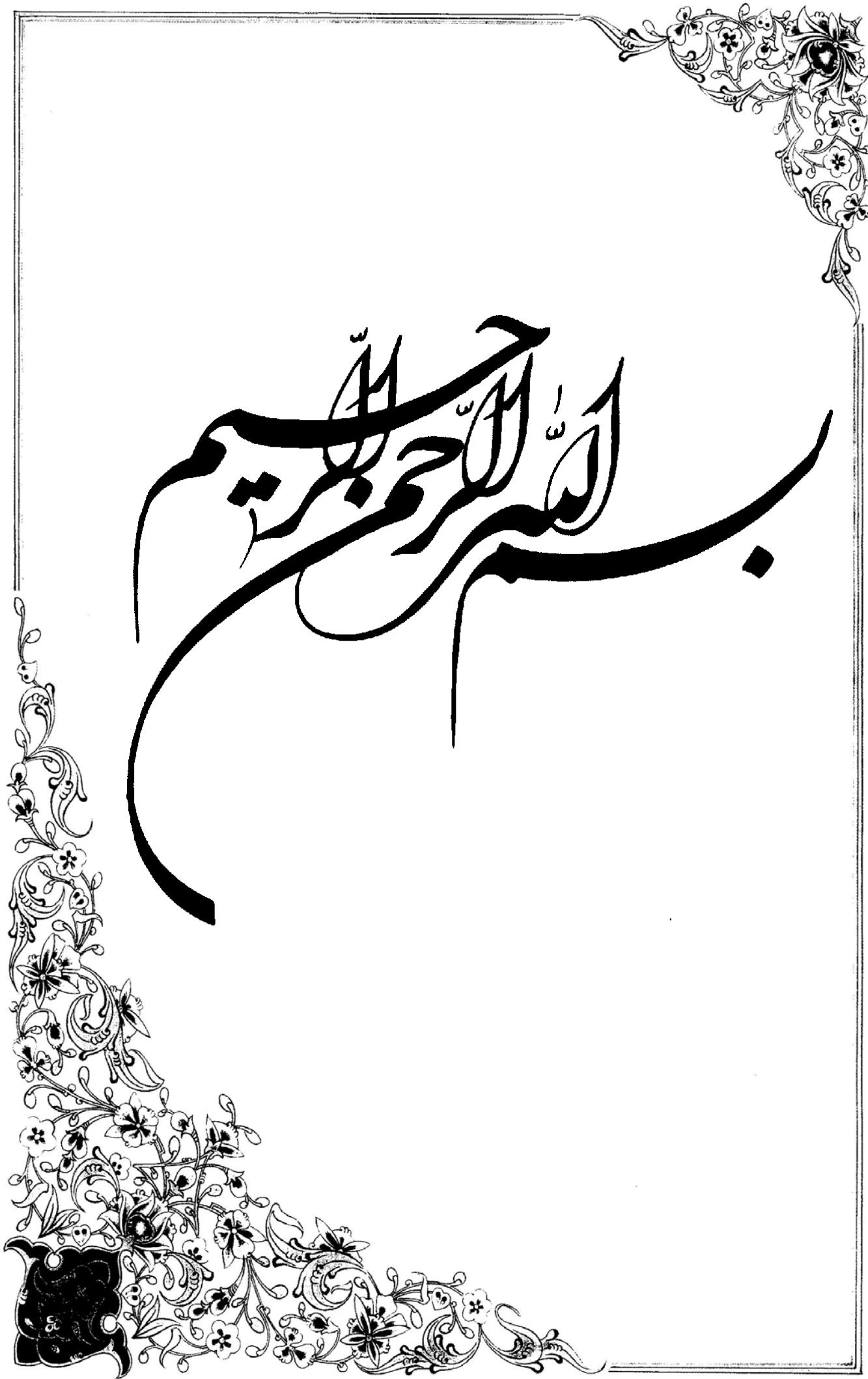


بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ





دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان: مطالعه ترمودینامیکی واکنش جانشینی لیگاند ۳-هیدروكسو پیریدین بر روی یک کمپلکس

(پلاتین (II))

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در شیمی معدنی

استاد راهنمای:

دکتر علیرضا اکبری

استاد مشاور:

دکتر محمد حکیمی

گردآورنده:

مهندی احمدی

شهریور ۱۳۸۸



١٣٨٨ / ٢ / ١٢ تاریخ:
شماره: ٦٧٩٤٦ موسیت:

دانشگاه سیام نور

جمهوری اسلامی ایران

سمه تعالی

تصویب نامه یابان نامه

پایان نامه تحت عنوان: مطالعه ترمودینامیکی واکنش جانشینی ۳-هیدروکسو پیریدین بر روی یک کمپلکس پلاتین (II) که توسط آقای مهدی احمدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شمی معادنی مرکز مشهد تهیه و به هیأت داوران ارائه گردیده است مورد تایید می باشد.

تاریخ دفاع: ۲۴/۰۶/۸۸

مکانیزم این روش

اعضای هیأت داوران :

نام و نام خانوادگی:	دکتر علیرضا اکبری
هیأت داوران	استاد راهنمای
مرتبه علمی	استاد دار
امضاء	دانشیار
دکتر محمد حکیمی	اسناد مشاور
دکتر محمود دلار	استاد داور
دکتر عبدالحسین مسعودی	نماینده گروه آموزشی استادیار

مشهد: خیابان امام خمینی ۴۰ - صندوق پستی ۹۱۹ تلفن: ۸۵۲۸۵۲۸ (۰۵۱) mashhad@pnu.ac.ir پست الکترونیک: ۸۵۲۸۵۲۰ (۰۵۱)



تاریخ: ۱۴۰۰/۷/۱
شماره: ۱۲۸۵
پیوست:

جمهوری اسلامی ایران

بسمه تعالى

صو و تجسسه دفاع از پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: مطالعه ترمودینامیکی واکنش جاوشینی ۳-هیدروکسو پیریدین بر روی یک کمپلکس پلاتین (III) که توسط آقای مهدی احمدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معنده مرکز مشهد تهیه و به هیأت داوران ارائه گردیده است مورد تایید می باشد.

تاریخ دفاع: ۸/۶/۲۴ نمره: ۱۹. فنزورهای درجه ارزشیابی: ۴۰/۴۰

اعضای هیأت داوران:



مشهد: خیابان امام خمینی ۴۰ - صندوق پستی ۹۱۹ تلفن: ۸۵۲۸۵۲۸ (۰۵۱) -
دورنگار: ۸۵۲۸۵۲۰ (۰۵۱) پست الکترونیک: mashhad@pnu.ac.ir

تشکر و قدر دانی:

سپاس و ستایش خداوند بزرگ و بکتا را که در پرتو لطف و عنایت بیکرانش اجرا و تدوین این پایان نامه میسر شد.

اجرا و تدوین این پایان نامه مدیون راهنمائی، مساعدت، هم فکری و مساعدت عزیزانی می باشد که بی تردید بدون آنان طی این طریق با مشکلات بسیار همراه بود. لذا بر خود می دانم که نهایت سپاسگذاری خود را از کلیه سرورانی که مرا در مراحل مختلف این پروژه یاری فرمودند ابراز نمایم. از استاد ارجمند جناب آقای دکتر علی رضا اکبری که همواره با سعه صدر و راهنماییهای ارزنده راهگشای این تحقیق بوده اند صمیمانه تشکر می نمایم و ایشان را به پاس زحمت های بی دریغشان می ستایم و بزرگگاریشان را ارج می نهم.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمود دلاور که زحمت مطالعه این پایان نامه را متقبل شدند بی نهایت سپاسگذارم.

و در نهایت کلیه دوستان و عزیزانی که در این دوره مرا یاری رساندند و ممکن است سهوا نامشان از قلم افتاده باشد پوزش خواسته و سپاسگذاری می نمایم.

مهدى احمدى

شهریور ۱۳۸۸

ساده و بی ریا

پیشکش به ساحت:

پدرم که:

برایم تجسم تلاش وزندگی بود. هم او که گفتمش بمان و نماند.

مادرم که:

دستم گرفت و پا به پا برد.

برادرها و خواهران عزیزم که:

در مسیر پر فراز و نشیب زندگی ام همواره سنگ صبور و پشتیبان من بوده اند.

و حضور زلال همه عزیزانی که هستند و در این دنیای کوچک خویشاوندی نزدیکی از عشق(ع) با هم داریم.

فهرست

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
مقدمه	۲
۱-۱ سیتیک و ترمو دینامیک واکنش های شیمیایی	۲
۲-۱) عوامل موثر بر پایداری ترمو دینامیکی کمپلکس ها	۳
۱-۲-۱) اثر حلال بر پایداری کمپلکس ها	۴
۱-۲-۲) اثر قدرت یونی بر ثابت پایداری کمپلکس ها	۶
۱-۲-۳) اثر pH و دما بر روی ثابت پایداری	۷
۱-۲-۴) ماهیت لیگاند	۷
۱-۲-۵) اثر کی لیت بر روی ثابت پایداری کمپلکس ها	۸
۱-۲-۶) اثر فضائی بر روی ثابت پایداری	۸
۱-۲-۷) اثر پتانسیل یونش و الکترو نگاتیوی بر روی ثابت پایداری	۹
۱-۳) روش های تعیین ثابت پایداری کمپلکس	۹
۱-۳-۱) روش اسپکترو فوتومتری (UV-VIS)	۱۱

۱۲.....	۱-۳-۱-۱ روشن تغییرات پیوسته (روشن جاب)
۱۳.....	۱-۳-۲-۱ روشن نسبت مولی
۱۵.....	۱-۳-۲-۲ روشن انحلال پذیری
۱۵.....	۱-۳-۳-۳ روشن تبادل یون
۱۶.....	۱-۴-۳-۴ طیف سنجی IR
۱۶.....	۱-۳-۴-۵ روشن های پتانسیو متري
۱۷.....	۱-۴-۴ واکنش های جانشینی
۱۸.....	۱-۴-۴-۱ امکانیسم واکنشهای استخلافی
۱۹.....	۱-۴-۴-۲ واکنش های استخلافی در کمپلکس های مسطح مربعی
۲۰.....	۱-۴-۴-۳ بررسی مکانیسم واکنش های استخلافی در کمپلکس های مسطح مربعی
۲۲.....	۱-۴-۴-۴ فاکتور های موثر بر واکنش پذیری کمپلکس های مسطح مربعی
۲۲.....	۱-۴-۴-۵-۱ اثر گروه وارد شونده
۲۵.....	۱-۴-۴-۵-۲ تاثیر گروه های دیگر موجود در کمپلکس
۲۵.....	۱-۴-۴-۶-۱ اثر ترانس
۲۵.....	۱-۴-۴-۶-۲-۱ نفوذ ترانس

۴۰	۱-۳-۳ روش بدست آوردن K_{eq} با استفاده از نرم افزار Kaliedagraph
۴۲	۱-۳-۱-۱ تعیین ثابت تعادل در دمای $15^{\circ}C$
۴۳	۱-۳-۴ طریقه بدست آوردن مقادیر ترمودینامیکی ΔS° و ΔH°
۴۳	۱-۳-۵: نتایج آزمایش واکنش در دمای $17^{\circ}C$
۴۷	۱-۳-۱-۵ تعیین K_{eq} در دمای $17^{\circ}C$
۴۸	۱-۳-۶: نتایج آزمایش واکنش در دمای $20^{\circ}C$
۵۰	۱-۳-۱-۶-۱ تعیین K_{eq} در دمای $20^{\circ}C$
۵۱	۱-۳-۷: نتایج آزمایش واکنش در دمای $30^{\circ}C$
۵۲	۱-۳-۱-۷-۱ تعیین K_{eq} در دمای $30^{\circ}C$
۵۴	۱-۳-۸ نمودار Overlay مربوط به واکنش مورد بررسی در حلال استون
۵۵	۱-۳-۹ محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جانشینی مورد بررسی در حلال استون
۵۷	۲-۳-۲ بررسی ترمودینامیکی واکنش جانشینی لیگاند ۳-هیدروکسو پیریدین بر روی کمپلکس پلاتین(II) به فرمول cis-[Pt(<i>p</i> -Tol) ₂ (SMe ₂) ₂]
۵۷	۱-۲-۳ مقدمه
۵۷	۱-۲-۲-۲ نتایج آزمایش واکنش در دمای $13^{\circ}C$
۶۰	۱-۲-۲-۲-۱ تعیین K_{eq} در دمای $13^{\circ}C$

۶۱	۳-۲-۳: نتایج آزمایش واکنش در دمای 15°C
۶۲	۳-۲-۳-۱: تعیین K_{eq} در دمای 15°C
۶۵	۳-۲-۴: نتایج آزمایش در دمای $17/5^{\circ}\text{C}$
۶۳	۳-۲-۴-۱: تعیین K_{eq} در دمای $17/5^{\circ}\text{C}$
۶۵	۳-۲-۵: نتایج آزمایش واکنش در دمای 20°C
۶۶	۳-۲-۵-۱: تعیین K_{eq} در دمای 20°C
۶۶	۳-۲-۶: نمودار Overlay مربوط به واکنش مورد بررسی در حلال بنزن
۶۷	۳-۲-۷: محاسبه پارامترهای ترمو دینامیکی واکنش جانشینی مورد بررسی در حلال بنزن
۶۹	۳-۳-۳: بررسی ترمو دینامیکی واکنش جانشینی لیگاند ۳-هیدروکسو پیریدین بر روی کمپلکس پلاتین(II) به فرمول cis- $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{SMe}_2)_2]$
۶۹	۳-۳-۱: مقدمه
۶۹	۳-۲-۳: نتایج آزمایش در دمای 17°C
۷۲	۳-۲-۳-۱: تعیین K_{eq} در دمای 17°C
۷۳	۳-۳-۳: نتایج آزمایش واکنش در دمای 20°C
۷۵	۳-۳-۳-۱: تعیین K_{eq} در دمای 20°C
۷۶	۳-۳-۴: نتایج آزمایش واکنش در دمای 25°C

۷۷.....	۱-۴-۳-۳ تعیین K_{eq} در دمای $25^{\circ}C$
۷۷.....	۳-۳-۳ نتایج آزمایش واکنش در دمای $30^{\circ}C$
۷۸.....	۱-۵-۳-۳ تعیین K_{eq} در دمای $30^{\circ}C$
۷۹.....	۳-۳-۳ نمودار Overlay مربوط به واکنش مورد بررسی در حلال اتانول
۸۰.....	۳-۳-۳ محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جانشینی مورد بررسی در حلال اتانول
۸۲.....	۳-۳-۳ اثر دما بر روی ثابت تعادل
۸۳.....	۳-۳-۳ نتیجه گیری در خصوص تعویض حلال
۸۶.....	۳-۴-۳ شناسائی کمپلکس cis- [Pt (<i>p</i> -Tol) ₂ (C ₆ H ₄ NO) ₂]
۹۰	References

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ نمودار تغییرات پیوسته مربوط به یک کمپلکس با نسبت ۱,۱ ۱۲
- شکل ۱-۲ نمودار نسبت مولی مربوط به یک کمپلکس با نسبت استوکیو متری ۱:۱ ۱۴
- شکل ۱-۳: شمای کلی نمودار انرژی بر حسب پیشرفت واکنش ۱۹
- شکل ۱-۴: مسیر های پیوستنی واکنشهای جانشینی لیگاند در کمپلکس های مسطح مربعی ۲۱
- شکل ۱-۵: ویژگی دو مسیر واکنش در مکانسیم پیوستنی ۲۲
- شکل ۱-۶ مقایسه ضریب های S برای دو کمپلکس cis و trans ۲۴
- شکل ۱-۷ ضعیفتر شدن پیوند ترانس در نتیجه جایگزین شدن لیگاند قطبش پذیرتر ۲۶
- شکل ۱-۸ لیگاند پذیرنده π در موقعیت ترانس سبب تغییر پذیری شده است ۲۷
- شکل ۱-۹: اثر گروه ترک کننده در واکنشهای جانشینی ۲۷
- شکل ۲-۱: نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) ۳۲
- شکل ۲-۲: تغییرات جذب بر حسب طول موج در دمای 15°C در حلال استون ۳۵
- شکل ۲-۳: نمودار جذب بر حسب لیگاند افروده شده قبل از فیتینگ ۳۷
- شکل ۲-۴: نمودار فیت جذب در دمای 15°C ۴۲
- شکل ۲-۵ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 17°C در حلال استون ۴۴

شکل ۳-۳ نمودار جذب بر حسب مولاریته لیگاند قبل از فیتاسیون در دمای 17°C و در طول موج های مختلف.....
۴۶.....

شکل ۳-۵ نمودار جذب بر حسب مولاریته لیگاند بعد از فیتاسیون در دمای 17°C
۴۷.....

شکل ۳-۶ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 20°C
۴۸.....
شکل ۳-۷ نمودار جذب بر حسب غلظت قبل از فیتاسیون در دمای 20°C و در طول موج های مختلف.....
۵۰.....

شکل ۳-۸ منحنی جذب بر حسب غلظت قبل و بعد از فیتاسیون در دمای 20°C
۵۱.....

شکل ۳-۹ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 30°C
۵۱.....

شکل ۳-۱۰ نمودار جذب بر حسب غلظت لیگاند قبل از عمل فیتاسیون در دمای 30°C
۵۲.....

شکل ۳-۱۱ نمودار جذب بر حسب غلظت قبل و بعد از عمل فیتاسیون در دمای 30°C
۵۴.....

شکل ۳-۱۲ نمودار Overly واکنش [cis-[Pt(*p*-Tol)₂(SMer)₂] با لیگاند $3\text{-هیدروکسو پیریدین}$ در طول موج nm ۳۳۰ و در دماهای مختلف در حلال استون.....
۵۵.....

شکل ۳-۱۳ نمودار LnKeq بر حسب $T/1$ در حلال استون و در دماهای مختلف.....
۵۶.....

شکل ۳-۱۴ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 13°C و در حلال بنزن.....
۵۹.....

شکل ۳-۱۵ نمودار جذب بر حسب غلظت لیگاند افزوده شده و نمودار فیت واکنش در دمای 13°C
۶۰.....

شکل ۳-۱۶ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 15°C
۶۱.....

شکل ۳-۱۷ نمودار جذب بر حسب غلظت لیگاند افزوده شده و نمودار فیت واکنش در دمای 15°C ۶۲

شکل ۳-۱۸ نمودار جذب بر حسب طول موج در دمای $17/5^{\circ}\text{C}$ ۶۳

شکل ۳-۱۹ نمودار جذب بر حسب غلظت لیگاند افزوده شده و نمودار فیت واکنش در دمای $17/5^{\circ}\text{C}$ ۶۴

شکل ۳-۲۰ نمودار جذب بر حسب طول موج در دمای 20°C ۶۵

شکل ۳-۲۱ نمودار جذب بر حسب غلظت لیگاند افزوده شده و نمودار فیت واکنش در دمای 20°C ۶۶

شکل ۳-۲۲ Overly مربوط به واکنش ۳-هیدروکسو پیریدین با کمپلکس پلاتین(II) در حلال بنزن و در ۶۷ دماهای مختلف

شکل ۳-۲۳ نمودار LnK_{eq} بر حسب $T/1$ در طول موج اختصاصی 330 nm ۶۸

شکل ۳-۲۴ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 17°C و در اتانول ۷۲

شکل ۳-۲۵ نمودار جذب بر حسب مولاریته لیگاند در دمای 17°C ۷۳

شکل ۳-۲۶ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 20°C ۷۴

شکل ۳-۲۷ نمودار جذب بر حسب مولاریته لیگاند در دمای 20°C ۷۵

شکل ۳-۲۸ نمودار جذب بر حسب طول موج در دمای 25°C و در حلال اتانول ۷۶

شکل ۳-۲۹ نمودار جذب بر حسب مولاریته لیگاند در دمای 25°C ۷۷

شکل ۳-۳۰ نمودار جذب بر حسب طول موج (nm) در دمای 30°C ۷۸

شکل ۳-۳۱ نمودار جذب بر حسب مولاریته لیگاند در دمای 30°C ۷۹

شکل ۳-۳۲ نمودار Overly واکنش مورد بررسی در دماهای مختلف و در طول موج ۳۳۰ انومتر

شکل ۳-۳۳ نمودار LnKeq بر حسب $T/1$ در حال اтанول و در دماهای مختلف

شکل ۳-۳۴ طیف FTIR مربوط به کمپلکس cis- [Pt (*p*-Tol)₂(SMe₂)₂]

شکل ۳-۳۵ طیف FTIR مربوط به لیگاند ۳-هیدروکسو پیریدین

شکل ۳-۳۶ طیف FTIR مربوط به کمپلکس cis- [Pt (*p*-Tol)₂(C₆H₅NO)₂]

شکل ۳-۳۷ طیف الکترونی مربوط به کمپلکس cis- [Pt (*p*-Tol)₂(C₆H₅NO)₂]

شکل ۳-۳۸ طیف رزنانس مغناطیس هسته مربوط به کمپلکس cis- [Pt (*p*-Tol)₂(C₆H₅NO)₂] گرفته شده

شکل ۳-۳۹ طیف گسترش یافته رزنانس مغناطیس هسته مربوط به کمپلکس cis- [Pt (*p*-Tol)₂(C₆H₅NO)₂] گرفته شده توسط دستگاه ۵۰۰ MHZ

شکل ۳-۴۰ طیف گسترش یافته رزنانس مغناطیس هسته مربوط به کمپلکس cis- [Pt (*p*-Tol)₂(C₆H₅NO)₂] گرفته شده توسط دستگاه ۵۰۰ MHZ

فهرست جداول

جدول ۱-۱ فاکتور تمايز نوکلئوفيلی	۲۴
جدول ۲-۱ اثر ليگاند ترانس در واکنش جانشيني ليگاند Cl^- در كمپلکس $[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)_2\text{L}]$	۲۵
جدول ۲-۲: جدول مورد نياز برای تنظيم حجم های مورد نياز در هر افزایش از ليگاند	۳۴
جدول ۲-۳: روند تغييرات جذب در طول موج های مختلف	۳۶
جدول ۳-۱ روند تغييرات جذب در طول موج های مختلف در حلال استون و دمای 17°C	۴۵
جدول ۳-۲ روند تغييرات جذب در طول موج های مختلف در دمای 20°C	۴۹
جدول ۳-۳ روند تغييرات جذب در دمای 30°C و در طول موج های مختلف	۵۲
جدول ۴-۳ مقادير K_{eq} بدست آمده در حال استون و در دماهای مختلف	۵۶
جدول ۵-۳ مقادير K_{eq} حاصل از واکنش جانشيني مورد بررسی در حال بنزن	۶۷
جدول ۶-۳ مقادير حجمی مورد نياز ليگاند در هر مرحله از تزریق	۷۰
جدول ۷-۳ مقادير K_{eq} حاصل از واکنش جانشيني مورد بررسی در حال اتانول	۸۱

جدول ۳-۸ مقادیر ثابت تعادل در حلال های مختلف و در دما های مختلف..... ۸۲

جدول ۹-۳ مقدار ΔH^0 محاسبه شده در حلال های مختلف..... ۸۳

جدول ۱۰-۳ پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در حلال های بنزن، استون و اتانول..... ۸۴

جدول ۱۱-۳ پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در حلال های بنزن، استون و اتانول..... ۸۴

جدول علائم اختصاری

مفهوم	علامة اختصاری
عدد دهنگی حلال	DN
استیل استوناتو	acac
مرحله تعیین کننده سرعت	RDS
دی متیل فرم آمید	DMF
دی متیل سولفوکسید	DMSO
آنتروپی	ΔS°
آنالپی	ΔH°
انرژی آزاد	ΔG°
پارا تولیل	p-Tol
نمودار کلی	Overly
میکرولیتر	μL
ثابت تعادل	K_{eq}
غلظت مولی فلز	M _L

چکیده

واکنشهای جایگزینی تعادلی کمپلکس های پلاتین از فرایندهای اساسی در شیمی فلزات واسطه می باشند و مخصوصا واکنش آنها با لیگندهای بیولوژیکی نیتروژن دهنده مورد توجه است. با توجه به این موضوع واکنش جانشینی لیگاند ۳-هیدروکسو پیریدین بر روی کمپلکس پلاتین (II) در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق از تکنیک اسپکتروسکوپی (uv)، با استفاده از روش نسبت مولی، برای تعیین ثابت تعادل واکنش مورد نظر استفاده شده است. رسم تمامی نمودارها و محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی توسط نرم افزار خاصی به نام KaleidaGraph صورت گرفته است. اندازه گیری ها در غلظت ثابت کمپلکس و در غلظت متغیر لیگاند صورت پذیرفته است. واکنش جانشینی مورد نظر در حلال های بنزن، اتانول و استون مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به وابستگی تشکیل کمپلکس ها به درجه حرارت، مقادیر ترمودینامیکی ΔH° و ΔS° مربوط به واکنش تشکیل کمپلکس در حلال های فوق ذکر تعیین شده است. در تمامی موارد با افزایش دما مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی بدست آمده بزرگتر نیز افزایش نشان داده است. در همه موارد، تشکیل کمپلکس ها از نظر آنتالپی نامناسب و از نظر آنتروپی مساعد است. مقدار تغییرات انرژی آزاد گیس در دمای $25^\circ C$ در هر سه حلال کار شده منفی بدست آمده است که نشان از خود به خودی بودن واکنش در دمای اتفاق دارد. از طرف دیگر مقدار ثابت پایداری کمپلکس فوق با افزایش ثابت دی الکتریک حلال ها کاهش یافته که این با عدد دهنده گی حلال ها ارتباط دارد، به عبارت دیگر با افزایش عدد دهنده گی حلال مقدار ثابت پایداری کمپلکس کاهش یافته است.