

دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه ترمودینامیکی واکنش جانشینی ۳- کربوآلدهید پیریدین

بر روی یک کمپلکس پلاتین (II)

استاد راهنما:

دکتر علیرضا اکبری

استاد مشاور:

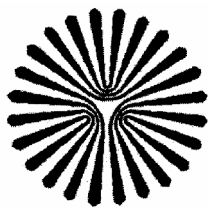
دکتر محمد حکیمی

نگارش:

عبدالرحمن رحیمی

شهریور ماه ۱۳۸۸

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه ترمودینامیکی واکنش جانشینی ۳- کربوآلدهید پیریدین

بر روی یک کمپلکس پلاتین (II)

استاد راهنما:

دکتر علیرضا اکبری

استاد مشاور:

دکتر محمد حکیمی

نگارش:

عبدالرحمن رحیمی

شهریورماه ۱۳۸۸



دانشگاه پیام نور

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

تاریخ: ۱۳۸۸/۶/۲۵
شماره: ۸۱/۱۳۱۷/۱
پیوسته:

بسمه تعالی

صورتجلسه دفاع از پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: مطالعه ترمودینامیکی واکنش جانشینی ۳-کربوآلدهید پیریدین بر روی یک کمپلکس پلاتین (II) که توسط آقای عبدالرحمن رحیمی مزروعه شیخ تبه و به هیأت داوران ارائه گردیده است مورد نایب می باشد.

تاریخ دفاع: ۸۸/۶/۲۲
نمبره: ۸۱/۱۳۱۷/۱ (شماره) درجه ارزشیابی: ... ک.ا.ی. ...

اعضای هیأت داوران:

نام و نام خانوادگی:	هیأت داوران	مرتب علمی	امضاء
آقای دکتر علیرضا اکبری	استاد راهنما	استادیار	
آقای دکتر محمدحکیمی	استاد راهنمای همکار	دانشیار	
آقای دکتر محمود دلاور	استاد مشاور	استادیار	
آقای دکتر جلیل لاری	نماینده گروه آموزشی	استادیار	

مشهد: خیابان امام خمینی ۳۰ - صندوق پستی ۹۱۹ تلغن: ۸۵۲۸۵۲۸ (۰۵۱۱)
دورنگار: ۸۵۲۸۵۲۰ (۰۵۱۱) پست الکترونیک: mashhad@pnu.ac.ir

تقدیم به

همسر عزیزم

که با صبر و شکیبایی بی نظیر خود، در همه مراحل زندگی، یاریم کرده است.

و

فرزندانم: ایمان و میعاد

که امیدهای زندگییم هستند.

سپاس فراوان از

پدر عزیز و مادر مهربانم

که همیشه یار و غمخوارم بودند.

تقدیر و تشکر از

استاد راهنمای بزرگوایم، جناب آقای دکتر اکبری

به جهت راهنمایی‌های کارسازشان و الطاف فراوانی که نسبت به اینجانب داشته‌اند.

خلاصه

بررسی ترمودینامیکی واکنش‌های شیمیایی و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی آن‌ها، یکی از موضوعات مهم علم شیمی است. از طرفی عنصر پلاتین و ترکیبات آن به دلیل کاربردهای کاتالیزوری و دارویی دارای اهمیت زیادی می‌باشند. بررسی ترمودینامیکی واکنش‌های دارای لیگاندهای N-دهنده نیز همیشه مورد توجه بوده است.

با توجه به اهمیت موارد فوق، در این کار تحقیقی با بررسی واکنش جانشینی لیگاند نیتروژنی ۳- کربوآلدهید پیریدین با یک کمپلکس پلاتینی ($cis\text{-Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{SMe}_2)_2$) از دیدگاه ترمودینامیکی، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی واکنش در حلال‌های مختلف تعیین گردید.

از روش تیتراسیون محلول کمپلکس با لیگاند، با استفاده از اسپکتروفتومتری UV-Vis، مقادیر جذب تعادلی محلول واکنش در حالت تعادل در دمای معین در هر حلال بدست آمد.

سپس با استفاده از معادله فیتینگ داده‌ها، که بر اساس رابطه جذب تعادلی نوشته شده است، در محیط نرم افزار ویژه‌ای، مقادیر ثابت تعادل واکنش در دماهای مورد آزمایش در هر حلال تعیین گردید. سپس با رسم نمودار رابطه وانت هوف ($\ln K_{eq}$ بر حسب $1/T$) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در هر حلال تعیین گردید.

در هر سه حلال دی‌کلرومتان، استن و بنزن، مقادیر تغییرات انتالپی و تغییرات آنترپی، مثبت و مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس در دمای 25°C ، منفی بدست آمد که نشان می‌دهد واکنش در دمای اتاق انجام شدنی است.

با کاهش عدد دهندگی حلال، مقدار تغییرات آنتروپی افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد میزان آزادی عمل گونه‌های شرکت کننده در واکنش، که قطبی هستند، افزایش می‌یابد

با کاهش عدد دهندگی حلال، مقدار تغییرات آنتالپی نیز افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد در این واکنش گرماگیر، با افزایش عدد دهندگی حلال، میزان حلال‌پوشی گونه‌ها بیشتر می‌شود و گرمای تولید شده از اثر حلال‌پوشی افزایش می‌یابد و در نتیجه، از میزان گرمای واکنش کاسته می‌شود.

مقادیر تغییر انرژی آزاد گیبس در دمای 25°C ، با کاهش عدد دهندگی حلال کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد واکنش در حلال با عدد دهندگی کمتر، بهتر انجام می‌شود. نتایج حاصل با مشاهدات گاتمن همخوانی دارد.

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
۱	مقدمه

فصل اول

۳	۱-۱) پلاتین و ویژگی های آن
۴	۲-۱) واکنش های جانشینی لیگاند در کمپلکس ها و مکانیسم های آنها
۶	۳-۱) واکنش جانشینی لیگاند در کمپلکس های سطح مربعی
۸	۴-۱) بررسی نمودارهای انرژی در واکنش های جانشینی کمپلکس های سطح مربعی
۱۱	۵-۱) شواهد مربوط به مکانیسم تفکیکی در واکنش های جانشینی کمپلکس های پلاتین (II)
۱۳	۶-۱) بررسی ترمودینامیک واکنش های لیگاندهای N دهنده با فلز مرکزی
۱۵	۷-۱) حلال ها و واکنش های کمپلکس ها
۱۸	۸-۱) اثر حلال در پایداری کمپلکس ها
۱۹	۹-۱) وابستگی دمایی تغییرات آنتالپی و آنتروپی واکنش
۲۳	۱۰-۱) اثر دما روی ثابت تعادل

فصل دوم

۲۷	۱-۲) مواد مصرفی
۲۷	۲-۲) دستگاه ها و وسایل مورد استفاده
۲۷	۳-۲) نرم افزار مورد استفاده

- ۲۸..... (۴-۲) تهیه محلول‌ها.....
- ۲۸..... (۵-۲) اهداف.....
- ۲۹..... (۶-۲) مراحل طیف‌گیری و ثبت داده‌ها.....
- ۲۹..... (۱-۶-۲) طیف‌گیری و ثبت داده‌ها در حلال دی‌کلرومتان.....
- ۳۷..... (۲-۶-۲) طیف‌گیری و ثبت داده‌ها در حلال استن.....
- ۴۱..... (۳-۶-۲) طیف‌گیری و ثبت داده‌ها در حلال بنزن.....
- ۴۸..... (۷-۲) رابطه جذب و ثابت تعادل.....

فصل سوم

- ۵۵ (۱-۳) چگونگی تعیین پارامترهای ترمودینامیکی.....
- ۵۶..... (۲-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در حلال دی‌کلرومتان.....
- ۵۶..... (۱-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل واکنش در دمای $12/5^{\circ}\text{C}$
- ۵۹..... (۲-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 15°C
- ۶۰..... (۳-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $17/5^{\circ}\text{C}$
- ۶۱..... (۴-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 20°C
- ۶۴..... (۵-۲-۳) تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در حلال دی‌کلرومتان.....
- ۶۶..... (۳-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی واکنش در حلال استن.....
- ۶۶..... (۱-۳-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $12/5^{\circ}\text{C}$
- ۶۸..... (۲-۳-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 15°C
- ۷۰..... (۳-۳-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $17/5^{\circ}\text{C}$

- ۷۱.....^{۲۰}C در دمای تعادل ثابت تعادل در دمای ۳-۳-۴) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای ۲۰^۰C.....
- ۷۳..... تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در حلال استن..... ۳-۳-۵)
- ۷۵..... محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی واکنش در حلال بنزن..... ۳-۳-۴)
- ۷۵..... تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای ۱۲/۵^۰C..... ۳-۳-۱)
- ۷۷..... تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای ۱۵^۰C..... ۳-۳-۲)
- ۷۹..... تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای ۱۷/۵^۰C..... ۳-۳-۳)
- ۸۰..... تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای ۲۰^۰C..... ۳-۳-۴)
- ۸۲..... تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در حلال بنزن..... ۳-۳-۵)
- ۸۵..... مقایسه پارامترهای ترمودینامیکی در حلال‌های مختلف..... ۳-۳-۵)
- ۸۶ نتیجه‌گیری ۳-۳-۶)
- ۸۹ شناسایی کمپلکس‌های واکنش‌دهنده و محصول ۳-۳-۷)
- ۹۰ بررسی طیف ¹HNMR کمپلکس واکنش‌دهنده *cis*-[Pt(*p*-MeC₆H₄)₂(SMe₂)₂] ۳-۳-۸)
- ۹۱ بررسی طیف ¹HNMR کمپلکس محصول *cis*-[Pt(*p*-MeC₆H₄)₂(NC₅H₄CHO)₂] ۳-۳-۹)

فهرست اشکال

شماره	عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۲	طیف کمپلکس در حلال دی کلرومتان در دمای 15°C با غلظت 2×10^{-4} مولار	۳۰
شکل ۲-۲	طیف کمپلکس (پایین ترین) و سری طیف مربوط به اولین تزریق لیگاند به کمپلکس در حلال دی کلرومتان در دمای 15°C	۳۱
شکل ۳-۲	طیف کمپلکس (پایین ترین)، آخرین طیف تزریق قبلی و دسته طیف مربوط به دومین تزریق لیگاند به کمپلکس در حلال دی کلرومتان در دمای 15°C	۳۳
شکل ۴-۲	به ترتیب طیف کمپلکس (پایین ترین)، آخرین طیف تزریق ۲ میکرولیتر اول و آخرین طیف تزریق ۲ میکرولیتر دوم و دسته طیف مربوط به تزریق ۳ میکرولیتر لیگاند به کمپلکس در حلال دی کلرومتان در دمای 15°C	۳۴
شکل ۵-۲	به ترتیب طیف حلال (پایین ترین)، طیف کمپلکس تنها (سبز رنگ) و دسته طیف های مربوط به تزریق های ۲، ۲، ۳، ۵، ۸، ۱۰، ۱۵، ۲۵ و ۳۰ میکرولیتر لیگاند به محلول کمپلکس در دمای 15°C در حلال دی کلرومتان.	۳۶
شکل ۶-۲	طیف کمپلکس (سبز رنگ) و طیف های مربوط به آخرین Run های هر تزریق لیگاند به کمپلکس در حلال دی کلرومتان	۳۶
شکل ۷-۲	طیف کمپلکس در حلال استن در دمای 15°C با غلظت 2×10^{-4} مولار	۳۷
شکل ۸-۲	طیف کمپلکس و دسته طیف تزریق ۲ میکرولیتری در 15°C در استن	۳۸
شکل ۹-۲	طیف کمپلکس و آخرین طیف تزریق اول و دسته طیف تزریق دوم در 15°C در استن	۳۹
شکل ۱۰-۲	طیف کمپلکس و دسته طیف های مربوط به تزریق حجم های متفاوت لیگاند در 15°C در استن	۴۰
شکل ۱۱-۲	طیف کمپلکس و آخرین طیف هر تزریق لیگاند در دمای 15°C در حلال استن	۴۱
شکل ۱۲-۲	طیف کمپلکس در حلال بنزن در دمای 15°C با غلظت 2×10^{-4} مولار	۴۲
شکل ۱۳-۲	طیف کمپلکس به همراه دسته طیف اولین تزریق لیگاند در حلال بنزن در دمای 15°C	۴۳
شکل ۱۴-۲	طیف کمپلکس و آخرین طیف تزریق اول و دسته طیف تزریق دوم در بنزن در دمای 15°C	۴۴
شکل ۱۵-۲	طیف کمپلکس و دسته طیف های مربوط به تزریق حجم های متفاوت لیگاند در 15°C در بنزن	۴۵
شکل ۱۶-۲	طیف کمپلکس و آخرین طیف هر تزریق لیگاند در دمای 15°C در حلال بنزن	۴۶
شکل ۱۷-۲	طیف حلال (پایین ترین) و طیف های مربوط به تزریق حجم های متفاوت لیگاند به حلال	۴۷
شکل ۱-۳	نمودار جذب - غلظت لیگاند در 369 nm در حلال دی کلرومتان در دمای $12/5^{\circ}\text{C}$ بدون فیت	۵۷
شکل ۲-۳	نمودار جذب - غلظت لیگاند در 369 nm در حلال دی کلرو متان در دمای $12/5^{\circ}\text{C}$	۵۸
شکل ۳-۳	نمودار جذب - غلظت لیگاند در 369 nm در حلال دی کلرومتان در دمای 15°C	۶۰
شکل ۴-۳	نمودار جذب - غلظت لیگاند در 369 nm در حلال دی کلرومتان در دمای $17/5^{\circ}\text{C}$	۶۱
شکل ۵-۳	نمودار جذب - غلظت لیگاند در 369 nm در حلال دی کلرو متان در دمای 20°C	۶۲

۶۳	نمودار جذب - غلظت لیگاند در ۳۶۹ nm در حلال دی کلرو متان در دماهای متفاوت	شکل ۳-۶
۶۵	نمودار رابطه وانت هوف در حلال دی کلرو متان	شکل ۳-۷
۶۷	نمودار جذب - غلظت لیگاند در ۳۷۵ nm در حلال استن در دمای ۱۲/۵°C بدون فیت داده ها	شکل ۳-۸
۶۸	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال استن در دمای ۱۲/۵°C	شکل ۳-۹
۶۹	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال استن در دمای ۱۵°C	شکل ۳-۱۰
۷۰	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال استن در دمای ۱۷/۵°C	شکل ۳-۱۱
۷۲	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال استن در دمای ۲۰°C	شکل ۳-۱۲
۷۲	نمودار جذب - غلظت لیگاند در ۳۷۵ nm در حلال استن در دماهای متفاوت	شکل ۳-۱۳
۷۴	نمودار رابطه وانت هوف در دماهای مختلف در حلال استن	شکل ۳-۱۴
۷۶	نمودار جذب - غلظت لیگاند در ۳۸۵ nm در حلال بنزن در دمای ۱۲/۵°C بدون فیت داده ها	شکل ۳-۱۵
۷۷	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال بنزن در دمای ۱۲/۵°C	شکل ۳-۱۶
۷۸	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال بنزن در دمای ۱۵°C	شکل ۳-۱۷
۸۰	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال بنزن در دمای ۱۷/۵°C	شکل ۳-۱۸
۸۱	نمودار فیت شده (آبی) و فیت نشده (قرمز) جذب - غلظت در حلال بنزن در دمای ۲۰°C	شکل ۳-۱۹
۸۲	نمودار جذب - غلظت لیگاند در ۳۸۵ nm در حلال بنزن در دماهای متفاوت	شکل ۳-۲۰
۸۴	نمودار رابطه وانت هوف در دماهای مختلف در حلال بنزن	شکل ۳-۲۱
۸۵	نمودار رابطه وانت هوف در حلال های متفاوت	شکل ۳-۲۲
۹۰	طیف $^1\text{HNMR}$ (۵۰۰MHz) $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{SMe}_2)_2]$ در CH_2Cl_2	شکل ۳-۲۳
۹۲	طیف $^1\text{HNMR}$ (۵۰۰MHz) $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CHO})_2]$ در CDCl_3	شکل ۳-۲۴

فهرست جداول

شماره	عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۲	تزریق لیگاند به محلول کمپلکس	۳۵
جدول ۱-۳	مقادیر ثابت تعادل در دماهای مختلف در دی کلرومتان	۶۴
جدول ۲-۳	مقادیر ثابت تعادل در دماهای مختلف در استن	۷۳
جدول ۳-۳	مقادیر ثابت تعادل در دماهای مختلف در بنزن	۸۳
جدول ۴-۳	مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در حلال‌های متفاوت	۸۶
جدول ۵-۳	مقادیر عدد دهندگی حلال‌های مختلف	۸۶

علايم و اختصارات

پارا توليل	<i>p</i> -Tol
دي متيل سولفيد	SMe ₂
تغييرات آنتالپي	ΔH°
تغييرات آنتروپي	ΔS°
تغييرات انرژي آزاد گيبس	ΔG°
ظرفيت گرمائي	C
ثابت تعادل	K _{eq}
انرژي پايداري ميدان بلور	CFSE
جانشيني هسته دوستي تک مولکولي	S _N 1
جانشيني هسته دوستي دو مولکولي	S _N 2
دي متيل سولفوکسيد	DMSO
ماوراي بنفش - مرئي	UV-Vis
نانومتر	nm
ميزان جذب	A or Abs
ضريب جذب مولي	ε ₀
عدد دهندگي	D.N

مقدمه

هدف از این تحقیق، تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جانشینی ۳- کربوآلدهید پیریدین به جای لیگاندهای دی متیل سولفید در کمپلکس مسطح مربعی $Cis - Pt(p-Tol)_2(SMe_2)_2$ می باشد. برای نیل به مقصود فوق، از رابطه وانت هوف، که اثبات آن در فصل اول آمده است، استفاده می شود.

$$\ln K_{eq} = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$$

برطبق این رابطه، اگر نمودار خط راست $\ln K_{eq}$ بر حسب عکس دما (T^{-1}) رسم شود، شیب و عرض از مبدأ خط حاصل به ترتیب $-\Delta H^0/R$ و $\Delta S^0/R$ خواهد بود که با استفاده از مقدار ثابت گازها ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$) ما را به مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی واکنش رهنمون خواهد کرد. برای پیدا کردن مقادیر ثابت تعادل واکنش در دماهای مختلف از اطلاعات اسپکتروفتومتری UV-Vis در طول انجام واکنش استفاده شده است. روش انجام آزمایشها برای دستیابی به این اطلاعات در فصل دوم آمده است. آزمایشها در سه حلال مختلف و در هر حلال در چهار دمای متفاوت انجام گردیده است.

در فصل سوم با استفاده از داده های طیفی با رسم نمودارهای جذب- غلظت لیگاند در محیط نرم افزار KaleidaGraph و معادله فیت اطلاعات، مقادیر ثابت تعادل در دماهای مختلف در هر یک از حلال های مورد استفاده تعیین شده است و در انتهای این فصل نتایج حاصل با هم مقایسه شده است. برای اثبات انجام واکنش مورد نظر، از طیف های $^1\text{HNMR}$ واکنش دهنده و محصول استفاده شده است.

فصل اول

تئوری

۱-۱) پلاتین و ویژگی‌های آن

روتینیم، اسمیم، رودیم، ایریدیم، پالادیم و پلاتین سنگین‌ترین عناصر گروه VIII B هستند. این عناصر نادرند و فراوانی پلاتین که متداول‌ترین آنهاست، حدود $10^{-6}\%$ است. حالت‌های اکسایش پایدار و مهم‌تر آنها، سه حالت (۰)، (۲) و (۴) می‌باشد. پلاتین و پالادیم نسبت به سایر عناصر این گروه فعال‌تر هستند. کمپلکس‌های پالادیم (II) و پلاتین (II) بیشتر به صورت مسطح مربع و دیامغناطیس هستند. [۱]

بی‌اثر بودن کمپلکس‌های پلاتین (II) و همچنین پلاتین (IV) از نظر سینتیکی سبب شده است که این کمپلکس‌ها در توسعه شیمی کئوردیناسیون نقش بسیار مهمی داشته باشند. بسیاری از مطالعات مربوط به ایزومری هندسی و مکانیسم واکنش با استفاده از کمپلکس‌های پلاتین تأثیر عمیقی بر فهم ما از شیمی کمپلکس داشته است. Pd^{II} و Pt^{II} بطور کلی تمایل زیادی برای نیتروژن (در آمین‌های آلیفاتیک و در NO_2)، هالوژنها، سیانورها و اتم‌های الکترون‌دهنده سنگین مانند Se، S، As، P و تمایل کمی برای اکسیژن و فلورئور از خود در تشکیل کمپلکس نشان می‌دهند. [۲]

در بعضی ترکیبات متبلور Pt^{II} ، Pd^{II} و Ni^{II} شواهدی دال بر اثر متقابل بین اتم‌های فلز در واحدهای مربع که روی هم قرار گرفته‌اند، وجود دارد، حتی اگر فاصله فلز-فلز آنقدر زیاد باشد که نتوان این اثر را به عنوان یک پیوند در نظر گرفت، این پیوند ضعیف را به اثرات متقابل بین اوربیتال‌های d روی اتم‌های فلزی که مجاور هم قرار دارند، نسبت می‌دهند. [۳]

کمپلکس‌های پلاتینی که در واکنش‌های اکسایش-افزایش شرکت می‌کنند، نقش مهمی را در واکنش‌های سنتزی و کاتالیزی، مخصوصاً در سنتزهای آلی، بازی می‌کنند. [۴]

ترکیب به خوبی شناخته شده سیس پلاتین ($\text{Cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) هنوز یکی از مهم‌ترین داروهای شیمی درمانی است، اگرچه اثرات جانبی نامطلوب متنوعی دارد. البته جستجو برای داروهای بهتر و با سمیت کمتر ادامه دارد. [۵]

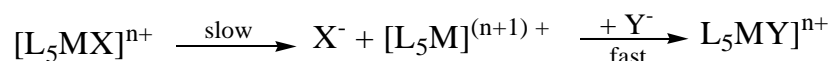
از آنجا که تحقیق حاضر در خصوص بررسی ترمودینامیکی واکنش جانشینی یک کمپلکس پلاتینی است، در بخش‌های بعدی، مختصری در خصوص واکنش‌های کمپلکس‌های مربوطه، وابستگی دمایی پارامترهای ترمودینامیکی و ثابت تعادل توضیح داده می‌شود.

۱-۲) واکنش‌های جانشینی لیگاند در کمپلکس‌ها و مکانیسم‌های آنها

برای واکنش جانشینی لیگاند از نظر مکانیسم، دو امکان نهایی را می‌توان در نظر داشت. مکانیسم تفکیکی (D) که به مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}1$ نیز مشهور است و مکانیسم تجمعی (A) که به مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}2$ مشهور است.

اختصاص دادن یک مکانیسم به یک واکنش به طور دقیق منوط به تشخیص دقیق ساختار حدواسط است. چنانچه نتوان ترکیب حدواسط را به طور مسلم شناسایی کرد، مکانیسم را با نام تبادلی (I) که نشان‌دهنده تبادلی آرام، بین گروه‌های واردشونده و ترک‌کننده است، نمایش می‌دهند. در این تبادلی چنانچه در فرایند فعال‌سازی برای رسیدن به حالت گذار، تشکیل پیوند مهم‌تر از شکسته شدن آن باشد، نشانه I_{a} را به کار می‌برند و برعکس اگر شکسته شدن پیوند مهم‌تر از تشکیل آن باشد، از نشانه I_{d} استفاده می‌کنند.

در مکانیسم تفکیکی یا S_N1 ابتدا کمپلکس تفکیک می‌شود و لیگاندی که قرار است جابه‌جا شود را از دست می‌دهد و سپس جای خالی در قشر کئوردیناسیون به وسیله لیگاند جدید اشغال می‌شود.



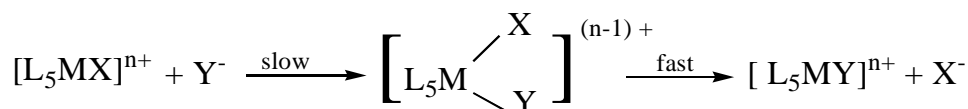
حد واسط ۵- کئوردیناسی

مشخصه مهم در این‌جا، این است که در مرحله اول، که X^- جدا می‌شود، سرعت پیشرفت واکنش نسبتاً کم است و بنابراین مرحله اول سرعت کل فرایند را تعیین می‌کند. به عبارت دیگر، به مجرد این که کمپلکس میانی که فقط پنج کئوردیناسی است تشکیل گردد با لیگاند جدید Y^- تقریباً آنی ترکیب می‌شود. قانون سرعت برای چنین فرایندی به صورت زیر است:

$$\text{Rate} = k[L_5MX]$$

زمانی که این مکانیسم حاکم است سرعت واکنش الزاماً با غلظت $[L_5MX]^{n+}$ تناسب مستقیم دارد، اما مستقل از غلظت لیگاند جدید Y^- است.

مسیر دیگر مبادله لیگاند، مکانیسم تجمعی یا S_N2 است. در این مورد لیگاند جدید مستقیماً به کمپلکس اولی حمله کرده، یک کمپلکس فعال شده هفت کئوردیناسی می‌سازد که سپس، طبق طرح زیر، لیگاند جابه‌جا شده را دفع می‌کند.



وقتی این مکانیسم حاکم باشد، سرعت واکنش با حاصل ضرب غلظت‌های $[L_5MX]^{n+}$ و Y^- متناسب بوده و قانون سرعت به صورت زیر بیان می‌شود.