



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های فلزات واسطه لانتانیم و کروم با مشتق ۴- فنیل تریپیریدین

استاد راهنما:

دکتر حمیده سراوانی

استاد مشاور:

دکتر علیرضا رضوانی

تحقیق و نگارش:

حشمت الله بابایی

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۹۱

این پایان نامه با عنوان سنتز و شناسایی فلزات واسطه لانتانیم و کروم با مشتقات ۴ فنیل تریپیریدین قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی توسط دانشجو حشمت الله بابایی با راهنمایی دکتر حمیده سراوانی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

حشمت الله بابایی

این پایان نامه واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر حمیده سراوانی	
استاد مشاور:	دکتر علیرضا رضوانی	
داور ۱:	دکتر حسن منصوری	
داور ۲:	دکتر نیلوفر اکبرزاده تربتی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر ماشالله رحمانی	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب حشمت الله بابایی تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

حشمت الله بابایی

امضاء

تقدیم به:

پدرو مادر عزیزم

و

همه کسانی که در این تاریک راه های زندگی، کور سو نوری بودند...

سپاس‌گذاری

سپاس آن که جهان از اوست و جهان از دانش...

شکر پروردگار که به نلویی روزگار گذشت و زمان به سرانجامی رسید که بوته‌های خشکیده‌ی انکارم

سرو سامانی کسبید و حاصل کار آن باشد که هست...

حال که بارقه‌های امید در ذنم سگوفه زدن و کام در راهی نهادم که بزرگان علم از جان آن راستند، بر خود می‌دانم سپاس از آنان که جان به

علم دادند و خورده‌ریزی‌هایی چون مار را به بزرگای من خود نور بخشیدند...

سپاس از سرکار خانم دکتر سراوانی که در مدت تحصیل در این آشیان، به من آموخت آموختنی‌ها را...

و سپاس از پروردگاری که حضور و دانشش نقطه قوتی بود بر کار ما...

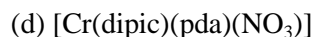
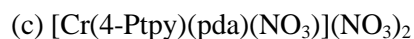
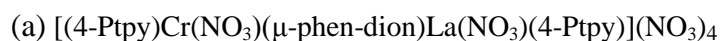
در پایان سپاس فراوان دارم از همه دوستانی که قوت قلبی بودند و یاری رسانند مرا!

آن‌ها که شاید نشان بزرگ نیست ولی نشان ستودنیست...

با سپاس از سرکار خانم دکتر اکبرزاده و دکتر مصطفی شمس‌الدینی که در این مدت مرایاری دادند...

چکیده:

این پروژه به سنتز و شناسایی کمپلکس‌های عناصر فلزات واسطه‌ی کروم و لانتانیم با لیگاندهای ۴-فنیل-۲،۲'،۶،۶'-ترپیریدین (4-Ptpy)، ۱،۱۰-فنانترولین ۵،۶-دایون (فندایون) و فنیلن دی آمین (opd) می‌پردازد. در این تحقیق دو کمپلکس دو هسته‌ای (a,b) و دو کمپلکس تک هسته‌ای (c,d) سنتز و مورد مطالعات اسپکتروسکوپی و الکتروشیمیایی قرار گرفته‌اند.



ساختار این کمپلکس‌ها توسط تکنیک‌های اسپکتروسکوپی FT-IR، UV-vis، H-NMR^۱، و غیر اسپکتروسکوپی آنالیز عنصری و ولتامتری چرخه‌ای (CV) مورد شناسایی و مطالعه قرار گرفته است. نتایج طیف سنجی مادون قرمز نشان می‌دهد که لیگاند ۴-فنیل-۲،۲'،۶،۶'-ترپیریدین به صورت سه دندانه از طریق اتم‌های نیتروژن پیریدین‌ها به مرکز فلز متصل شده است. طیف الکترونی کمپلکس‌ها در حلال دی متیل فرم آمید (DMF) و غلظت‌های 1×10^{-3} و 1×10^{-5} مولار ثبت شد. این طیف‌ها نوارهای جذبی میدان لیگاند (d→d) را در محدوده مرئی و نوارهای جذبی درون لیگاندی ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$) را در محدوده فرابنفش نشان می‌دهد. داده‌های الکتروشیمی کمپلکس‌ها در حلال DMF و در حضور TBAH به عنوان الکترولیت حامل توسط دستگاه ولتامتری چرخه‌ای جمع آوری شد. ولتاموگرام این ترکیبات نشان دهنده موج‌های متعلق به اکسایش و کاهش یون‌های فلزی و لیگاند می‌باشد. نتایج بدست آمده از آنالیز عنصری نیز با نتایج تئوری در توافق می‌باشد. در نتیجه شواهد و داده‌های طیفی ساختارهای پیشنهادی را تایید می‌نمایند.

کلمات کلیدی : ۴-فنیل-۲،۲'،۶،۶'-ترپیریدین، فندایون.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- ترکیبات کوئوردیناسیون
۳	۲-۱- عناصر واسطه
۴	۱-۲-۱- خواص عمومی عناصر واسطه
۴	۳-۱- کروم
۵	۱-۳-۱- خواص کروم
۵	۲-۳-۱- کاربردهای از کروم
۷	۳-۳-۱- ایزوتوپهای کروم
۷	۴-۳-۱- ترکیبات مهم کروم
۸	۵-۳-۱- ساختار الکترونی و طیفهای جذبی کروم
۱۲	۴-۱- لانتانیدها
۱۴	۱-۴-۱- خواص لانتانیدها
۱۵	۲-۴-۱- حالت‌های اکسایش پایدار
۱۵	۳-۴-۱- اعداد کوئوردیناسیون شیمی فضایی لانتانیدها
۱۶	۴-۴-۱- اهمیت کمپلکس‌های لانتانیدی
۱۷	۵-۱- لانتانیم
۱۷	۱-۵-۱- خواص لانتانیم
۱۹	۲-۵-۱- ایزوتوپهای لانتانیم

۱۹ ۳-۵-۱- کاربردهای از لانتانیم
۲۱ ۶-۱- اهمیت بر هم‌کنش بین یون‌های فلزی و لیگاند هتروسیکل
۲۲ ۷-۱- سیستم‌های هتروسیکل
۲۳ ۸-۱- فنانترویلین و مشتقات آن
۲۴ ۱-۸-۱- روش‌های کلی سنتز ترکیب‌های فنانترویلین و مشتقات آن‌ها
۲۴ ۲-۸-۱- مشتقات الیگو فنانترویلینی
۲۵ ۱-۹-۱- فنانترویلین-۵،۶-دی اون (فندا یون)
۲۵ ۱-۹-۱- روش‌های سنتز فندا یون
۲۶ ۲-۹-۱- ویژگی‌های فندا یون در واکنش‌های شیمیایی
۲۸ ۱۰-۱- مولکول ۲،۲':۶،۶'-۲-تریپیریدین
۳۶ ۱۱-۱- شیمی لیگاند فنیلین دی آمین
۳۷ ۱۲-۱- پلیمرهای کوئوردیناسیونی
۳۸ ۱۳-۱- اهداف تحقیق
۳۹ فصل دوم: بخش تجربی
۴۰ ۱-۲- مقدمه
۴۰ ۲-۲- مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق
۴۰ ۳-۲- سنتز لیگاند
۴۱ ۱-۳-۲- سنتز لیگاند ۴' فنیل-۲،۲':۶،۶'-۲-تریپیریدین
۴۱ ۲-۳-۲- سنتز لیگاند ۱، ۱۰- فنانترویلین-۵، ۶- دایون
۴۲ ۴-۲- سنتز کمپلکس‌ها

۴۲ [(4-Ptpy)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(NO ₃)(4-Ptpy)](NO ₃) ₄ سنتز کمپلکس
۴۴ [(phen)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(phen)](NO ₃) ₂ سنتز کمپلکس
۴۵ [Cr(4-Ptpy)(pda)(NO ₃)](NO ₃) ₂ سنتز کمپلکس
۴۶ [Cr(dipic)(pda)(NO ₃)] سنتز کمپلکس
۴۷ فصل سوم: بحث و بررسی نتایج
۴۸ ۱-۳- مقدمه
۴۸ ۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)
۴۸ ۱-۲-۳- بررسی طیف FT-IR [(4-Ptpy)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(NO ₃)(4-Ptpy)](NO ₃) ₄
۵۰ ۲-۲-۳- بررسی طیف FT-IR [(phen)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(phen)](NO ₃) ₂
۵۱ ۳-۲-۳- بررسی طیف FT-IR [Cr(4-Ptpy)(pda)(NO ₃)](NO ₃) ₂
۵۲ ۴-۲-۳- بررسی طیف FT-IR [Cr(dipic)(pda)(NO ₃)]
۵۴ ۳-۳- بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)
۵۵ ۱-۳-۳- بررسی طیف الکترونی [(4-Ptpy)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(NO ₃)(4-Ptpy)](NO ₃) ₄
۵۶ ۲-۳-۳- بررسی طیف الکترونی [(phen)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(phen)](NO ₃) ₂
۵۷ ۳-۳-۳- بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Cr(4-Ptpy)(pda)(NO ₃)](NO ₃) ₂
۵۸ ۴-۳-۳- بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Cr(dipic)(pda)(NO ₃)]
۵۹ ۴-۳- بررسی ولتامتری چرخه‌ای
۶۰ ۱-۴-۳- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای [(4-Ptpy)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(NO ₃)(4-Ptpy)](NO ₃) ₄
۶۱ ۲-۴-۳- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای [(phen)Cr(NO ₃)(μ-phen-dion)La(phen)](NO ₃) ₂
۶۲ ۳-۴-۳- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای [Cr(4-Ptpy)(pda)(NO ₃)](NO ₃) ₂

۶۳ [Cr(dipic)(pda)(NO ₃)]	۴-۴-۳- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای
۶۴	۵-۳- بحث و بررسی نتایج آنالیز عنصر
۶۵	۶-۳- بررسی طیف ¹ H-NMR
۶۵ [Cr(4-Ptpty)(pda)(NO ₃)](NO ₃) ₂	۱-۶-۳- طیف ¹ H-NMR
۶۶	۷-۳- نتیجه‌گیری
۶۷	۸-۳- پیشنهادات برای مطالعات آینده
۶۸	مراجع

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان جدول
۴	جدول ۱-۱. ساختار بلوری عناصر واسطه ردیف اول
۶	جدول ۱-۲. ویژگی‌های فلز کروم
۱۳	جدول ۱-۳. اتم‌ها و یون‌های لانتانیدی
۱۸	جدول ۱-۴. مشخصات فلز لانتانیم
۶۵	جدول ۳-۸. نتایج آنالیز عنصری

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان شکل
۹	شکل ۱-۱. بخشی از نمودار اورگل برای یون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (مشابه d^4)
۹	شکل ۱-۲. طیف جذبی کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
۱۰	شکل ۱-۳. نمودار اورگل برای کاتیون d^3 (مشابه نمودار اورگل برای d^8)
۱۱	شکل ۱-۴. طیف جذبی الکترونی یون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ در ناحیه مرئی
۱۱	شکل ۱-۵. ORTEP کمپلکس $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{opd})]$
۱۲	شکل ۱-۶. ساختار کمپلکس $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{phen})\text{Cl}]$

- شکل ۱-۷. ساختار کمپلکس La(III)-L ۲۰
- شکل ۱-۸. ساختار کمپلکس $[La(H_2O)_3(dipic)]_2(C_2O_4).2H_2O$ ۲۰
- شکل ۱-۹. برهم کنش اوربیتال d با اوربیتال های π^* (الف) و π (ب) ۲۲
- شکل ۱-۱۰، ۱۰-۱- فنانترولین ۲۳
- شکل ۱-۱۱. شکل (الف) tatpp و شکل (ب) tpphz ۲۵
- شکل ۱-۱۲. واکنش فندایون با $ZrCl_4$ و $ZrCp(Co)_2$ ۲۶
- شکل ۱-۱۳. واکنش کمپلکس فندایون با فلزهای واسطه در حالت اکسایش پایین ۲۷
- شکل ۱-۱۴. واکنش فندایون با اسیدهای لوویس ۲۷
- شکل ۱-۱۵. لیگاند Tpy نشان داده شده با حلقه های اتم ۲۸
- شکل ۱-۱۶. سنتز لیگاند ترپیریدین بستن حلقه (a) کوپل حلقه (b) ۲۹
- شکل ۱-۱۷. سنتز کروئک ۳۰
- شکل ۱-۱۸. روش های جفت کردن مستقیم حلقه های پیریدین ۳۰
- شکل ۱-۱۹. طرح های ساختارهای عمومی از چهار مدل ۲، ۲':۶'، ۲''- ترپیریدین ۳۱
- شکل ۱-۲۰. موقعیت اتم های نیتروژن برای کوئوردینه شدن با یون فلزی هشت وجهی ۳۲
- شکل ۱-۲۱. آرایش لیگاند ۲، ۲':۶'، ۲''- ترپیریدین جانشین شده در موقعیت ۴' ۳۳
- شکل ۱-۲۲. سنتز آرایش لیگاند ۲، ۲':۶'، ۲''- ترپیریدین جانشین شده در موقعیت ۴' ۳۴
- شکل ۱-۲۳. شمای سنتز فلز روتنیوم با لیگاند سه دندان ۲، ۲':۶'، ۲''- ترپیریدین ۳۴
- شکل ۱-۲۴. شمای سنتز فلز مس با لیگاند ترپیریدین و لیگاند ۲، ۲' بی پیریدین ۳۵
- شکل ۱-۲۵. فلز روتنیوم کوئوردینه شده با دو لیگاند Tpy دارای استخلافات مختلف در موقعیت ۴' ۳۵

- شکل ۲-۱. سنتز آرایش لیگاند ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دایون ۴۲
- شکل ۲-۲. ساختار پیشنهادی کمپلکس $[(4\text{-Ptpy})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{NO}_3)(4\text{-Ptpy})](\text{NO}_3)_4$ ۴۳
- شکل ۲-۳. ساختار پیشنهادی کمپلکس $[(\text{phen})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ ۴۵
- شکل ۲-۴. ساختار پیشنهادی کمپلکس $[\text{Cr}(4\text{-Ptpy})(\text{pda})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ ۴۶
- شکل ۲-۵. ساختار پیشنهادی کمپلکس $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{pda})(\text{NO}_3)]$ ۴۷
- شکل ۳-۱. طیف FT-IR کمپلکس $[(4\text{-Ptpy})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{NO}_3)(4\text{-Ptpy})](\text{NO}_3)_4$ ۵۰
- شکل ۳-۲. طیف FT-IR کمپلکس $[(\text{phen})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ ۵۱
- شکل ۳-۳. طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Cr}(4\text{-Ptpy})(\text{pda})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ ۵۲
- شکل ۳-۴. طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{pda})(\text{NO}_3)]$ ۵۳
- شکل ۳-۵. طیف الکترونی کمپلکس $[(4\text{-Ptpy})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{NO}_3)(4\text{-Ptpy})](\text{NO}_3)_4$ ۵۶
- شکل ۳-۶. طیف الکترونی کمپلکس $[(\text{phen})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ ۵۷
- شکل ۳-۷. طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Cr}(4\text{-Ptpy})(\text{pda})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ ۵۸
- شکل ۳-۸. طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{pda})(\text{NO}_3)]$ ۵۹
- شکل ۳-۹. طیف CV کمپلکس $[(4\text{-Ptpy})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{NO}_3)(4\text{-Ptpy})](\text{NO}_3)_4$ ۶۱
- شکل ۳-۱۰. طیف CV کمپلکس $[(\text{phen})\text{Cr}(\text{NO}_3)(\mu\text{-phen-dion})\text{La}(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ ۶۲
- شکل ۳-۱۱. طیف CV کمپلکس $[\text{Cr}(4\text{-Ptpy})(\text{pda})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ ۶۳
- شکل ۳-۱۲. طیف CV کمپلکس $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{pda})(\text{NO}_3)]$ ۶۴
- شکل ۳-۱۳. طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Cr}(4\text{-Ptpy})(\text{pda})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ ۶۶

فهرست علائم

نشانه	علامت
۴' فنیل-۲،۲':۶،۶':۲''-تریپیریدین	4'-phenyl-2,2':6',6':2''-terpyridine (4-Ptpty)
۱،۱۰- فنانترولین-۵،۶-دایون (فندا یون)	1,10- phenanthroline-5,6-dione
۱،۱۰- فنانترولین	1,10-phenanthroline(phen)
اورتو فنیلن دی آمین	O-Phenylenediamine (opd)
۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید	2,6-dicarboxypyridine(H ₂ dipic)
تابش مادون قرمز تبدیل فوریه	Fourier Transfer Infrared Ray (FT-IR)
اسپکتروسکوپی مرئی- فرابنفش	Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)
ولتامتری چرخه‌ای	Cyclic voltammetry (CV)

فصل اول

مقدمه

۱-۱- ترکیبات کوئوردیناسیون

آنچه که شیمی را طی قرن گذشته متمایز ساخته است، توانایی فزاینده ما در طراحی و ساخت مولکول‌های جدید بوده است. تعداد مولکول‌های سنتزی اکنون به چند میلیون می‌رسد و این تعداد با سرعتی شگفت‌انگیز رو به رشد است و در کنار آن پیچیدگی سنتزی نیز در حال رشد است، اکنون به دوره‌ی مولکول‌های (طراح) رسیده‌ایم. بسیاری از مولکول‌های آلی جدیدی که تهیه شده‌اند می‌توانند به یون‌های فلزی متصل شوند یا به راحتی با سایر مولکول‌هایی متصل شوند که این توانایی را دارند. به عبارت دیگر تعداد لیگاندهای بالقوه بسیار زیاد است و در نتیجه تعداد کمپلکس‌هایی که می‌توان با یون‌های فلزی موجود و این تعداد لیگاند سنتز کرد، بی‌شمار خواهد بود. در شیمی معدنی ترکیباتی وجود دارند که در آن اتم مرکزی حداقل با یک پیوند داتیو با گروه اتم‌های اطراف خود (لیگاندها) ارتباط برقرار می‌کند. در این ترکیبات اتم مرکزی گیرنده جفت الکترون می‌باشد، چنین ترکیباتی را کمپلکس یا ترکیبات کوئوردیناسیونی می‌نامند. اتم مرکزی در این گونه ترکیبات معمولاً دارای یک حفره الکترونی می‌باشد که می‌تواند الکترون‌های جفت نشده لیگاند را بگیرد و یک پیوند کووالانسی-کوئوردیناسیونی (داتیو)، تشکیل دهد. تعداد اتم‌های فلز و لیگاند در این ترکیبات متنوع است. برای اولین بار آلفرد ورنر^۱ ساختمان این ترکیبات را پیشنهاد کرد. اهمیت این ترکیبات در شیمی به قدری است که در همه مباحث شیمی از جمله در مبحث سنتز ترکیبات آلی نیز وارد شده‌اند. بررسی انرژی تشکیل پیوندها در این ترکیبات از مباحث شیمی فیزیک است. ساختمان الکترونی این ترکیبات بستگی به نوع فلزها و آنیون‌های تشکیل دهنده آن‌ها دارد و می‌توان با بررسی ساختار الکترونی اتم‌ها آن را تعیین کرد [۲،۱].

عوامل مؤثر در تشکیل کمپلکس:

۱. لیگاند مهمترین عامل در تشکیل کمپلکس می‌باشد. نوع لیگاند، اندازه لیگاند و تعداد لیگاند در پایداری کمپلکس‌ها تأثیر فراوان دارد.
۲. عامل دوم در تشکیل کمپلکس نوع فلز مرکزی می‌باشد

¹ Alfred Werner

کمپلکس‌هایی که در آنها انتقال الکترون می‌تواند در تشکیل پیوند نقش بسزایی داشته باشد کمپلکس‌های دهنده - گیرنده می‌نامند. اکثر عناصر جدول تناوبی اعم از فلزات گروه اصلی، فلزات گروه واسطه و غیر فلزات می‌توانند کمپلکس تشکیل دهند [۱،۳].

۱-۲- عناصر واسطه

عناصر واسطه دسته‌ای از عناصر هستند که همگی خصلت فلزی دارند. از نظر موقعیت در جدول تناوبی از دوره چهارم به بعد و بین گروه دوم و سوم اصلی قرار دارند. از نظر آرایش الکترونی در حالت اتمی یا در یکی از حالت‌های اکسایش معمول خود اوربیتال‌های d یا f به طور کامل پر نشده دارند. این عناصر که اکثریت جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند، خود به دو دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

۱- عناصر واسطه اصلی (فلزات واسطه دسته d)

۲- لانتانیدها و اکتینیدها (فلزات واسطه دسته f)

عناصر واسطه دسته d : الکترون‌های متمایزکننده اتم این عنصرها در تراز $(n-1)d$ لایه ظرفیت اتم آنها وارد می‌شود و عموماً (غیر از روی و کادمیم)، در حالت اکسایش صفر و یا دست کم در یکی از حالت‌های اکسایش بالاتر از صفر، یک یا چند اوربیتال تک الکترونی در تراز لایه ظرفیت اتم خود دارند. عنصرهای واسطه دوره چهارم (ردیف $3d$)، دوره پنجم (ردیف $4d$)، دوره ششم (ردیف $5d$) و دوره هفتم (ردیف $6d$)، جزو این دسته از فلزات هستند.

عناصر واسطه دسته f : این عناصر که الکترون‌های متمایزکننده اتم آنها، در ترازها $(n-2)f$ لایه ظرفیت که ترازهای نسبتاً درونی‌اند قرار می‌گیرند، به عناصر واسطه داخلی معروفند و جزو عنصرهای گروه III B در جدول تناوبی می‌باشند و دو ردیف متمایز از عنصرهای واسطه را شامل می‌شوند که عبارتند از اکتینیدها و لانتانیدها. عناصر واسطه تمایل زیادی برای تشکیل ترکیبات کوئوردیناسیونی دارند. این به دلیل قابل دسترس بودن حالت‌های اکسایش متعدد، اندازه کوچک و توانایی تشکیل پیوند π علاوه بر σ با لیگاندهاست [۱].

۱-۲-۱ خواص عمومی عناصر واسطه

عناصر واسطه، جامد، انعطاف‌پذیر و هادی جریان بوده و دمای ذوب، جوش، چگالی و سختی نسبتاً بالایی دارند (جز گروه IIB که شامل روی، کادمیم و جیوه (مایع) می‌باشد). این دسته از عناصر فلزی در سه نوع سیستم بلوری مکعبی مرکز پر (b)، مکعبی مرکز جوه پر (f) و انباشته هگزاگونالی (h) متبلور می‌شوند. ساختار بلوری عناصر واسطه ردیف اول در جدول (۱-۱) آمده است [۱].

جدول ۱-۱. ساختار بلوری عناصر واسطه ردیف اول

عناصر	ساختار	عناصر	ساختار
Sc	b	Fe	b, f
Ti	b, h	Co	f, h
V	b	Ni	f
Cr	b	Cu	f
Mn	*	Zn	h

* منگنز دارای چهار چند شکلی می‌باشد که پایدارترین آن در دمای اتاق دارای ساختار b است

با توجه به این که در این پروژه از فلزات کروم و لانتانیم که جز عناصر واسطه هستند استفاده شده، در اینجا ابتدا درباره فلز کروم توضیح داده و سپس در مورد گروه لانتانیدها و فلز لانتانیم بحث می‌کنیم.

۱-۳-۱ کروم

کروم جز عناصر واسطه بوده و با عدد اتمی ۲۴ در مرکز جدول تناوبی عناصر قرار دارد. و با غلظت ۲۱ ذره در میلیون از نظر فراوانی بیست و یکمین عنصر در پوسته زمین است. و به صورت ترکیب به میزان ۲ درصد در پوسته جامد زمین یافت می‌شود. کروم هرگز به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. منبع اصلی آن سنگ کرومیت^۱ بوده

^۱ Chromite

که ترکیبی از آهن، کروم و اکسیژن است. کروم فلزی از طریق احیاء اکسید کروم توسط آلومینیوم یا کربن تهیه می‌شود.

کروم در سال ۱۷۹۷ توسط دانشمند فرانسوی نیکلاس لوئی واکلین کشف گردید. او با مخلوط کردن کروکیت با اسید هیدروکلریک، اکسید کروم تولید کرد. همچنین او کشف کرد که با حرارت دادن اکسید کروم در کوره زغالی می‌تواند کروم فلزی تولید کند. جهت تهیه کروم خالص، کرومیت را با سود (یا کربنات سدیم) مذاب در جریان هوا گرما می‌دهند، مواد حاصل را در آب حل و اسیدی می‌کنند. سپس با عمل تبلور، دی‌کرومات پتاسیم حاصل را جدا کرده با کربن (یا کلرید آمونیوم) گرم و سپس اکسید کروم حاصل را در فرایند آلومینوترمی (ترمیت) به کروم تبدیل می‌کنند. نام کروم از کلمه‌ی یونانی «chroma» به معنی رنگ مشتق شده است زیرا بسیاری از ترکیبات آن به شدت رنگی هستند. پاره‌ای از مشخصات فلز کروم در جدول (۱-۲) آمده است [۱،۲،۴،۵].

۱-۳- خواص کروم

کروم، فلزی سخت، براق و به رنگ خاکستری فلزی است که به‌شدت جلا می‌گیرد، به سختی قابل جوش خوردن است و در برابر زنگ زدگی و سیاه شدن مقاوم می‌باشد و نقطه‌ی ذوب بالایی دارد. کروم همچنین بدون بو، بی‌مزه و چکش خوار، مقاوم در برابر خوردگی و بسیار جلاپذیر است.

از دیگر خصوصیات کروم این است که به راحتی می‌شکند. با آب واکنش نمی‌دهد ولی با بیشتر اسیدها واکنش می‌دهد. و در دمای محیط با اکسیژن واکنش داده و تولید اکسید کروم Cr_2O_3 می‌کند. که اکسیدهای کروم تشکیل یک لایه نازک رو سطح فلزات داده و از خوردگی بیشتر جلوگیری می‌کنند [۱،۵].

۱-۳-۱- کاربردهای از کروم

کروم شیشه‌ای شکل و به رنگ زرد سبز و با کاربرد گسترده می‌باشد. کروم برای سخت شدن فولاد و برای ساخت فرآورده‌های فولادی ضد زنگ استفاده می‌شود که این ترکیبات کاربردهای مفیدی در صنعت دارند. از این عنصر برای روکش‌های سطوح سخت، تزیین و جلوگیری از خوردگی و زنگ‌زدن استفاده می‌شود. کرومیت همچنین برای صنایع نسوز استفاده می‌شود که این شکل از کاربرد به فرم آجرهای نسوز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱،۲،۵].

جدول ۱-۲. ویژگی‌های فلز کروم

مشخصات عمومی	
کروم، Cr، 24	نام ، نشانه، عدد اتمی
6 4 d	بلوک ، دوره، گروه
$51.9961 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	وزن اتمی استاندارد
$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	آرایش الکترونی
2, 8, 13, 1	الکترونهای هر لایه
خواص فیزیکی و اتمی	
جامد	فاز
$6.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	دانسیته
$1907(^{\circ}\text{C})$	نقطه ذوب
$2671(^{\circ}\text{C})$	نقطه جوش
339.5 kJ/mol	گرمای تبخیر
$23.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	گرمای ویژه در $25(^{\circ}\text{C})$
مکعب مرکز پر	ساختار کریستالی
M^{3+}	حالت اکسایش
1.66(Pauling scale)	الکترونگاتیوی
1st: $652.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2nd: $1590.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 3rd: $2987 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	انرژی‌های یونش
128Pm	شعاع اتمی
127Pm	شعاع کووالانسی
57 – 80 mohm	مقاومت ویژه الکتریکی
آنتی- فرو مغناطیس (دمای اتاق)	طبقه مغناطیسی