

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

سینتیک و مکانیسم واکنش تبادل لیگاندهای بزرگ حلقه چهار  
نیتروژنی با کمپلکس‌های دی‌آمینو دی‌آمید مس (II)

استاد راهنما:

دکتر رسول وفازاده

استاد مشاور:

دکتر علیرضا گرجی

پژوهش و نگارش:

قاسم زارع صدرآبادی

آذرماه ۱۳۸۸

## چکیده

در این پایان نامه، لیگاندهای  $\text{bcen}$ ،  $\text{bctn}$  و  $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$  و کمپلکس‌های مس (II) آن‌ها تهیه و به وسیله طیف سنجی UV-Vis و IR شناسایی شد. مطالعه سینتیک تبادل لیگاند بین کمپلکس‌های  $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$  و  $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$  و غلظت‌های اضافی لیگاند  $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$  در حلال DMF و قدرت یونی 0.1 M از  $\text{NaClO}_4$  در دمای محیط با استفاده از طیف سنجی مرئی با دستگاه UV-Vis تغییرات جذب مخلوط واکنش در طول موجی که بیشترین تغییرات جذب میان واکنش دهنده‌ها و محصولات وجود دارد دنبال شد.

داده‌های حاصل از واکنش تبادل لیگاند برای واکنش  $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$  و لیگاند  $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$  نشان داد که واکنش دومرحله‌ای است. تحت شرایط  $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2 \gg [\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2]$  ثابت سرعت‌های دو مرحله  $K_{\text{obs}(1)}$  و  $K_{\text{obs}(2)}$  با منطبق کردن جذب مخلوط واکنش بر حسب زمان به دست آمد، مقادیر  $K_{\text{obs}(1)}$  و  $K_{\text{obs}(2)}$  سینتیک اشباع را برای واکنش تبادل لیگاند نشان می‌دهد. براساس این نتایج مکانیسم واکنش تبادل لیگاند پیشنهاد شد.

داده‌های حاصل از واکنش تبادل لیگاند برای واکنش  $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$  و لیگاند  $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$  نشان داد که واکنش یک‌مرحله‌ای است. تحت شرایط  $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2 \gg [\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2]$  ثابت سرعت واکنش  $k$  با استفاده از مقادیر  $K_{\text{obs}}$  به دست آمد. براساس این نتایج مکانیسم واکنش تبادل لیگاند پیشنهاد شد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: .....
۱	مقدمه و تئوری .....
۲	۱-۱- مقدمه .....
۳	۱-۲- واکنش‌های ترکیبات کوئوردیناسی .....
۳	۱-۳- مشخصات واکنش‌های جانشینی .....
۶	۱-۴- سرعت واکنش و قانون سرعت .....
۶	۱-۵- فرم‌های مختلف قانون سرعت .....
۷	۱-۶- تبدیل شبه ثابت سرعت به ثابت سرعت واقعی .....
۱۰	۱-۷- عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی .....
۱۰	۱-۷-۱- اثر غلظت .....
۱۰	۱-۷-۲- اثر دما .....
۱۱	۱-۷-۳- اثر قدرت یونی .....
۱۲	۱-۷-۴- اثر pH .....
۱۴	۱-۸- روش‌های طیف‌سنجی برای دنبال کردن پیشرفت یک واکنش .....
۱۴	۱-۸-۱- استفاده از ناحیه‌ی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای بررسی سینتیک واکنش‌ها .....
	۱-۸-۲- استفاده از H-NMR برای بررسی پیشرفت واکنش کمپلکس $\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{THF}$ و
۱۶	لیگاند $\text{H}_2\text{sap}^n$ .....
۱۷	۱-۹- چند نمونه از واکنش‌های تبادل لیگاند .....
۲۳	۱-۱۰- اثر حلال بر واکنش‌های جابجائی لیگاند .....

۱۱-۱-فاکتورهای مؤثر در پایداری ساختار کمپلکس	۲۵
۱-۱۱-۱- اثر طول زنجیر بر ساختار	۲۶
۲-۱۱-۱- اثر یون فلز مرکزی بر پایداری کمپلکس	۲۸
۱۲-۱- لیگاندهای بزرگ حلقه و واکنش‌های جانشینی شامل آنها	۳۰
۱۳-۱- اثر انعطاف‌ناپذیری لیگاندهای بزرگ حلقه بر روی سرعت واکنش	۳۱
۱۴-۱- کاربرد کمپلکس محصول واکنش $[\text{Cu}(\text{N}_4\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$	۳۵
فصل دوم:	۳۷
بخش تجربی	۳۷
۱-۲- مشخصات دستگاه‌های استفاده شده	۳۸
۲-۲- تهیه ترکیبات اولیه	۳۸
۱-۲-۲- سنتز لیگاند bcn	۳۸
۲-۲-۲- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bcn})](\text{NO}_3)_2$	۳۹
۳-۲-۲- سنتز لیگاند bctn	۴۰
۴-۲-۲- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$	۴۱
۵-۲-۲- سنتز لیگاند $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$	۴۱
۶-۲-۲- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}(\text{N}_4\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$	۴۳
۳-۲- مطالعه سرعت واکنش	۴۴
۱-۳-۲- تعیین ضریب جذب مولی کمپلکس (ε)	۴۷
۲-۳-۲- تبدیل واکنش به مرتبه پایین‌تر	۵۰
فصل سوم:	۵۲
بحث و نتیجه‌گیری	۵۲
۱-۳- بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌های	۵۳

۵۳	.....bcen	و لیگاند	$[Cu(bcen)](NO_3)_2$	کمپلکس (IR)	طیف زیر قرمز	۲-۳
۵۵	.....bctn	و لیگاند	$[Cu(bctn)](NO_3)_2$	کمپلکس (IR)	طیف زیر قرمز	۳-۳
۵۶	.....	و لیگاند آزاد	$[Cu(N_4H_2)](ClO_4)_2$	کمپلکس (IR)	طیف زیر قرمز	۴-۳
۵۸	.....	با لیگاند	$N_4H_2(ClO_4)_2$	کمپلکس $[Cu(bctn)](NO_3)_2$	واکنش سینتیک	۵-۳
۶۱	.....	کمپلکس $[Cu(bctn)](NO_3)_2$	و لیگاند $N_4H_2(ClO_4)_2$	تبادل	واکنش مکانیسم	۶-۳
۶۳	.....	با لیگاند	$N_4H_2(ClO_4)_2$	کمپلکس $[Cu(bcen)](NO_3)_2$	واکنش سینتیک	۷-۳
۶۶	.....	کمپلکس $[Cu(bcen)](NO_3)_2$	و لیگاند $N_4H_2(ClO_4)_2$	تبادل	واکنش مکانیسم	۸-۳
۶۹	اطلاعات تکمیلی:					
۶۹	طیف‌های UV- Vis و IR					
۸۲	مراجع					

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: ثابت سرعت تشکیل برای واکنش‌های مس (II) ..... ۳۳	
جدول ۱-۲: مقادیر جذب و غلظت برای سه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$ ، $[\text{Cu}(\text{N}_4\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ و $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$ و محاسبه ضریب جذب مولی آن‌ها ۴۸	
جدول ۱-۳: فرکانس‌های ارتعاشی مهم در کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$ و لیگاند آزاد bcen با استفاده از تکنیک AT-IR بر حسب $\text{cm}^{-1}$ ..... ۵۴	
جدول ۲-۳: فرکانس‌های ارتعاشی مهم در کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$ و لیگاند آزاد bctn با استفاده از تکنیک AT-IR بر حسب $\text{cm}^{-1}$ ..... ۵۶	
جدول ۳-۳: فرکانس‌های ارتعاشی مهم در کمپلکس‌های $[\text{Cu}(\text{N}_4\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ و لیگاند آزاد $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$ با استفاده از تکنیک AT-IR بر حسب $\text{cm}^{-1}$ ..... ۵۷	
جدول ۴-۳: داده‌های حاصل از محاسبه $k_{\text{obs}}$ برای واکنش لیگاند $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$ با کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$ در حلال DMF ..... ۵۹	
جدول ۵-۳: داده‌های حاصل از محاسبه $k_{\text{obs}}$ برای واکنش کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$ با لیگاند $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$ ..... ۶۵	

فهرست طیف‌ها

صفحه	عنوان
۷۰	شکل ۳-۷: طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$
۷۰	شکل ۳-۸: طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Cu}(\text{N}_4\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$
۷۱	شکل ۳-۹: طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$
	شکل ۳-۱۰: نمودار طیف الکترونی برای واکنش $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$ (۰/۰۱۳ M) با $\text{N}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$ (۰/۰۱۳ M) در حلال DMF در دمای $25^\circ\text{C}$
۷۲	شکل ۳-۱۱: نمودار طیف الکترونی برای واکنش $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$ (۰/۰۱۳ M) با $\text{N}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$ (۰/۰۶۵ M) در حلال DMF در دمای $25^\circ\text{C}$
۷۳	شکل ۳-۱۲: نمودار طیف الکترونی برای واکنش $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$ (۰/۰۱۳ M) با $\text{N}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$ (۰/۰۱۳ M) در حلال DMF در دمای $25^\circ\text{C}$
۷۴	شکل ۳-۱۳: طیف IR لیگاند bcen به صورت Neat
۷۶	شکل ۳-۱۴: طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bcen})](\text{NO}_3)_2$ به صورت Neat
۷۷	شکل ۳-۱۵: طیف IR لیگاند bctn به صورت Neat
۷۸	شکل ۳-۱۶: طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{bctn})](\text{NO}_3)_2$ به صورت Neat
۷۹	شکل ۳-۱۷: طیف IR لیگاند $\text{N}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$ به صورت Neat
۸۰	شکل ۳-۱۸: طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{N}_4\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ به صورت Neat
۸۱	



# فصل اول

مقدمه و تئوری

## ۱-۱- مقدمه

شیمی ترکیبات کوئوردیناسیون<sup>۱</sup>، فرآیندها و واکنش‌های گوناگون و پیچیده‌ای را شامل می‌شود که بررسی دقیق و کامل آن‌ها به دانشی ژرف از سینتیک و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌ها نیاز دارد.

در سینتیک<sup>۲</sup> سرعت واکنش، قانون سرعت واکنش و چگونگی انجام واکنش مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. آنچه که در سینتیک مهم است مسیر تبدیل واکنشگرها به فرآورده‌ها و تعیین تمام مراحل که واکنشگرها به فرآورده‌ها تبدیل می‌شوند [۱].

هدف اصلی بررسی سینتیک واکنش‌ها به‌دست آوردن قانون سرعت واکنش است، که براساس آن می‌توان مسیری برای انجام واکنش پیشنهاد کرد. برای هر واکنش یک قانون سرعت وجود دارد که ارتباط بین غلظت واکنشگرها را با سرعت واکنش بیان می‌کند. قانون سرعت یک واکنش را نمی‌توان با در نظر گرفتن استوکیومتری آن پیش بینی کرد، تنها به‌طور تجربی مشخص می‌شود [۲].

برای به‌دست آوردن مکانیسم واکنش باید تغییرات غلظت واکنشگرها را پس از شروع واکنش به دقت بسنجیم و سرعت واکنش را به‌طور تجربی اندازه‌گیری کنیم. البته سنجش سرعت به‌تنهایی برای پیش‌بینی مکانیسم واکنش کافی نخواهد بود. زیرا نتایج حاصل را می‌توان اغلب به چندین واکنش نسبت داد [۳].

برای بررسی جزئیات مکانیسم در سیستم مورد مطالعه باید واکنش دهنده‌ها، نسبت استوکیومتری و محصولات مشخص باشد [۴و۲].

---

1- Coordination  
2- Kinetic

## ۲-۱- واکنش‌های ترکیبات کوئوردیناسی

واکنش ترکیبات کوئوردیناسیون به دو دسته بزرگ تقسیم می‌شوند:

الف- واکنش‌های جانشینی<sup>۱</sup>

ب- واکنش‌های اکسایشی و کاهش<sup>۲</sup>

## ۳-۱- مشخصات واکنش‌های جانشینی

فرایند واکنش جانشینی، تمام حوزه شیمی کوئوردیناسیون را در بر می‌گیرد. درک سینتیک واکنش‌های جانشینی می‌تواند برای بیان بهترین شرایط در روش‌های ترکیبی و تجزیه‌ای حائز اهمیت باشد و رفتار فلز و آنزیم‌های<sup>۳</sup> فعال‌کننده فلز را گسترش می‌دهد [۵].

به‌طور کلی واکنش‌های جانشینی را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

۱- جانشینی لیگاند کوئوردینه شده به فلز به‌وسیله لیگاند آزاد (Ligand Exchange)

۲- جانشینی یون فلزی موجود در کمپلکس با یون فلزی حلال‌پوش شده (Metal Exchange)

در واکنش جانشینی لیگاند یک باز لوویس<sup>۱</sup> جانشین باز لوویس دیگری که به اسید متصل است می‌شود.

---

1- Substitution Reaction  
2- Redox Reaction  
3- Enzyme



واکنش‌های معرفی شده به وسیله معادله (1-1) شامل سه حالت مختلف هستند:

الف- آنیون‌دار کردن<sup>۱</sup>: واکنشی که در آن آنیون جانشین لیگاند کوئوردینه شده می‌شود.

ب- حلال‌کافت<sup>۲</sup>: واکنشی که در آن حلال جانشین لیگاند کوئوردینه می‌شود.

ج- لیگاند‌دار کردن<sup>۳</sup>: واکنشی که در آن لیگاند کوئوردینه شده توسط لیگاند دیگری جانشین می‌شود.

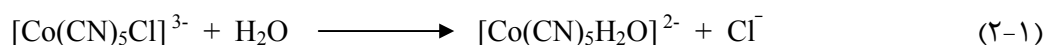
حالت الف و ب بیشتر در کمپلکس‌های هشت وجهی<sup>۴</sup> و حالت ج بیشتر در کمپلکس‌های مسطح مربعی<sup>۵</sup> دیده می‌شود.

در کمپلکس‌های هشت وجهی واکنش‌های تبادل لیگاند<sup>۶</sup> به کندی انجام می‌شود. بنابراین هیچ مشکلی در اندازه‌گیری سرعت این واکنش‌ها وجود ندارد. اما در کمپلکس‌های مسطح مربع با فلزهایی مانند Ni(II), Pd(II), Cu(II) و Au(III) به دلیل سرعت بالای واکنش جانشینی از روش‌های جدید دنبال کردن واکنش‌های سریع بیشتر استفاده می‌شود. از جمله روش‌های رایج برای بررسی سرعت این واکنش‌ها روش‌های طیفی UV و NMR است و به ندرت از روش‌های هدایت‌سنجی و تبادل ایزوتوپی رادیواکتیو هم استفاده می‌شود [۶-۷].

مبادله لیگاندهای تک‌دندانه و چنددندانه در کمپلکس‌های فلزی برای تشکیل کمپلکس پایدارتر به دو روش انجام می‌شود:

- 
- 1- Lowis Base
  - 2- Anionation
  - 3- Solvolysis
  - 4- Ligation
  - 5- Octahedral
  - 6- Squar Planner
  - 7- Ligand Exchange

۱- ابتدا حلال پوشی و سپس جانشینی لیگاند که بیشتر در کمپلکس‌های هشت‌وجهی دیده می‌شود.



۲- جانشینی مستقیم<sup>۱</sup> یا مبادله بدون دخالت حلال



این مکانیسم بیشتر در کمپلکس‌های مسطح مربع دیده می‌شود. اما در سایر ساختارهای هندسی هر دو روش مشاهده می‌شود [۱].

واکنش‌های جانشینی به دلیل اهمیت در فرآیندهای بیولوژیکی<sup>۲</sup> از نظر مکانیسم مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۸-۹]. در این واکنش‌ها معمولاً حد واسط گونه‌ای است که لیگاند وارد شونده در فضای کوئوردیناسیون اولیه وارد و سپس لیگاند ترک‌شونده خارج می‌شود. این فرآیند در بعضی از سیستم‌هایی که میان پایداری ترمودینامیکی<sup>۳</sup> کمپلکس واکنش‌دهنده و واکنش‌پذیری آن رابطه معکوس وجود دارد مشاهده شده است [۱۰-۱۱].

---

1- Direct Substitution  
2- Biological  
3- Termodinamic

## ۴-۱- سرعت واکنش و قانون سرعت

سرعت واکنش به صورت تغییر در غلظت یکی از واکنش دهنده‌ها، R یا محصولات P نسبت به زمان تعریف می‌شود:

$$\text{سرعت} = -d[R]/dt = n \times d[P]/dt \quad (۵-۱)$$

علامت منفی نشان دهنده‌ی مصرف واکنش دهنده است.  $n$  معمولاً یک است، اما زمانی که بیش از یک ملکول محصول تولید می‌شود  $n$  از یک بزرگتر خواهد شد. دیمانسیون سرعت واکنش معمولاً مول بر لیتر بر ثانیه ( $\text{Ms}^{-1}$ ) است [۱].

## ۵-۱- فرم‌های مختلف قانون سرعت

قانون سرعت یک واکنش را می‌توان به دو شکل دیفرانسیلی و انتگرالی نوشت. واکنشی که در آن تنها غلظت گونه‌ی A در سرعت برای تولید محصول مؤثر است، می‌تواند به شکل‌های زیر انجام شود:

الف- واکنشی که در آن تبدیل A انجام می‌شود مانند تغییر استرئوشیمیائی

ب- غلظت گونه‌های دیگر نسبت به A زیاد اختیار شده است و در طول واکنش غلظت آنها تغییرات ناچیزی دارند.

ج- غلظت گونه‌های دیگر با جایگزین کردن مقدار مصرفی تقریباً ثابت می‌ماند.

در این واکنش‌ها می‌توانیم از تغییر غلظت بقیه گونه‌ها به جز A صرفه‌نظر نمائیم. در این حال قانون سرعت کل را می‌توانیم به صورت رابطه‌ی (۶-۱) بنویسیم:

$$-d[A]/dt = k[A]^a \quad (۶-۱)$$

غلظت گونه‌های دیگر که در این واکنش شرکت دارند در ثابت سرعت k که شبه ثابت سرعت نامیده می‌شود ادغام شده و با  $k_{obs}$  نشان داده می‌شود [۱].

### ۶-۱- تبدیل شبه ثابت سرعت به ثابت سرعت واقعی

قانون سرعت کلی برای واکنش  $A + B + C \longrightarrow P$  در معادله (۷-۱) ارائه شده است.

$$V = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (۷-۱)$$

در غلظت بالای B و C که می‌توان از تغییر غلظت آن‌ها در واکنش چشم‌پوشی کنیم معادله (۷-۱) را می‌توان به صورت معادله (۸-۱) نوشت:

$$V = k_{obs}[A]^a \quad (۸-۱)$$

در معادله (۸-۱)،  $k_{obs} = k[B]^b[C]^c$  است. k ثابت سرعت حقیقی است و با داشتن  $k_{obs}$  و غلظت‌های B و C می‌توان آن را به دست آورد.

چنانچه علاوه بر A واکنش دهنده دیگری مثل B داشته باشیم با رسم  $V/[A]^a$  نسبت به  $[B]^b$ ، اگر نمودار غیرخطی باشد، می‌توان نتیجه گرفت که واکنش رفتار چند مرحله‌ای پیچیده

دارد. اما اگر این نمودار خطی باشد برای وابستگی سرعت به B سه حالت می‌توان در نظر گرفت (شکل ۱-۱).

الف- اگر نمودار  $V/[A]^a$  نسبت به  $[B]^b$  خط مستقیمی بدون شیب باشد. در این حالت سرعت مستقل از غلظت B و مقدار  $k_{obs}$  همان k حقیقی است. برای این حالت می‌توان دیمر شدن<sup>۱</sup> گونه‌ها، نوآرانی<sup>۲</sup> و تغییر صورت‌بندی<sup>۳</sup> را نام برد.

ب-  $k_{obs}$  با تغییر  $[B]^b$  به صورت خطی تغییر می‌کند و عرض از مبدأ آن صفر است. رابطه سرعت یک جمله‌ای بوده و مرحله کند واکنش شامل برهمکنش A و B است و مسیر دیگری برای مصرف A وجود ندارد.

ج-  $k_{obs}$  با تغییر  $[B]^b$  به صورت خطی با شیب منفی تغییر می‌کند و عرض از مبدأ آن مخالف صفر

است. این بدان معنی است که علاوه بر مصرف A به وسیله B مسیر موازی دیگری برای مصرف A

وجود دارد. مرتبه واکنش نسبت به [B] به راحتی از رابطه‌ی (۹-۱) تعیین می‌شود.

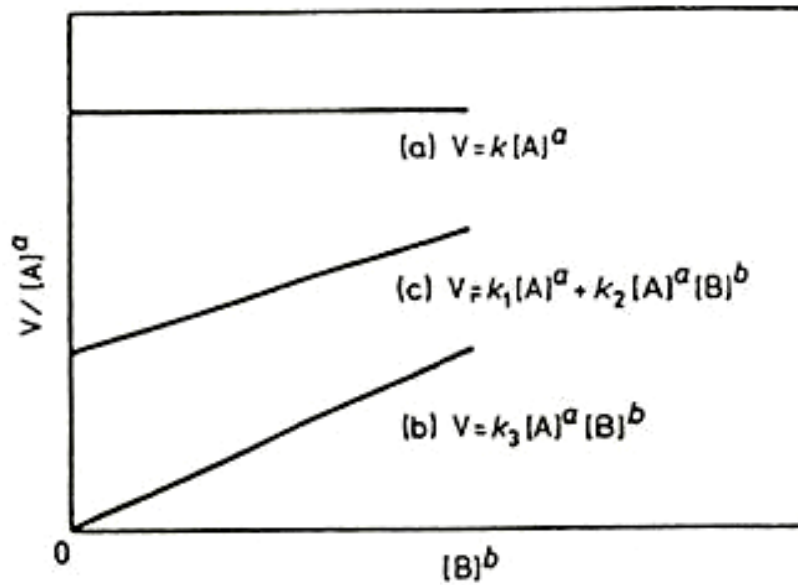
$$k_{obs} = k[B]^b \longrightarrow \log k_{obs} = \log k + b \log[B] \quad (9-1)$$

با انجام آزمایش در چند غلظت متفاوت B و رسم نمودار معادله (۹-۱) می‌توان مقدار b را به دست آورد [۱۲-۱۵].

---

1- Dimerization  
2- Reangement  
3- Configuration





شکل ۱-۱: تغییرات سرعت بر حسب تغییرات  $[B]^b$

(a) - سرعت مستقل از  $[B]$ ، (b) - سرعت وابسته به  $B$  و گونه‌ی  $A$  بوسیله  $B$  مصرف

می‌شود.

(c) - سرعت وابسته به  $[B]$  و مسیر موازی دیگری هم‌جهت مصرف  $A$  وجود دارد.

ثابت‌های سرعت مرحله‌ای واکنش  $A \xrightarrow{(+X)k'_1} B \xrightarrow{(+Y)k'_2} C$  از رابطه‌ی (۱-۱) پیروی

می‌کند [۱].

$$k_1 = [X]k'_1 ; k_2 = [Y]k'_2 \quad (1-1)$$

## ۷-۱- عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی

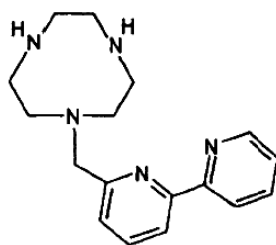
### ۱-۷-۱- اثر غلظت

یکی از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی غلظت واکنش دهنده‌ها است، که رابطه‌ی مستقیم با سرعت واکنش دارد و با کم یا زیاد کردن آن‌ها می‌توان سرعت واکنش را تغییر داد. در آزمایش‌هایی که در این پروژه انجام شده است، غلظت کمپلکس ثابت در نظر گرفته شده است و با تغییر غلظت لیگاند سرعت واکنش‌ها بررسی شده است.

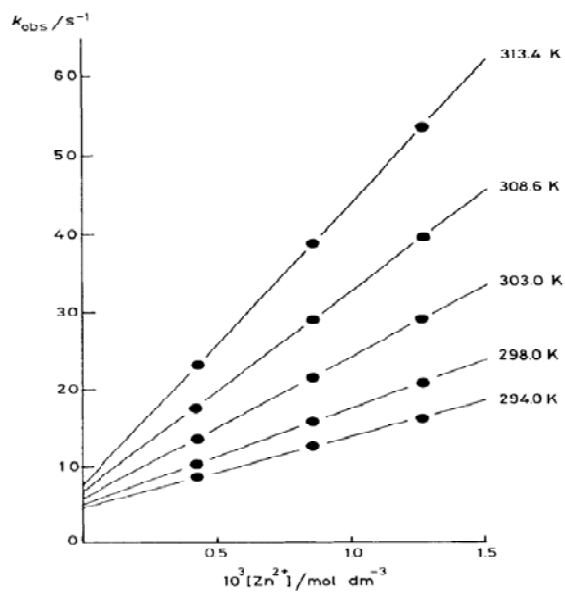
### ۱-۷-۲- اثر دما

یکی از دیگر عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی، دما است. بنابراین معادله سرعت و مقدار عددی ثابت سرعت هر واکنشی از اندازه‌گیری سرعت آن در دمای ثابت به دست می‌آید. با انجام آزمایش در چند دمای متفاوت متوجه می‌شویم که معمولاً قانون سرعت تغییر نمی‌کند، ولی مقدار ثابت سرعت کاملاً تابع دما است و تغییر خواهد کرد.

در شکل ۱-۳ برای واکنش  $[Zn(DMSO)_6]^{2+}$  با لیگاند ۲،۲-بی‌پیریدیل-۶-یل-متیل (شکل ۱-۲) نمودار  $k_{obs}$  نسبت به  $[Zn^{2+}]$  در دماهای مختلف نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود با افزایش دما ثابت سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۱۶].



شکل ۱-۲: لیگاند ۲،۲-بی پیریدیل-۶-ایل-متیل



شکل ۱-۳: نمودار  $k_{obs}$  نسبت به  $[Zn^{2+}]$  برای واکنش  $[Zn(DMSO)_6]^{2+}$  با لیگاند L در دماهای مختلف.

### ۱-۷-۳- اثر قدرت یونی

سرعت واکنش‌های شیمیایی باید در یک قدرت یونی ثابت بررسی شود، زیرا تغییر در قدرت یونی محلول واکنش می‌تواند بر سرعت واکنش مؤثر باشد. برای حذف این اثر از یک الکترولیت با غلظت بالا استفاده می‌شود. البته خود الکترولیت هم روی سرعت واکنش تاثیر گذار است. اما بر

کل واکنش‌ها تاثیر ثابتی دارد. الکترولیت‌هایی که بیشتر استفاده می‌شود  $\text{NaNO}_3$  و  $\text{NaClO}_4$  می‌باشد. اثر الکترولیت بر سرعت واکنش‌ها به دو صورت می‌باشد [۲۰-۱۷].

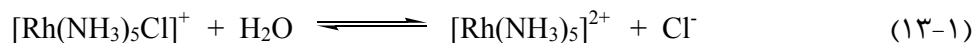
الف - اثر مثبت الکترولیت: به معنای اینکه با افزایش الکترولیت سرعت واکنش افزایش می‌یابد. این اثر زمانی دیده می‌شود که واکنش دهنده‌ها هر دو دارای بار مثبت یا هر دو دارای بار منفی باشند معادله (۱۱-۱).



ب- اثر منفی الکترولیت: هنگامی دیده می‌شود که واکنش دهنده‌ها بارهای متفاوتی داشته باشند در این حالت الکترولیت باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود (واکنش ۱-۱۲).



هنگامی که واکنش بین یک گونه یونی و یک گونه قطبی صورت می‌گیرد، معادله (۱۳-۱)، الکترولیت تأثیر چندانی روی سرعت واکنش ندارد [۲۱].



#### ۱-۷-۴- اثر pH

وجود یون‌های  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  در محیط واکنش می‌تواند سرعت واکنش‌های جانمایی لیگاند‌های تک‌دندانه را افزایش دهد. این گونه‌ها می‌توانند به‌طور مستقیم در حالت گذار<sup>۱</sup> دخالت کرده و باعث تغییر ساختار یکی از واکنش دهنده‌ها شوند این یون‌ها ممکن است در حین

---

1- Transition State