگاند H_2salen با $salpn$ در کمپلکس $Cu(salpn)$
- ۶۵ شکل ۸-۳: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت H_2salen برای واکنش تبادل لیگاند $salpn$ با H_2salen در کمپلکس $[Cu(salpn)] = 0.1 \times 10^{-2} M$ در حضور $[H_2O] = 0.56 M$
- ۶۶ شکل ۹-۳: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت H_2salen برای واکنش تبادل لیگاند $salpn$ با

$[H_2O] = 0.56 M$ در حضور $Cu(salpn) = 0.002 M$ در کمپلکس H_2salen

(□) و در غیاب H_2O (▲)

شکل ۳-۱۰: طیف الکترونی لیگاند H_2salen حاوی NEt_3 در حلال استونیتریل

شکل ۳-۱۱: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت H_2salen برای واکنش تبادل لیگاند $salpn$ با

H_2salen در $[Cu(salpn)]$ در حضور $0.09 M$ (●) و $0.18 M$ (▲) $[NEt_3]$

شکل ۳-۱۲: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت $[NEt_3]$ برای واکنش تبادل لیگاند $salpn$ در

$[Cu(salpn)] = 0.002 M$ با $0.04 M$ (●) و $0.03 M$ (□) $[H_2salen]$

شکل ۳-۱۳: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت $[H_2salen]$ برای واکنش تبادل لیگاند $salpn$ با

H_2salen در $[Cu(salpn)] = 0.002 M$ و $[NEt_3] = 0.08 M$ در غیاب آب (■) و

در حضور آب (▲)

شکل ۳-۱۴: مکانیسم واکنش تبادل لیگاند H_2salen با $salpn$ در کمپلکس $Cu(salpn)$

در حضور NEt_3

شکل ۳-۱۵: طیف مرئی بر روی سه کمپلکس $Cu(salen)$ و $Cu(salpn)$ و $Cu(salbn)$

شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات طیفی برای واکنش H_2salen با $Cu(salbn)$ در حلال

DMF و $[H_2salen] = 0.025 M$, $[Cu(salbn)] = 0.025 M$ در دمای

$25 \pm 0.1^\circ C$

شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات طیفی برای واکنش H_2salpn با $Cu(salbn)$ در حلال

DMF و $[H_2salpn] = 0.025 M$, $[Cu(salbn)] = 0.025 M$ در دمای

$25 \pm 0.1^\circ C$

شکل ۳-۱۸: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت $[H_2salen]$ برای واکنش تبادل لیگاند $salbn$ با

H_2salen در $[Cu(salbn)] = 0.025 M$

شکل ۳-۱۹: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت $[H_2salpn]$ برای واکنش تبادل لیگاند $salbn$

با H_2salpn در $[Cu(salbn)] = 0.0025 M$

شکل ۳-۲۰: مکانیسم واکنش‌های تبادل لیگاند (واکنش‌های ۲ و ۳)

شکل ۳-۲۱: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت $[NEt_3]$ برای واکنش تبادل لیگاند $salbn$ در

$[H_2salen] = 0.0025 M$ (■) با $Cu(salbn)$

شکل ۳-۲۲: نمودار k_{obs} بر حسب غلظت $[NEt_3]$ برای واکنش تبادل لیگاند $salbn$ در

$[H_2salpn] = 0.0025 M$ (●) با $Cu(salbn)$

شکل ۳-۲۳: مکانیسم واکنش‌های تبادل لیگاند (واکنش‌های ۲ و ۳) در حضور NEt_3

شکل ۳-۲۴: طیف زیرقرمز سالیسیل‌آلدهید در CCl_4

شکل ۳-۲۵: طیف زیرقرمز لیگاند H_2salen

شکل ۳-۲۶: طیف زیرقرمز کمپلکس $Cu(salen)$

شکل ۳-۲۷: طیف زیرقرمز لیگاند H_2salpn

شکل ۳-۲۸: طیف زیرقرمز کمپلکس $Cu(salpn)$

شکل ۳-۲۹: طیف زیرقرمز لیگاند H_2salbn

شکل ۳-۳۰: طیف زیرقرمز کمپلکس $Cu(salbn)$

شکل ۳-۳۱: طیف الکترونی لیگاند H_2salpn در حلال استونیتریل در دمای $25^\circ C$

شکل ۳-۳۲: طیف الکترونی لیگاند H_2salbn در حلال استونیتریل در دمای $25^\circ C$

شکل ۳-۳۳: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[NEt_3] = 0.18 M$ در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$

در واکنش $[H_2salen] = 0.002 M$ با $[Cu(salpn)] = 0.002 M$ در استونیتریل

شکل ۳-۳۴: نمودار تغییرات طیفی در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ در استونیتریل برای واکنش

$[H_2salen] = 0.002 M$ با $[Cu(salpn)] = 0.002 M$ در غلظت $0.36 M$ از NEt_3

شکل ۳-۳۵: نمودار تغییرات طیفی در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ در حلال استونیتریل برای

واکنش $[H_2salen] = 0.002 M$ با $[Cu(salpn)] = 0.002 M$ در غلظت $0.72 M$

از NEt_3

- ۹۷ شکل ۳-۳۶: نمودار تغییرات طیفی در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ در حضور $[\text{NEt}_3] = 0.9 \text{ M}$ برای واکنش $[\text{H}_2\text{salen}] = 0.002 \text{ M}$ با $[\text{Cu}(\text{salpn})] = 0.002 \text{ M}$ در استونیتریل
- ۹۸ شکل ۳-۳۷: نمودار تغییرات طیفی در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ در حلال استونیتریل برای واکنش $[\text{H}_2\text{salen}] = 0.002 \text{ M}$ با $[\text{Cu}(\text{salpn})] = 0.002 \text{ M}$ در حضور $[\text{NEt}_3] = 1.08 \text{ M}$
- ۹۸ شکل ۳-۳۸: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[\text{NEt}_3] = 0.0018 \text{ M}$ در حلال DMF برای واکنش $[\text{H}_2\text{salen}] = 0.025 \text{ M}$ با $[\text{Cu}(\text{salbn})] = 0.0025 \text{ M}$ در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
- ۹۹ شکل ۳-۳۹: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[\text{NEt}_3] = 0.0036 \text{ M}$ در حلال DMF برای واکنش $[\text{H}_2\text{salen}] = 0.025 \text{ M}$ با $[\text{Cu}(\text{salbn})] = 0.0025 \text{ M}$ در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
- ۹۹ شکل ۳-۴۰: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[\text{NEt}_3] = 0.0054 \text{ M}$ در حلال DMF برای واکنش $[\text{H}_2\text{salen}] = 0.025 \text{ M}$ با $[\text{Cu}(\text{salbn})] = 0.0025 \text{ M}$ در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
- ۱۰۰ شکل ۳-۴۱: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[\text{NEt}_3] = 0.0072 \text{ M}$ در حلال DMF برای واکنش $[\text{H}_2\text{salen}] = 0.025 \text{ M}$ با $[\text{Cu}(\text{salbn})] = 0.0025 \text{ M}$ در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
- ۱۰۰ شکل ۳-۴۲: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[\text{NEt}_3] = 0.009 \text{ M}$ در حلال DMF برای واکنش $[\text{H}_2\text{salen}] = 0.025 \text{ M}$ با $[\text{Cu}(\text{salbn})] = 0.0025 \text{ M}$ در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
- ۱۰۱ شکل ۳-۴۳: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[\text{NEt}_3] = 0.0018 \text{ M}$ در حلال DMF

برای واکنش $[H_2salpn] = 0.025 M$ با $[Cu(salbn)] = 0.025 M$ در دمای

$25 \pm 0.1^\circ C$

شکل ۳-۴۴: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[NEt_3] = 0.054 M$ در حلال DMF

برای واکنش $[H_2salpn] = 0.025 M$ با $[Cu(salbn)] = 0.025 M$ در دمای

$25 \pm 0.1^\circ C$

شکل ۳-۴۵: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[NEt_3] = 0.072 M$ در حلال DMF

برای واکنش $[H_2salpn] = 0.025 M$ با $[Cu(salbn)] = 0.025 M$ در دمای

$25 \pm 0.1^\circ C$

شکل ۳-۴۶: نمودار تغییرات طیفی در حضور $[NEt_3] = 0.09 M$ در حلال DMF

برای واکنش $[H_2salpn] = 0.025 M$ با $[Cu(salbn)] = 0.025 M$ در دمای

$25 \pm 0.1^\circ C$

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲۳	جدول (۱-۱): مقادیر λ_{max} و μ_B برای کمپلکس‌های سری $Cu(sal-n)$
۵۶	جدول (۱-۳): مشخصات طیف‌های ارتعاشی لیگاندهای بازشیف آزاد و کمپلکس‌های آن در قرص KBr
۵۸	جدول (۲-۳): خصوصیات طیف الکترونی لیگاندهای بازشیف آزاد و کمپلکس‌های مس
۶۳	جدول (۳-۳): مقادیر ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش تبادل لیگاند H_2salen با $salpn$ در کمپلکس $[Cu(salpn)] = 0.02 M$ (واکنش ۱) در حلال استونیتریل و دمای ثابت $25 \pm 0.1^\circ C$ و قدرت یونی ثابت $[NaNO_3] = 0.1 M$
۶۵	جدول (۳-۴): مقادیر ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش تبادل لیگاند H_2salen با

salpn در کمپلکس $[Cu(salpn)] = 0.002 M$ در حضور $[H_2O] = 0.56 M$ در دمای ثابت $25 \pm 0.1^\circ C$ و قدرت یونی ثابت $[NaNO_3] = 0.1 M$ در حلال استونیتریل

۶۸ جدول (۳-۵): مقادیر ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش تبادل لیگاند بازشیف H_2salen در حضور غلظت‌های متفاوتی از تری‌اتیل‌امین، در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ و قدرت یونی ثابت $[NaNO_3] = 0.1 M$ و $[Cu(salpn)] = 0.002 M$ در حلال استونیتریل

۷۰ جدول (۳-۶): مقادیر ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش تبادل لیگاند salpn با H_2salen در حضور $[H_2O] = 0.56 M$ ، $[NEt_3] = 1/0.8 M$ و $[NEt_3] = 1/0.8 M$ در کمپلکس $[Cu(salpn)] = 0.002 M$

۷۱ جدول (۳-۷): مقادیر ثابت سرعت (k) برای واکنش تبادل لیگاند H_2salen با salpn در کمپلکس $[Cu(salpn)] = 0.002 M$ در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت NEt_3

۷۹ جدول (۳-۸): مقادیر ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش تبادل لیگاند H_2salen با salbn در کمپلکس $[Cu(salbn)] = 0.0025 M$ و دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ و قدرت یونی ثابت $[NaNO_3] = 0.1 M$ در حلال DMF

۷۹ جدول (۳-۹): مقادیر ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش تبادل لیگاند H_2salpn با salbn در کمپلکس $[Cu(salbn)] = 0.0025 M$ در حلال DMF و قدرت یونی ثابت $[NaNO_3] = 0.1 M$ ، در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$

۸۲ جدول (۳-۱۰): مقادیر ثابت سرعت واکنش تبادل لیگاند بازشیف H_2salen یا H_2salpn با غلظت ثابت $0.025 M$ مولار در حضور غلظت‌های متفاوتی از تری‌اتیل‌امین، در حلال DMF و $[Cu(salbn)] = 0.0025 M$ در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ و قدرت یونی ثابت $[NaNO_3] = 0.1 M$

فصل اول

مقدمه

۱-۱- واکنش‌های جانشینی

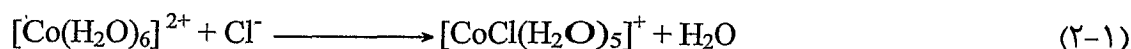
واکنش‌های جانشینی شامل جانشینی لیگاند کوئوردینه شده به فلز به وسیله یک لیگاند آزاد در محلول یا جانشینی یون فلزی موجود در کمپلکس با یون فلزی حلال پوش شده است. در طول انجام واکنش جانشینی، عدد اکسایش فلز تغییر نمی‌کند، اما تغییر عدد اکسایش محصول واکنش جانشینی امکان‌پذیر است [۱].

۱-۲- واکنش‌های جانشینی لیگاند:

واکنش‌های جانشینی لیگاند، واکنشی است که در آن یک باز لوئیس جانشین باز لوئیس دیگری که به یک اسید لوئیس متصل است، می‌شود:



این واکنش‌ها شامل واکنش‌های تشکیل کمپلکس نیز هستند، که گروه ترک کننده، یعنی باز جابجا شونده X در آن‌ها یک مولکول حلال و گروه وارد شونده، یعنی باز Y که جانشین X می‌شود، لیگاند دیگری است. نمونه‌ای از این نوع واکنش در زیر مشخص شده است:

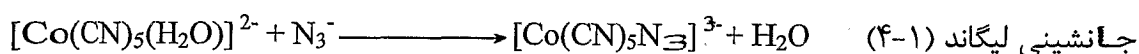
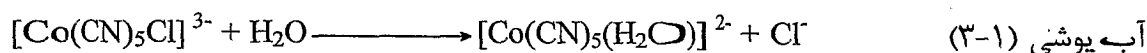


ثابت‌های تعادل واکنش‌های جانشینی را می‌توان برای رده بندی قدرت بازی لوئیس لیگاندها به کار برد. اما اگر بازهای لوئیس را بر اساس سرعت واکنش‌ها، مرتب کنیم، ممکن است ترتیبی متفاوت از ترتیب قدرت بازی آن‌ها به دست آید. بنابراین، در بررسی‌های سینتیکی، مفهوم تعادلی (ترمودینامیکی) قدرت بازی را با مفهوم سینتیکی قدرت هسته دوستی جایگزین می‌کنیم. منظور از واژه هسته دوستی، عبارت از نسبت سرعت حمله یک باز Y به یک کمپلکس به سرعت حمله باز صرغ Y° به آن کمپلکس است [۲].

مبادله لیگاندهای تک‌دندانه و چنددندانه در کمپلکس‌های فلزی برای تشکیل کمپلکس

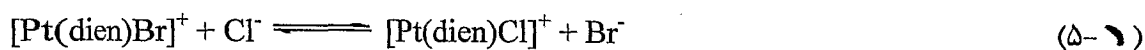
پایدارتر به دو روش انجام می‌شود:

۱- ابتدا آب‌پوشی و سپس جانشینی لیگاند که بیشتر در کمپلکس‌های هشت‌وجهی دیده می‌شود
[۱]



به همین دلیل در سینتیک بسیاری از واکنش‌ها، مرحله آب‌پوشی، نقش اصلی را دارد. به این روش، جانشینی غیر مستقیم^۱ گفته می‌شود.

۲- مبادله بدون دخالت مستقیم حلال یا جانشینی مستقیم^۲:



این مکانیسم بیشتر در کمپلکس‌های مسطح مربع دیده شده، اما در سایر ساختارهای

هندسی، هر دو روش مشاهده می‌شود [۱].

واکنش‌های تبادل لیگاند^۳ به صورت کلی



به دلیل اهمیتشان در فرایندهای بیولوژیکی مکانیسم آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۳ و ۴].

در این واکنش‌ها حدواسط نیز تشکیل می‌شود، به این صورت که لیگاند وارد شونده در فضای

کوئوردیناسیون اولیه وارد شده و سپس لیگاند ترک شونده خارج می‌شود. این فرایند در بعضی از

^۱Indirect Substitution

^۲Direct Substitution

^۳Ligand Exchange

سیستم‌هایی که میان پایداری ترمودینامیکی کمپلکس واکنش دهنده و واکنش پذیری آن رابطه معکوس وجود دارد، مشاهده شده است [۶ و ۵].

از جمله عواملی که بر سرعت واکنش‌های تبادل لیگاند در کمپلکس‌های مسطح مربع تأثیر می‌گذارد، می‌توان به اثر گروه وارد شونده (وابسته به قدرت نوکلئوفیلی لیگاند)، اثر گروه ترک شونده، اثر ترانس لیگاند مقابل گروه ترک شونده (اگر لیگاند ترانس نسبت به گروه ترک شونده، σ دهنده‌گی^۱ یا π پذیرندگی^۲ قوی داشته باشد، سرعت جانشینی لیگاند به شدت افزایش می‌یابد)، اثر فضایی سایر لیگاندها، اثر حلال و یون فلز مرکزی اشاره کرد.

البته وجود گونه‌های H^+ و OH^- و برخی یون‌های فلزی در محیط واکنش می‌تواند سرعت واکنش جانشینی لیگاندهای تک‌دندانه را افزایش دهد. این گونه‌ها می‌توانند به طور مستقیم در حالت گذار^۳ دخالت کرده و باعث تغییر ساختار یکی از واکنش‌دهنده‌ها شوند که ممکن است در حین واکنش مصرف شده (به عنوان شتاب‌دهنده^۴) یا بدون تغییر (به عنوان کاتالیست^۵) باقی بمانند. H^+ و یون فلزی (اسید لوئیس)، از طریق متصل شدن به لیگاند ترک شونده‌ای که دارای زوج الکترون تنها است (باز لوئیس)، پیوند آن را با فلز سست کرده و سرعت خروج لیگاند ترک شونده را افزایش می‌دهند و OH^- در واکنش‌های جانشینی از طریق مکانیسم باز مزدوج (SN1CB) اثر تسریع‌کنندگی دارد. ولی در واکنش‌های جانشینی کمپلکس‌های کی‌لیت^۶، H^+ ممکن است باعث کند شدن سرعت واکنش شود، زیرا می‌تواند با پروتونه کردن لیگاند کی‌لیت داخل محلول، قدرت کوئوردینه شدن آن را به فلز کاهش دهد. در حقیقت در این واکنش‌ها یک رقابت بین H^+ و فلز برای اتصال به لیگاند کی‌لیت وجود دارد [۱].

^۱ σ -Donor

^۲ π -Acceptor

^۳ Transition State

^۴ Accelerating

^۵ Catalyst

^۶ Chelate