



# سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم‌های واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی (جلد دوم)

ویرایش

دکتر علی رضا رضوانی (استاد گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان)  
دکتر حمیده سراوانی (استادیار گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان)  
الهه موحدی (دانشجوی دکتری شیمی معدنی دانشگاه سیستان و بلوچستان)  
سانیا ساحلی (دانشجوی دکتری شیمی معدنی دانشگاه سیستان و بلوچستان)

سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی

۱۳۹۴



دانشگاه تهران

|                     |                                                                                                                                     |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| سرشناسه             | رضوانی، علیرضا، ۱۳۳۷-                                                                                                               |
| عنوان و نام پدیدآور | سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی / مؤلفین: علیرضا رضوانی، علیرضا صالحی‌راد، مریم بهزادخوشگونی.              |
| مشخصات نشر          | تهران: سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، ۱۳۹۴.                                                                                         |
| مشخصات ظاهری        | ج ۲: جدول، نمودار.                                                                                                                  |
| شابک                | ج ۱: ۹۷۸-۶۰۰-۱۰۶-۲۰۰-۱؛ ج ۲: ۹۷۸-۶۰۰-۸۱۴-۴-۲؛ ج ۳: ۹۷۸-۶۰۰-۱۰۲-۱۰۲-۱                                                                |
| وضعیت فهرست نویسی   | فیا                                                                                                                                 |
| یادداشت             | ص.خ. به انگلیسی: AliReza Rezvani, AliReza Salehi Rad, Maryam Behzad Khoshgouei. Kinetics, thermodynamic and mechanism of reactions. |
| یادداشت             | مؤلفان: جلد دوم: علیرضا رضوانی، حمیده سراوانی، الهه موحدی، سانیّا ساحلی است.                                                        |
| یادداشت             | ناشر: جلد دوم: جهاد دانشگاهی، سازمان انتشارات می‌باشد.                                                                              |
| یادداشت             | ج ۲: (جواب اول: ۱۳۹۴) (فیا)                                                                                                         |
| موضوع               | مکانیسم‌های واکنش (شیمی)                                                                                                            |
| موضوع               | شیمی، واکنش                                                                                                                         |
| شناسه افزوده        | صالحی‌راد، علیرضا، ۱۳۳۷-                                                                                                            |
| شناسه افزوده        | بهزاد خوشگونی، مریم، ۱۳۳۷-                                                                                                          |
| شناسه افزوده        | دانشگاه سینا، و بولوتستان                                                                                                           |
| شناسه افزوده        | سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی                                                                                                       |
| رده‌بندی کنگره      | ۱۳۹۱ ۵۰۲/۵ ۵۴۷/۱۳۹                                                                                                                  |
| رده‌بندی دیوپی      | ۵۴۷/۱۳۹                                                                                                                             |
| شماره کتابشناسی ملی | ۲۸۷۹۲۵۶                                                                                                                             |

## سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم‌های واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی

مؤلفین: علیرضا رضوانی - حمیده سراوانی - الهه موحدی - سانیّا ساحلی

ناشر: سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی

چاپ: اول - ۱۳۹۴

شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

قیمت: ۱۱۰۰۰ تومان

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۱۰۲-۸۱۴-۴-۲

این اثر، مشمول قانون حمایت مؤلفان و مصنفان و هنرمندان مصوب ۱۳۴۸ است، هر کسی تمام یا قسمتی از این اثر را بدون اجازه مؤلف (ناشر) نشر یا بخش یا عرضه نماید مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



سازمان انتشارات

نشانی سازمان انتشارات: تهران - خیابان انقلاب اسلامی - خیابان فخرورازی - خیابان شهدای ولندارمری - پلاک ۷۲، تلفن: ۶۶۹۵۲۹۴۸

مرکز پخش:

خیابان انقلاب - بین فلسطین و چهارراه ولیعصر - جنب مؤسسه نمایشگاه‌های فرهنگی ایران - تلفن: ۶۶۴۸۷۶۲۵

پست الکترونیکی: [info@isba.ir](mailto:info@isba.ir) فروشگاه اینترنتی: [www.Jdbookfair.com](http://www.Jdbookfair.com) پایگاه اطلاع‌رسانی: [www.isba.ir](http://www.isba.ir)

## پیشگفتار مولفین

رسول خدا (ص):

هر مومنی بمیرد و یک ورق کاغذ از او بماند که دانشی بر آن باشد، آن ورقه روز قیامت میان او و دوزخ حائل و مانع شود و خدای تبارک و تعالی به هر حرفی که در آن کاغذ نوشته شهری در بهشت به او دهد که هفت برابر دنیا باشد.

### امالی صدوق صفحه ۲۷

ستایش و سپاس پروردگار را که در پرتو لطف و عنایت بیکران او کتاب حاضر تالیف شد. پس از چاپ جلد اول کتاب "سینتیک، تودینامیک و مکانیسم‌های واکنش‌های شیمی معدنی" مولفین این کتاب بر آن شدند تا به جهت نیاز دانش‌جویان تحصیلات تکمیلی به منبع فارسی جهت بررسی مباحث سینتیکی به تالیف جلد دوم کتاب فوق‌الذکر بپردازند. مباحث سینتیکی در شیمی معدنی اهمیت فراوان دارند، لذا در جلد دوم تصمیم بر آن شد که به مباحثی کم و بیش اختصاصی دانشجویان شیمی معدنی نظیر شیمی واکنش‌های کاتالیز و کاهش پرداخته شود که قسمت عمده این کتاب (فصل اول) را نیز در بردارد. رویکرد فصل دوم، بحث در مورد اهمیت نقش فلز در مکانیسم واکنش‌های معدنی و تاثیر آن در سیستم‌های معدنی می‌باشد. فصل سوم کتاب ایزومری از دید شیمی معدنی را بررسی می‌کند. در تمامی فصل‌ها تلاش شده است که ابتدا مطالب مقدماتی و سپس پیچیده با زبانی ساده و قابل درک برای خواننده ارائه گردد. بحث تا حد امکان کامل، هماهنگ و ساده است. با این حال متن حاضر خالی از نقص نخواهد بود. لازم به ذکر است که نویسندگان این کتاب سهم یکسانی در تألیف داشته و از حقوق برابری برخوردارند. امید است پیشنهادها و راهنمایی‌های اساتید فرزانه و دانشجویان گرامی، ما را در رفع هرگونه کاستی احتمالی یاری نمایند.

## فصل اول

|    |                                                            |
|----|------------------------------------------------------------|
| ۱  | مکانیسم های اکسایش-کاهش در واکنش های شیمی معدنی.....       |
| ۱  | ۱- مقدمه.....                                              |
| ۱  | ۲- مکانیسم فضای خارجی.....                                 |
| ۱  | ۱-۲- مقدمه.....                                            |
| ۵  | ۲-۲- تحلیل کمپلکس پیشتار در فرایند انتقال الکترون.....     |
| ۹  | ۳-۲- مرحله انتقال الکترون.....                             |
| ۱۳ | ۴-۲- رابطه انرژی آزاد خشی ارکوس.....                       |
| ۱۵ | ۵-۲- سرعت واکنش های جذباتی.....                            |
| ۲۰ | ۶-۲- کاربرد تئوری مارکوس.....                              |
| ۲۱ | ۷-۲- انتقال الکترون توسط نور.....                          |
| ۲۳ | ۸-۲- محیط های غیرآبی.....                                  |
| ۲۵ | ۹-۲- فضاویژگی در انتقال الکترون.....                       |
| ۲۵ | ۱۰-۲- جزئیات تئوری تونل زنی.....                           |
| ۲۶ | ۱۱-۲- سد فعالسازی $\Delta G^\ddagger$ .....                |
| ۲۷ | ۱۲-۲- پارامترهای اکتیواسیون و تاثیرات ایزوتوپی.....        |
| ۲۸ | ۱۳-۲- فاکتورهای بیش نمایی.....                             |
| ۲۹ | ۱۴-۲- تاثیرات الکترونی و ساختاری.....                      |
| ۳۴ | ۱۵-۲- انتقالات الکترونی همراه با تغییرات بزرگ ساختاری..... |
| ۳۸ | ۳- مکانیسم فضای داخلی.....                                 |
| ۳۸ | ۱-۳- مقدمه.....                                            |
| ۳۹ | ۲-۳- لیگاندهای پل شونده.....                               |
| ۴۹ | ۳-۳- تشکیل پل دوتایی.....                                  |
| ۵۱ | ۴-۳- وابستگی به اکسنده.....                                |

|     |                                                          |
|-----|----------------------------------------------------------|
| ۵۳  | ۳-۵ کاهنده های بونی حاوی لیگاند آب.....                  |
| ۶۲  | ۳-۶ کاهنده های آنیونی.....                               |
| ۶۴  | ۳-۷ فضاگزینی در واکنش های انتقال الکترون فضای داخلی..... |
| ۶۵  | ۳-۸ جنبه های تنوری.....                                  |
| ۶۸  | ۳-۹ انتقال الکترون از طریق واحد های ساختاری آلی.....     |
| ۷۵  | ۳-۱۰ انتقال الکترون درون مولکولی.....                    |
| ۷۸  | ۳-۱۰-۱ انتقال الکترون نوری.....                          |
| ۸۳  | ۳-۱۰-۲ انتقال الکترونی دوربرد.....                       |
| ۸۴  | ۴- انتقال الکترون چندالکترون.....                        |
| ۸۵  | ۴-۱ انواع واکنش های انتقال چند الکترونی.....             |
| ۸۶  | ۴-۲ واکنش های تالرم (I) و (II).....                      |
| ۹۰  | ۴-۳ واکنش های پلاتین (I) و (V).....                      |
| ۹۲  | ۴-۴ واکنشگرهای یون اکسو.....                             |
| ۹۶  | ۴-۵ واکنش های انتقال اتم.....                            |
| ۱۰۰ | مراجع.....                                               |
| ۱۰۱ | تمرین.....                                               |

## فصل دوم

|     |                                                     |
|-----|-----------------------------------------------------|
| ۱۰۵ | تغییرات واکنش پذیری لیگاند بوسیله تشکیل کمپلکس..... |
| ۱۰۶ | ۲-۱ فلز به عنوان عامل جمع کننده برای واکنشگرها..... |
| ۱۰۶ | ۲-۱-۲ اثرات گروه همسایه.....                        |
| ۱۰۸ | ۲-۱-۳ اثر تمپل در شیمی.....                         |
| ۱۱۷ | ۲-۱-۳ جمع آوری مولکول های واکنش دهنده.....          |
| ۱۲۳ | ۲-۲ افزایش سرعت با اتصال لیگاند به فلز.....         |
| ۱۲۴ | ۲-۳ ایکافت لیگاند های کونوردینه شده.....            |
| ۱۲۵ | ۲-۳-۱ استر کربوکسیلات.....                          |

|     |                                                                |
|-----|----------------------------------------------------------------|
| ۱۳۰ | ۲-۳-۲- آبکافت آمیدها و پشیدها.....                             |
| ۱۳۶ | ۳-۳-۲- آبکافت نیتربلها $-CN \rightarrow -CONH_2$ .....         |
| ۱۳۹ | ۴-۳-۲- استرهای فسفات $ROPO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ ..... |
| ۱۴۲ | ۳-۳-۵- دیگر گروه‌ها.....                                       |
| ۱۴۵ | ۲-۴-۱- آب کوئوردینه شده.....                                   |
| ۱۴۷ | ۲-۴-۲- آمونیاک و امین‌های کوئوردینه شده.....                   |
| ۱۴۸ | ۲-۴-۳- دیگر لیگاندهای کوئوردینه شده.....                       |
| ۱۵۱ | ۲-۵- جاذب الکترون دوستی در کمپلکس‌های فلزی.....                |
| ۱۵۲ | ۲-۶- اثرات پوششی.....                                          |
| ۱۵۳ | ۲-۷- اختلال در اسوکی متری واکنش.....                           |
| ۱۵۴ | ۲-۸- تغییرات کشت مولکول.....                                   |
| ۱۵۵ | ۲-۹- نحوه عملکرد لیگاند.....                                   |
| ۱۵۶ | ۲-۱۰- نتیجه‌گیری.....                                          |
| ۱۵۷ | مراجع.....                                                     |
| ۱۵۹ | تمرین.....                                                     |

## فصل سوم

|     |                                              |
|-----|----------------------------------------------|
| ۱۶۹ | ایزومری و تغییرات استرئوشیمی.....            |
| ۱۷۰ | ۳-۱- ایزومری صورت بندی.....                  |
| ۱۷۳ | ۳-۲- ایزومری پیکربندی.....                   |
| ۱۷۴ | ۳-۲-۱- مسطح، چهاروجهی.....                   |
| ۱۷۵ | ۳-۲-۲- مربع مسطح، هرم مربعی.....             |
| ۱۷۵ | ۳-۲-۳- مربع مسطح، هشت وجهی.....              |
| ۱۷۸ | ۳-۲-۴- چهاروجهی، هشت وجهی.....               |
| ۱۷۹ | ۳-۳- تعادل اسپین در کمپلکس‌های هشت وجهی..... |
| ۱۸۱ | ۳-۴- ایزومری اتصال.....                      |

- ۱۸۳ ..... ۳-۴-۱- مطالعات نوآرایی
- ۱۸۵ ..... ۳-۵- ایزومر نوری و هندسی
- ۱۸۶ ..... ۳-۶- کمپلکس‌های هشت وجهی
- ۱۸۶ ..... ۳-۶-۱- کمپلکس‌هایی از نوع  $M(AA)_3$
- ۱۹۵ ..... ۳-۶-۲- کمپلکس‌هایی از نوع  $M(AA)_3$
- ۲۰۰ ..... ۳-۶-۳- کمپلکس‌هایی از نوع  $M(L_1)(L_2)$
- ۲۰۲ ..... ۳-۶-۴- کمپلکس‌هایی از نوع  $M(AA)_2XY$  و  $M(AA)_2X_2$
- ۲۰۵ ..... ۳-۶-۵- فرم‌های ایزومری به عنوان جستجوهای بیولوژیکی
- ۲۰۷ ..... ۳-۷- کمپلکس‌های  $M(AA)_3$  کونورسینه
- ۲۰۷ ..... ۳-۷-۱- ایزومر نوری در کمپلکس‌های چهاروجهی
- ۲۰۹ ..... ۳-۷-۲- ایزومری هندسی در کمپلکس‌های مسطح مربع
- ۲۱۳ ..... ۳-۸- کمپلکس‌های پنج، شش و هشت کونورسینه
- ۲۱۵ ..... ۳-۹- واکنش و تبادل پروتون در نیرهن غیر متقارن
- ۲۲۳ ..... مراجع
- ۲۲۵ ..... تمرین