



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتز، شناسایی و بررسی ساختار بلوری کمپلکس‌های فلزات واسطه  
Fe،Co با لیگاندهای زوج یون تترا کربوکسیلیک اسید با آمین‌های  
آلیفاتیک

استاد راهنما:

دکتر مجید اسم حسینی

پژوهشگر:

سمانه سالخورده

شهریور ۱۳۹۱

(حق چاپ و نشر برای دانشگاه ارومیه محفوظ می‌باشد)

رسالة محمد

## تقدیم به پدر و مادر عزیزم

دو سیکران بی‌همتا و زلال اندیش و دوسر و قاسمی که کوهر و جودشان، نسیم کلامشان و باران محبتشان را، همواره بی‌پسج منت و ادعای همی نمودند بر محبتی -  
بایم و با صبر و پشیمانی، همیشگی خود را تمامی دوران زندگی ام امید و موفقت را در من زنده نگاه داشتند.

## تقدیم به خواهر و برادران مهربانم

که با چشم‌هایی پر از برق شوق، و زیبایی حضور در کنارم، محبتی‌های این راه را به امید و روشنی راه تبدیل نمودند.

بهترین درس‌ها را در زمان سختی آموختم و دانستم:

صبر بودن یک ایمان است و خویششن داری یک نوع عبادت

فهمیدم ناکامی معنی تاخیر است، نه شکست

و خندیدن یک نیایش است...

## تقدیر و شکر:

”به نام تنهایی که هیچ کس را تنهایی نگذارد“

نام بعضی نفرات روشنم می دارد، قوت می بخشد، راه می اندازد، وقت هر دگنگی و سختی، سویشان دارم دست.

نیایش

پروردگار متعال را سپاسگذارم که به این حقیر فرصت داد که در سایه ی لطفش انجام این تحقیق را به پایان برسانم.

اینک بر خود وظیفه می دانم که از زحمات تمامی عزیزانی که مراد اجزای هر چه بهترین پایان نامه یاری نموده اند، از صمیم قلب تقدیر و شکر کنم.

از پدر و مادر بسیار عزیز و گرانقدرم و خواهر و برادران دلسوزم، که همواره مشوق و پشتیبان من در تمامی جنبه های زندگی ام به ویژه تحصیل بوده اند، نهایت شکر را دارم.

از اساتید راهنمای محترم به پاس راهنمایی ایشان در طول اجزای این مطالعه، کمال شکر را دارم: استاد راهنمای محترم و ارجمندم جناب آقای دکتر مجید اسم حسینی که با

حمایت ایشان همواره یاری رسانم بوده اند و از راهنمایی های علمی و عملی شان، همواره برخوردار بوده ام سپاسگذارم. همچنین از اساتید محترمی که زحمت داوری پایان نامه

اینجانب را به عهده گرفتند جناب آقای دکتر دادرس و جناب آقای دکتر گلکهنلو و همچنین یاننده تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر نادر علی نهایت شکر را دارم.

از تمامی بهکلاسی های عزیزم و دوستان و هم اتاقی های مهربانم که در این مدت یاری ام کرده اند کمال شکر را دارم و از خداوند منان توفیق روز افزون و موفقیت در همه ی

مراحل زندگی شان را خواستارم.

سلامه سانه خورده

## فهرست مطالب

چکیده فارسی

### فصل اول

۱	..... ۱- مقدمه
۱	..... ۱-۱- کمپلکس‌ها
۱	..... ۲-۱- عوامل موثر در تشکیل کمپلکس
۲	..... ۳-۱- انواع لیگاندها
۲	..... ۱-۳-۱- لیگاندهای یک دندانه
۲	..... ۲-۳-۱- لیگاندهای چند دندانه
۲	..... ۴-۱- ملاک پایداری کمپلکس‌ها
۲	..... ۱-۴-۱- عواملی که به ماهیت اتم مرکزی مربوطاند
۲	..... ۱-۴-۱-۱- اندازه اتم مرکزی
۳	..... ۲-۴-۱-۱- عدد اکسایش اتم مرکزی
۳	..... ۳-۴-۱-۱- بار موثر هسته اتم مرکزی
۳	..... ۴-۴-۱-۱- انرژی پایداری میدان بلور
۳	..... ۲-۴-۱-۱- عواملی که به ماهیت لیگاند مربوطاند
۳	..... ۱-۲-۴-۱- ممانعت فضایی
۳	..... ۲-۲-۴-۱- قدرت بازی (نوکلئوفیلی) لیگاند
۴	..... ۳-۲-۴-۱- اثر کیلیت در پایداری کمپلکس‌ها
۴	..... ۵-۱- فلزات واسطه
۴	..... ۱-۵-۱- آهن
۵	..... ۲-۵-۱- کبالت
۷	..... ۳-۵-۱- نیکل

۸	..... ۶-آمین‌ها
۸	..... ۷-۱ پیرومیلیتیک اسید
۸	..... ۱-۷-۱ ویژگی‌های پیرومیلیتیک اسید
۱۲	..... ۲-۷-۱ خود تجمعی ابرمولکولی پیرومیلیتیک اسید با ترکیبات حلقوی نیتروژن دار
۱۳	..... ۳-۷-۱ کاربردهای پیرومیلیتیک اسید
۱۴	..... ۴-۷-۱ سیستم‌های ابرمولکولی فلزهای واسطه با لیگاند پیرومیلیتیک اسید
۲۰	..... ۸-۱ کریستالوگرافی
۲۱	..... ۹-۱ رشد کریستال
۲۲	..... ۱-۹-۱ رشد بلورها
۲۲	..... ۱-۱-۹-۱ تبخیر آرام حلال
۲۲	..... ۲-۱-۹-۱ نفوذ بخار
۲۳	..... ۳-۱-۹-۱ نفوذ مایع
۲۴	..... ۴-۱-۹-۱ روش مستقیم
۲۴	..... ۵-۱-۹-۱ استفاده از شکل دهنده‌های بلوری
۲۴	..... ۲-۹-۱ تبلور مجدد
۲۶	..... ۳-۹-۱ عوامل افزایش دهنده اندازه بلور
۲۶	..... ۱-۳-۹-۱ سرعت انجماد
۲۶	..... ۲-۳-۹-۱ وجود مواد فرار
۲۶	..... ۳-۳-۹-۱ تراکم محلول
۲۶	..... ۱۰-۱ مطالعه اسپکتروفوتومتری تشکیل کمپلکس
۲۸	..... ۱-۱۰-۱ روش نسبت مولی
۲۹	..... ۲-۱۰-۱ روش تغییرات پیوسته
۳۰	..... ۳-۱۰-۱ روش نسبت شیب یا ضریب زاویه‌ای
۳۰	..... ۱۱-۱ کاربردهای روش اسپکتروفوتومتری جذب ماوراء بنفش و مرئی

۳۱ ..... ۱۲-۱ نقطه ایزوستیک

## فصل دوم

۳۳ ..... ۲- بخش تجربی

۳۳ ..... ۱-۲ مواد مصرفی

۳۳ ..... ۲-۲ حلال ها

۳۳ ..... ۳-۲ دستگاه ها و تجهیزات

۳۴ ..... ۱-۳-۲ اسپکتروفتومتر

۳۴ ..... ۲-۳-۲ روش کار

۳۵ ..... ۴-۲ سنتز مواد اولیه

۳۵ ..... ۱-۴-۲ سنتز لیگاند بیس (دی اتیلن آمین دی آمونیوم) (۱ و ۲ و ۴ و ۵- بنزن تترا کربوکسیلات اسید) هگزا هیدرات ( $L_1$ )

۳۶ ..... ۲-۴-۲ سنتز لیگاند (تری اتیلن آمین دی آمونیوم بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵- تترا کربوکسیلیک اسید) تترا هیدرات ( $L_2$ )

۳۶ ..... ۵-۲ سنتز کمپلکس

۳۶ ..... ۱-۵-۲ سنتز کمپلکس روی کلراید (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۳۷ ..... ۲-۵-۲ سنتز کمپلکس مس کلراید (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۳۷ ..... ۳-۵-۲ سنتز کمپلکس آهن کلراید (III) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۳۸ ..... ۴-۵-۲ سنتز کمپلکس آهن سولفات (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۳۸ ..... ۵-۵-۲ سنتز کمپلکس کبالت کلراید (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۳۹ ..... ۶-۵-۲ سنتز کمپلکس کبالت سولفات (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۳۹ ..... ۷-۵-۲ سنتز کمپلکس کبالت برماید (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۴۰ ..... ۸-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل کلراید (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۴۰ ..... ۹-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل سولفات (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۴۱ ..... ۱۰-۵-۲ سنتز کمپلکس کبالت کلراید (II) و روی کلراید (II) با لیگاند  $L_1$  (با نسبت ۱:۱)

۴۱ ..... ۱۱-۵-۲ سنتز کمپلکس آهن کلراید (III) با لیگاند  $L_2$  (با نسبت ۲:۱)

۴۲ ..... ۱۲-۵-۲ سنتز کمپلکس آهن سولفات (II) با لیگاند  $L_2$  (با نسبت ۲:۱)

- ۴۲ ..... ۱۳-۵-۲ سنتز کمپلکس کبالت کلراید (II) با لیگاند  $L_2$  (با نسبت ۲:۱).....
- ۴۳ ..... ۱۴-۵-۲ سنتز کمپلکس کبالت سولفات (II) با لیگاند  $L_2$  (با نسبت ۲:۱).....
- ۴۳ ..... ۱۵-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل کلراید (II) با لیگاند  $L_2$  (با نسبت ۲:۱).....
- ۴۴ ..... ۱۶-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل سولفات (II) با لیگاند  $L_2$  (با نسبت ۲:۱).....

## فصل سوم

- ۴۵ ..... ۳- نتایج.....
- ۴۵ ..... ۱-۳ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس  $Co^{+2} + L_1$  و تعیین استوکیومتری واکنش به روش نسبت مولی.....
- ۴۵ ..... ۱-۱-۳ مقایسه طیفها.....
- ۴۶ ..... ۲-۱-۳ تعیین استوکیومتری واکنش به روش نسبت مولی.....
- ۴۷ ..... ۳-۱-۳ منحنی جذب بر حسب نسبت مولی  $[Co^{2+}] / [L_1]$ .....
- ۴۸ ..... ۲-۳ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس  $Ni^{+2} + L_1$  و تعیین استوکیومتری واکنش به روش نسبت مولی.....
- ۴۸ ..... ۱-۲-۳ مقایسه طیفها.....
- ۴۹ ..... ۲-۲-۳ تعیین استوکیومتری به روش نسبت مولی.....
- ۵۰ ..... ۳-۲-۳ منحنی جذب بر حسب نسبت مولی  $[Ni^{2+}] / [L_1]$ .....
- ۵۱ ..... ۳-۳ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس  $Co^{+2} + L_2$  و تعیین استوکیومتری واکنش به روش نسبت مولی.....
- ۵۱ ..... ۱-۳-۳ مقایسه طیفها.....
- ۵۲ ..... ۲-۳-۳ تعیین استوکیومتری به روش نسبت مولی.....
- ۵۳ ..... ۳-۳-۳ منحنی جذب بر حسب نسبت مولی  $[Co^{2+}] / [L_2]$ .....
- ۵۴ ..... ۴-۳ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس  $Ni^{+2} + L_2$  و تعیین استوکیومتری واکنش به روش نسبت مولی.....
- ۵۴ ..... ۱-۴-۳ مقایسه طیفها.....
- ۵۵ ..... ۲-۴-۳ تعیین استوکیومتری به روش نسبت مولی.....
- ۵۶ ..... ۳-۴-۳ منحنی جذب بر حسب نسبت مولی  $[Ni^{2+}] / [L_2]$ .....
- ۵۷ ..... ۵-۳ مطالعه طیف بینی ترکیبات سنتز شده.....
- ۵۷ ..... ۱-۵-۳ بررسی طیف بینی ۱و۲و۴و۵-بنزن تترا کربوکسیلیک اسید ( $H_4BTEC$ ).....



- ۵۸ ..... ۲-۵-۳ بررسی طیف بینی لیگاند بیس(دی اتیلن آمین دی آمونیوم ۱و۲و۴و۵- بنزن تترا کربوکسیلات اسید) هگزا هیدرات ( $L_1$ ).....
- ۶۰ ..... ۳-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس روی کلراید (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۱ ..... ۴-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس مس کلراید (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۲ ..... ۵-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس آهن کلراید (III) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۳ ..... ۶-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس آهن سولفات (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۴ ..... ۷-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس کبالت کلراید (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۵ ..... ۸-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس کبالت برماید (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۶ ..... ۹-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس کبالت سولفات (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۷ ..... ۱۰-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس نیکل کلراید (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۸ ..... ۱۱-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس نیکل سولفات (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۶۹ ..... ۱۲-۵-۳ بررسی طیف FT-IR کمپلکس نیکل کلراید (II) و روی کلراید (II) با لیگاند  $L_1$ .....
- ۷۰ ..... ۱۳-۵-۳ بررسی طیف بینی لیگاند (تری اتیلن آمین دی آمونیوم بنزن ۱و۲و۴و۵- تترا کربوکسیلیک اسید) تترا هیدرات ( $L_2$ ).....
- ۷۲ ..... ۱۴-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس آهن کلراید (III) با لیگاند  $L_2$ .....
- ۷۳ ..... ۱۵-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس آهن سولفات (II) با لیگاند  $L_2$ .....
- ۷۴ ..... ۱۶-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس کبالت کلراید (II) با لیگاند  $L_2$ .....
- ۷۵ ..... ۱۷-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس کبالت برماید (II) با لیگاند  $L_2$ .....
- ۷۶ ..... ۱۸-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس نیکل کلراید (II) با لیگاند  $L_2$ .....
- ۷۷ ..... ۱۹-۵-۳ بررسی طیف بینی کمپلکس نیکل سولفات (II) با لیگاند  $L_2$ .....
- ۷۸ ..... ۶-۳ بحث و نتیجه گیری نهایی.....
- ۷۹ ..... پیشنهادات.....

## فصل چهارم

- ۸۰ ..... ۴-ضمیمه.....
- ۸۰ ..... ۱-۴ مطالعه ساختمان بلوری کمپلکس بیس (دی اتیلن آمین دی آمونیوم) (بنزن-۱,۲,۴,۵- تترا کربوکسیلات) هگزا هیدرات.....
- ۹۰ ..... ۲-۴ مطالعه ساختمان بلوری لیگاند (تری اتیلن آمین دی آمونیوم ۱و۲و۴و۵ - تترا کربوکسیلیک اسید) تترا هیدرات ( $L_2$ ).....

۹۶	..... ۳-۴ مطالعه ساختمان بلوری کمپلکس [دی اتبلن آمین دی آمونیوم ۱ و ۲ و ۴ و ۵- بنزن تترا کربوکسیلات مس (II) ] تری هیدرات.....
۱۰۶	..... ۴-۴ مطالعه ساختمان بلوری کمپلکس [دی اتبلن آمین دی آمونیوم ۱ و ۲ و ۴ و ۵- بنزن تترا کربوکسیلات روی (II) ] دی هیدرات.....
۱۰۹	..... منابع.....

چکیده انگلیسی

## فهرست اشکال

۹	..... شکل ۱-۱ ساختار مولکولی ۱ و ۲ و ۴ و ۵ - بنزن تترا کربوکسیلیک اسید.....
۹	..... شکل ۲-۱ واکنش تهیه پایرومیلیتیک اسید.....
۱۰	..... شکل ۳-۱ نمایش پیوند کوتاه هیدروژنی درون مولکولی در اسیدهای پایرومیلیتیک اسید.....
۱۱	..... شکل ۴-۱ انواع ساختارهای تجمعی..... $H_4BTEC$
۱۲	..... شکل ۵-۱ آرایش دو بعدی $H_4BTEC$ و فنازین با دو نوع حفره و پیوندهای هیدروژنی.....
۱۳	..... شکل ۶-۱ نمایی از انتقال پروتون تری میسک اسید و پایرومیلیتیک اسید با باز سیتوزین.....
۱۵	..... شکل ۷-۱ انواع حالت‌های کوئوردیناسیون مختلف اسید با فلزات واسطه و حالت‌های کوئوردیناسیونی اسید با $Co^{II}$ .....
۱۶	..... شکل ۸-۱ محیط کوئوردیناسیونی اتم مرکزی $Cu^{II}$ در $CuH_2Pm$ .....
۱۶	..... شکل ۹-۱ نمایی از ساختار بلوری $Cu_2Pm$ .....
۱۸	..... شکل ۱۰-۱ ساختار بلوری کمپلکس $CoH_2Pm$ .....
۱۹	..... شکل ۱۱-۱ نمایی از تعیین ساختار کمپلکس‌های $Na, Zn$ و $K$ با $H_4BTEC$ .....
۲۰	..... شکل ۱۲-۱ ساختار کمپلکس $H_4BTEC$ با $Ni$ .....
۲۰	..... شکل ۱۳-۱ زنجیره‌ی یک بعدی کمپلکس $H_4BTEC$ با $Cd$ و فناترولین.....
۲۴	..... شکل ۱۴-۱ ظرف نفوذ بخار.....
۲۴	..... شکل ۱۵-۱ ظرف نفوذ مایع.....
۵۷	..... شکل ۱-۳ ساختار مولکولی ۱ و ۲ و ۴ و ۵- بنزن تترا کربوکسیلیک اسید.....
۵۸	..... شکل ۲-۳ ساختار مولکولی لیگاند $L_1$ .....
۵۹	..... شکل ۳-۳ طیف FT-IR ۱ و ۲ و ۴ و ۵- بنزن تترا کربوکسیلیک اسید.....

- شکل ۳-۴ طیف FT-IR لیگاند بیس(دی اتیلن آمین دی آمونیوم)(بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵-تترا کربوکسیلات)هگزاهیدرات..... ۵۹
- شکل ۳-۵ طیف FT-IR کمپلکس روی کلراید (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۰
- شکل ۳-۶ طیف FT-IR کمپلکس مس کلراید (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۱
- شکل ۳-۷ طیف FT-IR کمپلکس آهن کلراید (III) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۲
- شکل ۳-۸ طیف FT-IR کمپلکس آهن سولفات (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۳
- شکل ۳-۹ طیف FT-IR کمپلکس کبالت کلراید (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۴
- شکل ۳-۱۰ طیف FT-IR کمپلکس کبالت برماید (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۵
- شکل ۳-۱۱ طیف FT-IR کمپلکس کبالت سولفات (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۶
- شکل ۳-۱۲ طیف FT-IR کمپلکس نیکل کلراید (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۷
- شکل ۳-۱۳ طیف FT-IR کمپلکس نیکل سولفات (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۸
- شکل ۳-۱۴ طیف FT-IR کمپلکس نیکل کلراید (II) و روی کلراید (II) با لیگاند L<sub>1</sub>..... ۶۹
- شکل ۳-۱۵ طیف FT-IR ۱ و ۲ و ۴ و ۵- بنزن تتراکربوکسیلیک اسید..... ۷۱
- شکل ۳-۱۶ طیف FT-IR لیگاند (تری اتیلن آمین دی آمونیوم بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵- تترا کربوکسیلیک اسید) تترا هیدرات..... ۷۱
- شکل ۳-۱۷ طیف FT-IR کمپلکس آهن کلراید (III) با لیگاند L<sub>2</sub>..... ۷۲
- شکل ۳-۱۸ طیف FT-IR کمپلکس آهن سولفات (II) با لیگاند L<sub>2</sub>..... ۷۳
- شکل ۳-۱۹ طیف FT-IR کمپلکس کبالت کلراید (II) با لیگاند L<sub>2</sub>..... ۷۴
- شکل ۳-۲۰ طیف FT-IR کمپلکس کبالت برماید (II) با لیگاند L<sub>2</sub>..... ۷۵
- شکل ۳-۲۱ طیف FT-IR کمپلکس نیکل کلراید (II) با لیگاند L<sub>2</sub>..... ۷۶
- شکل ۳-۲۲ طیف FT-IR کمپلکس نیکل سولفات (II) با لیگاند L<sub>2</sub>..... ۷۷
- شکل ۴-۱ ساختار مولکولی بیس(دی اتیلن آمین دی آمونیوم)(بنزن-۱،۲،۴،۵-تتراکربوکسیلات)هگزاهیدرات..... ۸۰
- شکل ۴-۲ نمودار کریستالی سلول واحد لیگاند (C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>)C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>·4(H<sub>2</sub>O)..... ۹۰
- شکل ۴-۳ ساختار مولکولی کمپلکس {C<sub>4</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>}[Cu(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>)]·0.5(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>)·3H<sub>2</sub>O. n}..... ۹۶
- شکل ۴-۴ نمودار کریستالی سلول واحد کمپلکس {C<sub>4</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>}[Cu(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>)]·0.5(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>)·3H<sub>2</sub>O}..... ۹۷
- شکل ۴-۵ نمودار کریستالی سلول واحد کمپلکس {C<sub>4</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>}2[Zn(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>)]·2H<sub>2</sub>O}..... ۱۰۷

## فهرست نمودارها

۲۸	..... نمودار ۱-۱ نمودار جذب بر حسب نسبت مولی در کمپلکس‌های مختلف
۲۹	..... نمودار ۲-۱ نمودار روش تغییرات پیوسته برای کمپلکس ML
۴۵	..... نمودار ۱-۳ نمودار طیف جذبی a (یون تنها)، b (لیگاند در حضور یون تنها) و c (لیگاند تنها) در حلال آب
۴۶	..... نمودار ۲-۳ طیف جذبی $M \times 10^{-5}$ از ۴/۲۱ از لیگاند در حضور افزایش محلول $Co^{2+}$ به غلظت $M \times 10^{-2}$ ۱/۴۵
۴۷	..... نمودار ۳-۳ منحنی نسبت مولی برای سیستم $Co^{2+} + L_1$ در طول موج ۵۱۰nm
۴۸	..... نمودار ۴-۳ نمودار طیف جذبی a (یون تنها)، b (لیگاند در حضور یون تنها) و c (لیگاند تنها) در حلال آب
۴۹	..... نمودار ۵-۳ طیف جذبی $M \times 10^{-5}$ از ۴/۲۱ از لیگاند در حضور افزایش محلول $Ni^{2+}$ به غلظت $M \times 10^{-2}$ ۲/۶
۵۰	..... نمودار ۶-۳ منحنی نسبت مولی برای سیستم $Ni^{2+} + L_1$ در طول موج ۳۹۴nm
۵۱	..... نمودار ۷-۳ نمودار طیف جذبی a (یون تنها)، b (لیگاند در حضور یون تنها) و c (لیگاند تنها) در حلال آب
۵۲	..... نمودار ۸-۳ طیف جذبی $M \times 10^{-5}$ از ۳/۷۶ از لیگاند در حضور افزایش محلول $Co^{2+}$ به غلظت $M \times 10^{-2}$ ۱/۴۵
۵۳	..... نمودار ۹-۳ منحنی نسبت مولی برای سیستم $Co^{2+} + L_2$ در طول موج ۵۱۰nm
۵۴	..... نمودار ۱۰-۳ نمودار طیف جذبی a (یون تنها)، b (لیگاند در حضور یون تنها) و c (لیگاند تنها) در حلال آب
۵۵	..... نمودار ۱۱-۳ طیف جذبی $M \times 10^{-5}$ از ۳/۷۶ از لیگاند در حضور افزایش محلول $Ni^{2+}$ به غلظت $M \times 10^{-2}$ ۲/۶
۵۶	..... نمودار ۱۲-۳ منحنی نسبت مولی برای سیستم $Ni^{2+} + L_2$ در طول موج ۳۹۴nm

## چکیده

از زمانی که کمپلکس‌های فلزی شامل لیگاندهای چهاردندانه با الکترون‌های غیرمستقرشان به عنوان هدایت کننده‌های خوبی معرفی شدند، شیمی کئوردیناسیون کمپلکس‌های فلزهای واسطه پلی کربوکسیلات آروماتیک در شیمی معدنی، مورد توجه فراوان قرار گرفته است. در این کار ما سنتز کمپلکس‌های فلزهای واسطه (آهن و کبالت) از واکنش پایرومیلتیک اسید و آمین آلیفاتیک در آب را گزارش دادیم.

ابتدا در این تحقیق ما لیگاندها را از واکنش پایرومیلتیک اسید با دی اتیلن تری آمین و پایرومیلتیک اسید با تری اتیلن تترا آمین سنتز کردیم. سپس جهت دستیابی به کمپلکس‌های زوج یون، لیگاندها را با برخی یون‌های فلزی واکنش دادیم و محصول جامد توسط خالص سازی در آب کریستالیزه شد.

این ترکیبات با استفاده از تکنیک UV-Vis و FT-IR و X-ray Single Crystallography شناسایی شدند.

**کلمات کلیدی:** آمین آلیفاتیک، پایرومیلتیک اسید، لیگاند زوج یون



فصل اول:

مقدمه

## ۱- مقدمه

### ۱-۱ کمپلکس‌ها

ترکیبات کمپلکس به دسته‌ای از ترکیبات در شیمی معدنی گفته می‌شود که دارای یک فلز و یک لیگاند باشند. تعداد اتم‌های فلز و لیگاند در این ترکیبات متنوع است. اولین بار آلفرد ورنر 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 [۱]. 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. ترکیبات کئوردیناسیون در صنایع شیمیایی و در مسائل زیستی نقش بسیار مهمی ایفا می‌کنند. شاید اولین کمپلکس کشف شده آبی پروس به فرمول  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  باشد که در اوایل قرن هیجدهم توسط دیسباخ<sup>۱</sup> به دست آمد. شیمی کئوردیناسیون با کشف کمپلکس هگزا آمین کبالت (III)  $(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3)$  توسط تاسرت<sup>۲</sup> در سال ۱۹۹۸ میلادی آغاز شد. مشاهدات تجربی تاسرت براساس تئوری شیمیایی موجود در آن زمان قابل توضیح نبود و مسائلی چون قابلیت ترکیب  $\text{CoCl}_3$  و  $\text{NH}_3$  که هر دو ترکیباتی پایدار هستند و در عین حال ترکیبات بسیار پایداری هم به وجود می‌آورند، مطرح شد. این مسئله تا ۱۰۰ سال بعد هم کشف نشد و بیشتر تئوری‌های پیشنهاد شده اغلب به دلیل عدم دلایل قانع کننده کنار گذاشته شدند [۲].

### ۱-۲ عوامل موثر در تشکیل کمپلکس

۱- لیگاند مهم ترین عامل در تشکیل کمپلکس می‌باشد. نوع لیگاند و اندازه لیگاند و تعداد لیگاند در پایداری کمپلکس تاثیر فراوان دارد.

۲- عامل دوم در تشکیل کمپلکس نوع فلز مرکزی می‌باشد.

---

1 . *Diesbach*  
2 . *Tasert*

لیگاند: اتم یا دسته‌ایی از اتم‌ها که با هم یک ترکیب را تشکیل می‌دهند و یکی از اتم‌ها می‌تواند جفت الکترونش را در اختیار اتم دیگر قرار دهد، لیگاند نامیده می‌شود.

لیگاند ممکن است یک ترکیب خنثی یا یک آنیون باشد. بیشتر لیگاند را مولکول‌های آلی تشکیل می‌دهند که بر حسب کوچکی و بزرگی مولکول و نوع ساختمان متفاوت خواهند بود. مولکول‌های آلی که بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، آن‌هایی هستند که تعداد دو یا بیشتر از دو اتم دهنده الکترون دارند. کمپلکسی که از این نوع مولکول‌ها تهیه می‌شود، کمپلکس‌های کیلیت گویند.

### ۱-۳ انواع لیگاند

#### ۱-۳-۱ لیگاندهای یک دندانه

فقط دارای یک اتم کئوردینه کننده است. هالیدها، نیترات، انواع آمین‌ها، سولفات از مهم‌ترین لیگاندهای یک دندانه هستند.

#### ۱-۳-۲ لیگاندهای چند دندانه

این لیگاندها دارای یک یا چند اتم کئوردینه کننده هستند. این لیگاندها کمپلکس‌های پایدارتری ایجاد می‌کنند و به کیلیت یا شلاته کننده‌ها معروف اند. یک کمپلکس می‌تواند به صورت آنیونی، کاتیونی یا خنثی باشد.

### ۱-۴ ملاک پایداری کمپلکس‌ها

#### ۱-۴-۱ عواملی که به ماهیت اتم مرکزی مربوط اند

##### ۱-۴-۱-۱ اندازه اتم مرکزی

در صورتی که لیگاندها مشابه و عدد اکسایش اتم مرکزی ثابت نگه داشته شود، تجربه نشان می‌دهد که هرچه اندازه اتم مرکزی کوچکتر باشد، ترکیب کمپلکس پایداری بیشتری خواهد داشت زیرا میزان جاذبه کاتیون بیشتر و ارتباط لیگاند و اتم مرکزی قوی‌تر می‌شود.



### ۱-۴-۱ عدد اکسایش اتم مرکزی

در مورد این نوع اتم مرکزی هر چه بار الکتریکی کاتیون بیشتر باشد، پایداری کمپلکس بیشتر خواهد بود زیرا میزان جاذبه بین لیگاند و اتم مرکزی بیشتر و پیوند میان آن‌ها قوی‌تر می‌شود.

### ۱-۴-۱ بار موثر هسته اتم مرکزی

هر چه بار موثر هسته (یا عدد اتمی) اتم مرکزی بزرگتر باشد، به ویژه در مورد فلزهای واسطه هر گروه، پایداری کمپلکس بیشتر می‌شود. زیرا از یک طرف بار هسته افزایش و از طرف دیگر حجم و گسترش اوربیتال‌های اتم مرکزی می‌شود و ممانعت فضایی کاهش می‌یابد و پیوند میان اتم مرکزی و لیگاند قوی‌تر می‌شود.

### ۱-۴-۱ انرژی پایداری میدان بلور

انرژی پایداری میدان بلور که خود به ماهیت اتم مرکزی و به ویژه آرایش الکترونی آن بستگی دارد، از عوامل پایداری کمپلکس‌ها است و ترتیب پایداری کمپلکس‌های یون‌های  $M^{+2}$  فلزات واسطه سری اول در سری ایرونیگ - ویلیامز را می‌توان براساس انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) آن‌ها توجیه کرد.

### ۱-۴-۲ عواملی که به ماهیت لیگاند مربوط اند

#### ۱-۴-۲-۱ ممانعت فضایی

هر چه لیگاند حجیم‌تر باشد بر اثر افزایش حجم لیگاند و ممانعت فضایی آن، از پایداری کمپلکس بیشتر کاسته می‌شود. بر همین اساس با وجود اینکه قدرت بازی  $Cl^-$  و  $F^-$  تفاوت چندانی با هم ندارند، اما  $CrF_3$  یک ترکیب پایدار و  $CrCl_3$  ناپایدار است.

#### ۱-۴-۲-۲ قدرت بازی (نوکلئوفیلی) لیگاند

هرچه خصلت بازی لوییس لیگاند، یعنی میزان نوکلئوفیلی آن بیشتر باشد، کمپلکس‌های پایدارتری می‌تواند تشکیل دهد. برای نمونه خصلت بازی  $NH_3$  از  $H_2O$  بیشتر است. از این رو  $NH_3$  کمپلکس‌های پایدارتری می‌تواند دهد.

## ۱-۴-۲-۳ اثر کیفیت<sup>۳</sup> در پایداری کمپلکس‌ها

پایدار شدن بسیار زیاد برخی از ترکیب‌های کمپلکس که به علت شرکت لیگاندهای کیلیت (چند دندانه‌ای) در آنهاست، در اصطلاح به اثر کیلیت معروف است. دلیل اینکه لیگاندهای کیلیت سبب افزایش بسیار زیاد پایداری کمپلکس‌ها می‌شوند، این است که از یک طرف، میزان بی نظمی سیستم را ضمن واکنش تهیه کمپلکس‌ها افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، مقدار ممانعت فضایی را کاهش می‌دهند که این خود موجب افزایش یافتن پایداری کمپلکس می‌شود [۳].

### ۱-۵ فلزات واسطه

#### ۱-۵-۱ آهن

آهن عنصر شیمیایی فلزی‌ای با نماد Fe، عدد اتمی ۲۶ و چگالی  $7.87 \text{ g/cm}^3$  است، آهن در گروه ۸ و دوره ۴ عناصر است، بنابراین به عنوان فلز واسطه دسته‌بندی شده است. آهن و آلیاژهای آن از رایج‌ترین فلزات و رایج‌ترین مواد فرومغناطیسی در کاربردهای روزمره هستند. آهن دارای سطوح صاف و نقره‌ای براق مایل به رنگ خاکستری‌ست اما وقتی در هوا با اکسیژن ترکیب می‌شود به رنگ قرمز یا قهوه‌ای در می‌آید که به آنها اکسید درای ترکیبات آهن یا زنگ گفته می‌شود. کریستال‌های خالص آهن نرمه (نرم‌تر از آلومینیوم) و با اضافه کردن مقدار کمی ناخالصی مانند کربن مقدار قابل توجهی تقویت می‌شود. مقادیر مناسب و کمی (تا چند درصد) از فلزات دیگر و کربن، تولید فولاد می‌کند که می‌تواند ۱۰۰۰ بار سخت‌تر از آهن خالص باشد. آهن ۵۶ سنگین‌ترین ایزوتوپ پایدار است که با عناصر سنگین‌تر از آهن و نیکل برای تشکیلشان به سوپر نوا احتیاج دارند. آهن فراوان‌ترین عنصر در غول‌های قرمز است و فراوان‌ترین فلز در شهاب سنگ‌ها و در هسته فلزی متراکم در سیاراتی مثل زمین است.

آهن خالص فلز است، اما به ندرت در این شکل روی سطح زمین یافت می‌شود زیرا در حضور اکسیژن و رطوبت به آسانی اکسیده می‌شود. به منظور به دست آوردن فلز آهن، اکسیژن باید از سنگ معدن‌های طبیعی توسط کاهش شیمیایی حذف شود. به طور عمده از سنگ آهن از سنگ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  توسط کربن در درجه حرارت بالاست. خواص آهن را می‌توان با

---

3. Chelate effect

تولید آلیاژهایی از آن با استفاده از فلزات متنوع گوناگون (و بعضی غیر فلزها به ویژه کربن و سیلیکون) اصلاح نمود و فولادها را ایجاد کرد. فولاد معروفترین آلیاژ آهن است.

آهن ترکیباتی را ایجاد می‌کند که عمدتاً در حالت‌های اکسیداسیون +۲ و +۳ هستند به طور سنتی، ترکیبات آهن (II) فروس نامیده می‌شوند و ترکیبات آهن (III) فریک نامیده می‌شود. ترکیبات زیادی در هر یک از حالات اکسیداسیون وجود دارد که مثال‌هایی از آن شامل سولفات آهن (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) و کلرید آهن (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) می‌باشد [۴].

### کاربردهای آهن

آهن در فرایند هابر برای ساخت آمونیاک مورد استفاده قرار می‌گیرد.

چدن (فولاد آب دیده) برای روکش دریچه‌ها مصرف می‌شود زیرا پوشش بسیار سختی است اما به دلیل داشتن درصد کربن بالا، شکننده و بی دوام است.

آهن و استیل به دلیل خواص خوب هدایت گرمایی و نقطه ذوب بالا در دیگ‌های بخار به کار می‌روند [۵].

### ۱-۵-۲ کبالت

کبالت عنصر فرومغناطیس سختی است که دارای رنگ خاکستری براقی است با علامت شیمیایی Co، و عدد اتمی ۲۷، سی و دومین عنصر فراوان در پوسته زمین با فراوانی نسبی ۰/۰۰۲ درصد در ترکیب پوسته جامد زمین می‌باشد.

کبالت دارای وزن مخصوص ۸/۷۵۶، نقطه ذوبی برابر ۱۴۹۳ درجه سانتی‌گراد، سختی برینل ۸۶، رسانایی الکتریکی حدود ۱۶ درصد مس است. استحکام کششی کبالت ریختگی خالص ۲۴ کیلوگرم بر میلیمتر مربع، ولی با اضافه کردن ۰/۲۵ درصد کربن به ۴۳/۵ کیلوگرم بر میلیمتر مربع افزایش می‌یابد.

کبالت ۶۰ که ایزوتوپ رادیواکتیو و مصنوعی کبالت است، یک ردیاب رادیواکتیو مهم و عامل معالج سرطان به‌شمار می‌آید. نفوذ پذیری نسبی کبالت، دو سوم آهن است. کبالت، فلزی عموماً<sup>۴</sup> دارای مخلوطی از دو ساختار شکل بلورین هگزاگونال<sup>۴</sup> و مکعبی<sup>۵</sup> می‌باشد. حالات اکسیداسیون عادی کبالت، شامل ۲+ و ۳+ است، گرچه ۱+ نیز دیده شده است.

کلمه کبالت از Kobalt یا Kobold آلمان گرفته شده است که به معنی روح شیطان می‌باشد زیرا آن سمی و پردردسر بود و آن آلوده و به عناصر معدنی دیگر شبیه نیکل تجزیه می‌شود. کبالت به صورت فلز آزاد یافت نمی‌شود بلکه معمولاً به شکل کانسنگ یافت می‌گردد و تمایل دارد که همراه با نیکل و مس استخراج گردد. کبالت و ترکیبات آن در دوران باستان شناخته شد که برای آبی کردن رنگ شیشه از آن‌ها استفاده می‌کردند. این فلز کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد یک سری از کاربردهای آن در صنایع در زیر بیان شده اند:

- آلیاژهای دیرگداز، برای قطعات توربین گاز موتورهای هواپیما
- آلیاژهای مقاوم در مقابل فرسایش و آسیب بر اثر کارکرد بالا
- فولاد، در سرعت‌های بسیار زیاد
- کاربردهای روکشدار (فلزات سخت هم نامیده می‌شوند) و ابزارهای الماسه
- آهن‌ربا و واسطه ضبط مغناطیسی (از قبیل نوار کاست و ویدئو)
- کاتالیزور برای مصرف در صنایع شیمیایی و نفتی
- در آبکاری الکتریکی برای ظاهر، استحکام و مقاوت در برابر اکسیداسیون
- عامل خشک کننده در رنگ‌ها، جوهر و براق کننده‌ها
- لایه زیرین در لعاب‌های چینی
- رنگدانه (کبالت آبی و سبز)
- الکترودهای باطری
- تایرهای رادیال تسمه فولادی

---

4 . Hexagonal

5 . Cubic