





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی روتنیم (II) و اثر تمپلیت آن‌ها بر واکنش تراکمی اتیلن گلیکول با لیگاند ۱،۱۰-فنانترولین-۶،۵-دی‌اون

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

فرید حجاره حقیقی

استاد راهنما
دکتر حسن حدادزاده

۱۳۹۰







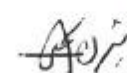
دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی آقای فرید حجاره حقیقی

تحت عنوان

کمپلکس های پلی پیریدیلی روتنیم (II) و اثر تمپلیت آن ها بر واکنش تراکمی اتیلن
گلیکول با لیگاند ۱،۱-فنانترویلین-۶،۵-دی اون

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۲۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.


دکتر حسن حدادزاده

دکتر حسین فرخ پور

دکتر حسین چینی فروشان

دکتر کاظم کرمی

پروفسور بیژن نجفی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

۲- استاد مشاور پایان نامه

۳- استاد داور

۴- استاد داور

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

پس از سپاس از خدای بزرگ، از پدرم صمیمانه سپاسگزارم. موقعیت و جایگاه ایشان همواره مایه افتخار و سربلندی من بوده است. از مهربانی‌ها و حمایت‌های بی‌دریغ مادر بزرگ عزیز و مادر گرانقدرم تشکر می‌کنم.

از استاد ارجمند و بزرگوارم، جناب آقای دکتر حدادزاده که همواره راهنمایی‌های ارزشمند و عنایاتشان راه‌گشایم بوده است، بی‌نهایت سپاسگزارم. بی‌شک هرگز نخواهم توانست تمامی زحمات ایشان را جبران نمایم. اما وظیفه‌ی خود می‌دانم که تمامی سعی و تلاش خود را در جهت جبران گوشه‌ای از زحمات استاد گرامی‌ام بکار گیرم. ارزش‌های علمی و اخلاقی که در محضر ایشان کسب نموده‌ام را با تمامی وجود حفظ نموده و امیدوارم که بتوانم تجربه‌هایی را که در گروه تحقیقاتی ایشان کسب نموده‌ام به بهترین نحو بکار گیرم. از جناب آقای دکتر فرخ پور که مشاوره‌ی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از اساتید گرامی‌ام جناب آقای دکتر چینی‌فروشان و جناب آقای دکتر کرمی که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند سپاس فراوان دارم.

از اساتید محترم دانشکده شیمی به خصوص اساتید فرزانه جناب آقای پروفیسور نجفی و جناب آقای پروفیسور امیرنصر قدردانی می‌کنم.

از سرکار خانم دریانورد که در این مدت تجربه‌های ارزنده‌ای را در کنار ایشان اندوخته‌ام کمال تشکر را دارم و برایشان آرزوی موفقیت دارم.

از یاری همه دوستان عزیزم آقایان بهنام‌فر و شاکری، و خانم‌ها عبدی، جانثاری، دهبانی و احمدی که هر کدام به نحوی مرا مورد لطف خود قرار دادند بسیار متشکرم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

آكر شايسته باشد...

اين مجموعه را

با احترام و تواضع به

مادر بزرگ عزيزم، گنجينه‌ي عشق و ايتار

تقديم مي‌دارم.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
نه	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه‌ای بر شیمی فلز روتنیم و ترکیبات کوئوردیناسیون آن
۲	۱-۱- معرفی فلز روتنیم
۲	۱-۱-۱- نگاهی اجمالی به عنصر روتنیم
۵	۲-۱-۱- فراوانی عنصر روتنیم
۵	۳-۱-۱- جداسازی فلز روتنیم از فلزات دیگر
۶	۲-۱- شیمی کوئوردیناسیون روتنیم
۷	۱-۲-۱- حالت‌های اکسایش متداول روتنیم
۷	۱-۲-۱- الف - $d^1, Ru(0)$
۷	۱-۲-۱- ب - $d^6, Ru(II)$
۷	۱-۲-۱- ج - $d^5, Ru(III)$
۷	۱-۲-۱- د - $d^4, Ru(IV)$
۸	۲-۲-۱- روتنیم در حالت‌های اکسایش بالا
۸	۳-۲-۱- تترااکسید روتنیم (RuO_4)
۹	۴-۲-۱- اعداد کوئوردیناسیون
۱۰	۳-۱- روتنیم (III) کلرید
۱۰	۱-۳-۱- سنتز روتنیم (III) کلرید و خواص فیزیکی آن
۱۰	۲-۳-۱- ترکیبات ارزشمندی که از روتنیم (III) کلرید بدست آمده‌اند
۱۰	۲-۳-۱- الف - سنتز کمپلکس $RuCl_2(PPh_3)_3$
۱۱	۲-۳-۱- ب - سنتز کمپلکس $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$
۱۱	۲-۳-۱- پ - سنتز کمپلکس $[Ru(bipy)_3]Cl_2$
۱۲	۲-۳-۱- ت - سنتز کمپلکس $[RuCl_2(C_5Me_5)]_2$
۱۲	۲-۳-۱- ث - سنتز کمپلکس $Ru(C_5H_7O_2)_3$
۱۳	۳-۳-۱- مشتقات کربونیل دار که از ماده اولیه روتنیم (III) کلرید بدست می‌آیند
۱۳	۴-۳-۱- کمپلکس‌های روتنیم با اتم‌های نیتروژن
۱۳	۴-۱- مروری بر شیمی کوئوردیناسیون لیگاندهای هتروسیکلیک
۱۳	۱-۴-۱- ترکیبات هتروسیکل
۱۶	۲-۴-۱- هتروسیکل‌ها و شیمی کوئوردیناسیون
۱۶	۵-۱- لیگاندهای پلی‌پیریدیلی
۱۷	۱-۵-۱- لیگاند dppz
۱۷	۲-۵-۱- لیگاند tpy
۱۸	۳-۵-۱- لیگاند tppz

۱۸	۴-۵-۱- لیگاند tptz
۱۹	۵-۵-۱- سنتز لیگاند tptz
۱۹	۶-۵-۱- شیوه‌های کوئوردیناسیون لیگاند tptz
۲۱	۷-۵-۱- لیگاند phen-dione
۲۱	۸-۵-۱- شیمی لیگاند phen-dione
۲۱	۹-۵-۱- سنتز لیگاند phen-dione
۲۲	۱۰-۵-۱- الکتروشیمی لیگاند phen-dione
۲۳	۶-۱- کمپلکس‌های لیگاند phen-dione
۲۳	۱-۶-۱- شیوه‌های کوئوردیناسیون لیگاند phen-dione
۲۴	۷-۱- کمپلکس‌های روتنیم با لیگاندهای پلی‌پیریدیلی
۲۵	۱-۷-۱- خواص فتوفیزیکی کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی روتنیم
۲۵	۸-۱- کمپلکس‌های روتنیم با لیگاند phen-dione
۲۷	۹-۱- سنتز کمپلکس‌های تک هسته‌ای با لیگاند phen-dione
۳۰	۱۰-۱- سنتز کمپلکس‌های چند هسته‌ای با لیگاند phen-dione
۳۳	۱۱-۱- اهداف پروژه و ارتباط آن با کارهای قبلی

فصل دوم: بخش تجربی

۳۴	۱-۲- مقدمه
۳۴	۲-۲- مشخصات مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۳۴	۱-۲-۲- مواد و حلال‌ها
۳۴	۲-۲-۲- دستگاه‌ها
۳۵	۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس‌ها
۳۵	۱-۳-۲- سنتز کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$
۳۶	۱-۳-۲- الف- خالص‌سازی و تبلور کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$
۳۸	۲-۳-۲- سنتز و جداسازی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$
۴۰	۲-۳-۲- الف- تبلور کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$
۴۰	۳-۳-۲- سنتز کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$
۴۱	۳-۳-۲- الف- تبلور کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۲	۱-۳- مقدمه
۴۶	۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی لیگاند phen-diox و کمپلکس‌های سنتز شده
۴۶	۱-۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی لیگاند phen-dione آزاد
۴۷	۲-۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$
۵۰	۳-۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$
۵۱	۴-۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$
۵۳	۳-۳- بررسی طیف الکترونی لیگاند phen-diox و کمپلکس‌ها
۵۳	۱-۳-۳- بررسی طیف الکترونی لیگاند phen-dione آزاد
۵۴	۲-۳-۳- بررسی طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$
۵۵	۳-۳-۳- بررسی طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$

۵۶ [Ru(phen-diox) ₂ (H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂ کمپلکس طیف الکترونی
۵۷ بررسی طیف فلورسانس کمپلکس ها
۵۸ [Ru(phen-diox) ₃](PF ₆) ₂ کمپلکس طیف فلورسانس
۶۰ [Ru(phen-diox) ₂ (DMF) ₂](PF ₆) ₂ کمپلکس طیف فلورسانس
۶۲ [Ru(phen-diox) ₂ (H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂ کمپلکس طیف فلورسانس
۶۴ مطالعه‌ی الکتروشیمیایی لیگاند phen-dione و کمپلکس ها
۶۴ ۱-۵-۳ - بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای لیگاند phen-dione
۶۶ ۲-۵-۳ - بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس های $[M(\text{phen-dione})_x]^{2+}$ (3 و 2 = x)
۶۷ ۳-۵-۳ - بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $[Ru(\text{phen-diox})_3](PF_6)_2$
۶۸ ۳-۵-۳ - الف - بررسی سرعت واکنش های انتقال الکترون
۶۹ ۳-۵-۳ - ب - بررسی واکنش پذیری شیمیایی گونه‌های فعال الکترونی
۶۹ ۳-۵-۳ - ج - بررسی سرعت پیمایش پتانسیل
۷۰ ۴-۵-۳ - بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $[Ru(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](PF_6)_2$
۷۲ ۴-۵-۳ - الف - بررسی سرعت واکنش های انتقال الکترون
۷۲ ۴-۵-۳ - ب - بررسی واکنش پذیری شیمیایی گونه‌های فعال الکترونی
۷۲ ۴-۵-۳ - ج - بررسی سرعت پیمایش پتانسیل
۷۳ ۶-۳ - بررسی طیف های ¹ H NMR کمپلکس $[Ru(\text{phen-diox})_3](PF_6)_2$ و لیگاند آزاد
۷۳ ۱-۶-۳ - بررسی طیف ¹ H NMR لیگاند phen-dione آزاد
۷۴ ۲-۶-۳ - بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس $[Ru(\text{phen-diox})_3](PF_6)_2$
۷۵ ۷-۳ - بررسی ساختار بلوری کمپلکس های سنتز شده
۷۵ ۱-۷-۳ - بررسی ساختار بلوری کمپلکس $[Ru(\text{phen-diox})_3](PF_6)_2$
۸۰ ۸-۳ - بررسی شیمی محاسباتی کمپلکس $[Ru(\text{phen-diox})_3](PF_6)_2$
۸۴ نتیجه گیری
۸۵ آینده نگری
۸۶ ضمیمه
۱۲۸ مراجع
۱۳۳ چکیده انگلیسی

چکیده

در این پایان نامه سه کمپلکس پلی پیریدیلی تک هسته‌ای از روتنیم (II) با فرمول‌های $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ ، $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$ و $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ سنتز و به کمک آنالیز عنصری، طیف‌سنجی‌های FT-IR و UV-Vis شناسایی شده‌اند. کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ با روش کروماتوگرافی ستونی با فاز ساکن آلومینا خالص سازی شد. بلورهای نارنجی رنگ کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ با روش نفوذ اتر به درون محلول استونیتریلی این کمپلکس تهیه شدند. ساختار حالت جامد کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ با کریستالوگرافی اشعه X تک بلور تعیین شد. روتنیم (II) در کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ شش کوئوردینه است و لیگاند phen-diox به صورت کی لیت دو دندان، از طریق دو اتم نیتروژن پیریدیلی، به فلز مرکزی کوئوردینه شده است. کریستالوگرافی اشعه X تک بلور کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ یک ساختار هشت وجهی انحراف یافته را اطراف روتنیم (II) نشان می‌دهد. طیف الکترونی این کمپلکس در حلال استونیتریل ثبت شد. باندهای جذبی پر شدت مشاهده شده در ناحیه فرابنفش مربوط به انتقالات درون لیگاندی است و باند جذبی که در ناحیه مرئی ظاهر می‌شود از نوع انتقال MLCT است. در طیف FT-IR این ترکیب جذبی قوی و تیز در عدد موجی 842 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به $\nu(\text{P-F})$ است. مطالعات الکتروشیمیایی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ ، کاهش مربوط به فلز را در پتانسیل‌های مثبت و کاهش مربوط به لیگاند را در پتانسیل‌های منفی نشان می‌دهند. طیف‌های فلورسانس این ترکیب نیز نشرهای پر شدت را در ناحیه مرئی نشان می‌دهند. آنالیز عنصری این کمپلکس با مقادیر محاسبه شده توافق بسیار خوبی دارد.

کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$ با روش کروماتوگرافی ستونی با فاز ساکن آلومینا خالص سازی شد. بلورهای قهوه‌ای رنگ کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$ با روش نفوذ اتر تهیه شدند. طیف الکترونی این کمپلکس در حلال استونیتریل ثبت شد. باندهای جذبی پر شدت مشاهده شده در ناحیه فرابنفش مربوط به انتقالات درون لیگاندی است و باند جذبی که در ناحیه مرئی ظاهر می‌شود از نوع انتقال MLCT است. در طیف FT-IR کمپلکس جذبی قوی و تیز در فرکانس 843 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به $\nu(\text{P-F})$ است. مطالعات الکتروشیمیایی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{DMF})_2](\text{PF}_6)_2$ ، کاهش مربوط به فلز را در پتانسیل‌های مثبت و کاهش مربوط به لیگاند را در پتانسیل‌های منفی نشان می‌دهند. طیف‌های فلورسانس این ترکیب نیز نشرهای پر شدت را در ناحیه مرئی نشان می‌دهند. آنالیز عنصری این کمپلکس با مقادیر محاسبه شده توافق بسیار خوبی دارد.

کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ نیز با روش کروماتوگرافی ستونی خالص سازی شد. بلورهای قهوه‌ای رنگ کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ با روش نفوذ استون به درون محلول آبی این کمپلکس تهیه شدند. طیف الکترونی این ترکیب نیز در حلال استونیتریل ثبت شد. باندهای جذبی پر شدت مشاهده شده در ناحیه فرابنفش مربوط به انتقالات درون لیگاندی است و باند جذبی که در ناحیه مرئی ظاهر می‌شود از نوع انتقال MLCT است. در طیف‌های FT-IR کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ جذبی قوی و تیز در فرکانس 845 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به $\nu(\text{P-F})$ است. طیف‌های فلورسانس کمپلکس نیز نشرهای پر شدت را در ناحیه مرئی نشان می‌دهند. آنالیز عنصری این کمپلکس با مقادیر محاسبه شده توافق بسیار خوبی دارد.

کمپلکس‌های $[\text{Ru}(\text{phen-dione})_3](\text{BF}_4)_2$ و $[\text{Ru}(\text{phen-dione})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ دارای اثر تمپلیت برای واکنش تراکمی اتیلن گلیکول با لیگاندهای فن دی اون کوئوردینه شده می‌باشند.

همچنین اوربیتال‌های HOMO و LUMO کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen-diox})_3](\text{PF}_6)_2$ با نرم افزار گوسین نسخه‌ی 03 و 09 با روش DFT و استفاده از مجموعه پایه‌ی GEN مورد بررسی قرار گرفته اند. نتایج تجربی با نتایج محاسباتی توافق بسیار خوبی دارند.

کلمات کلیدی: کمپلکس‌های روتنیم (II)، لیگاندهای پلی پیریدیلی، ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی اون، ساختار حالت جامد، ولتامتری چرخه‌ای، طیف فلورسانس.

فصل اول

مقدمه‌ای بر شیمی فلز روتنیم^۱ و ترکیبات کوئوردیناسیون آن

۱-۱- معرفی فلز روتنیم

۱-۱-۱- نگاهی اجمالی به عنصر روتنیم

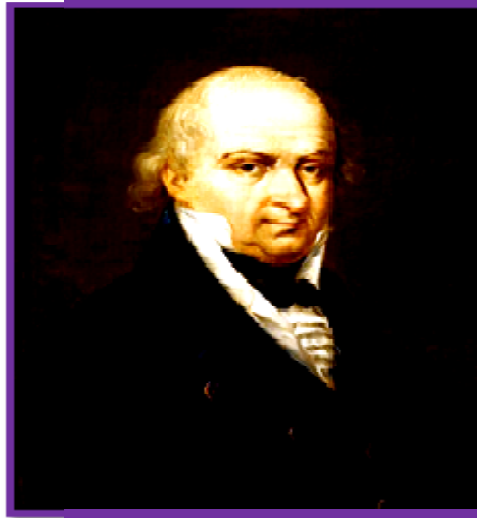
در جدول تناوبی، عناصر واسطه‌ی روتنیم، رودیم، ایریدیم، اوسمیم، پالادیم و پلاتین، فلزات گروه پلاتین (PGMs)^۲ نامیده می‌شوند. روتنیم عنصری فلزی به رنگ سفید-نقره‌ای و سخت است. از نظر رنگ و جلا فلزی مانند پلاتین بوده اما سخت‌تر و شکننده‌تر می‌باشد. فلز روتنیم نقطه ذوب بسیار بالایی داشته (2334°C) و از میان دیگر فلزات گروه پلاتین، تنها فلز اوسمیم دارای نقطه ذوب بالاتری نسبت به روتنیم است. به دلیل دارا بودن این خاصیت (نقطه ذوب بسیار بالا)، استفاده از این فلز در فرآیندهای مختلف مشکل بوده، و شکنندگی آن نیز باعث شده تا تبدیل فلز روتنیم به حالت‌های سیم و لوله (حتی در دماهای بسیار بالا) دشوار باشد. فلز روتنیم مقاومت بالایی نسبت به خوردگی و حمله شیمیایی با اسیدها و دیگر فلزات دارد. گرچه این فلز براحتی در محلول‌های هیپوکلریت حل می‌شود [۱]. در شکل (۱-۱) فلز روتنیم نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): فلز روتنیم.

1-Ruthenium
2-Platinum Group Metals

روتیم نخستین بار توسط یک شیمیدان لهستانی به نام جی. اسنیادسکی^۱ در سال ۱۸۰۷ جداسازی شد. او این کشف را در قالب مقاله‌ای در سال ۱۸۰۸ به چاپ رسانده و نام وستیم^۲ را برای این عنصر برگزید، اما این نامگذاری تداومی نیافت [۲].



شکل (۱-۲): جی. اسنیادسکی.

جی. ای. اوسان^۳ نیز در سال ۱۸۲۷ توانست روتیم را از سنگ معدن پلاتین بدست آمده از معادن واقع در کوهستان‌های اورال در کشور روسیه جداسازی نماید [۳].



شکل (۱-۳): جی. ای. اوسان.

همچنین، روتیم به عنوان یک عنصر جداگانه، توسط دانشمند آلمانی - استونیایی، کارل ارنست کلاوس^۴ (در بعضی منابع کارل کارلوویچ کلاوس^۵) در دانشگاه کازان^۶ در سال ۱۸۴۵ نیز جداسازی و شناسایی گردید [۴]. او نام روتیم را برای این عنصر انتخاب کرد.

1- J. Sniadecki
2- Vestium
3- G. E. Osann
4- Karl Ernst Claus
5- Karl Karlovich Claus
6- Kazan



شکل (۱-۴): کارل ارنست کلاوس.

نام روتنیم برگرفته از اسم لاتین روتنیا^۱ (منطقه‌ای تاریخی که در حال حاضر شامل کشورهای بلاروس، اوکراین، غرب روسیه و بخش‌هایی از کشورهای اسلوواکی و لهستان است) می‌باشد [۶ و ۵].
در جدول زیر نیز (جدول ۱-۱) موقعیت عنصر روتنیم در میان فلزات واسطه نشان داده شده است.

جدول (۱-۱): موقعیت فلز روتنیم در جدول تناوبی .

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

در سراسر دنیا عنصر روتنیم دارای سه کاربرد و مصرف مهم صنعتی است:

۱- استفاده در صنایع الکتریکی و الکترونیکی

۲- استفاده در صنایع شیمیایی و الکتروشیمیایی

۳- استفاده‌های کاتالیزوری و استفاده در صنایع دارویی

از کاربرد روتنیم در صنایع الکتریکی و الکترونیکی، می‌توان به استفاده از این فلز در مقاومت‌ها اشاره کرد (شکل ۱-۵). این عنصر در صنایع الکتروشیمیایی و شیمیایی نیز کاربرد داشته و برای مثال یکی از ترکیبات روتنیم در تولید الکتروشیمیایی کلر، به عنوان گونه فعال کننده آندها مورد استفاده قرار می‌گیرد. سومین کاربرد عمده روتنیم در صنایع داروسازی است. این عنصر فلزی ارزشمند، برای تولید طیف گسترده‌ای از ترکیبات دارویی، یک جزء لازم و ضروری محسوب می‌شود [۱].

1-Ruthenia



شکل (۵-۱): کاربرد عنصر روتنیم در مقاومت‌های الکتریکی.

۱-۱-۲- فراوانی عنصر روتنیم

فراوانی عنصر روتنیم (مانند عنصر اوسمیم) در پوسته زمین بسیار کم است (در حدود ۰/۰۰۰۴ ppm) [۷]. منابع اصلی عنصر روتنیم، مشابه منابع عناصر اوسمیم، ایریدیم و پلاتین است. نسبت جرمی روتنیم در معادن آن بسیار گوناگون است [۷]. معادن اصلی روتنیم در کشورهای روسیه و آمریکا قرار دارند. همچنین در کشورهای کانادا و آفریقای جنوبی نیز می‌توان روتنیم را از معادن مربوطه استخراج نمود [۸ و ۹]. از نظر فراوانی، روتنیم هفتاد و چهارمین عنصر پوسته‌ی زمین محسوب می‌شود [۲].

۱-۱-۳- جداسازی فلز روتنیم از فلزات دیگر

از نظر اقتصادی امکان خالص سازی فلز روتنیم در آزمایشگاه وجود ندارد. از طرف دیگر استخراج صنعتی روتنیم نیز مشکل می‌باشد. در معادن روتنیم فلزات گران‌بهای دیگری نظیر ایریدیم، پالادیم، پلاتین، نقره و طلا وجود دارند. حتی در بعضی موارد هدف اصلی در بهره‌برداری از معادن فوق‌الذکر، استخراج فلزات گران‌بهای پالادیم، پلاتین، ایریدیم و رودیم بوده و در این حالت فلز روتنیم بعنوان یک محصول جانبی محسوب می‌شود. بنابراین فرایند استخراج روتنیم، یک فرآیند پیچیده است. به منظور بدست آوردن روتنیم خالص از سنگ معدن ابتدا باید فلزات پالادیم، پلاتین، طلا و نقره جداسازی شوند. بخش باقی مانده در سدیم بی‌سولفات^۱ ذوب شده و در این مرحله می‌توان رودیم سولفات را با آب از مخلوط استخراج و جداسازی نمود. بخش باقی مانده نا محلول در آب در بردارنده روتنیم می‌باشد. این بخش در پراکسید سدیم ذوب شده و نمک‌های روتنیم و اوسمیم ($[RuO_4]^{2-}$) را می‌توان با آب از این محلول استخراج کرد. محصول جانبی جداسازی شده در این مرحله دی‌اکسید ایریدیم (IrO_2) است. از واکنش بین نمک‌های روتنیم و اوسمیم با گاز کلر، اکسیدهای بسیار سمی روتنیم و اوسمیم (RuO_4 و OsO_4) بدست می‌آیند. اگر هیدروکلریک اسید در مجاورت این محلول گازی قرار گیرد، اکسید روتنیم در هیدروکلریک اسید حل شده و محصول H_3RuCl_6 بدست می‌آید. محصول H_3RuCl_6 را با آمونیم کلرید تحت واکنش قرار داده و نمک روتنیم $(NH_4)_3RuCl_6$ رسوب می‌کند. در مرحله آخر نیز رسوب بدست آمده را تحت گاز هیدروژن حرارت داده و روتنیم خالص بدست می‌آید [۱۲، ۱۱، ۱۰ و ۱۳].

1-Sodium Bisulphate



شکل (۱-۶): روتنیم خالص.

۲-۱- شیمی کوئوردیناسیون روتنیم

در جدول (۲-۱) خواص فیزیکی و اطلاعات پایه راجع به عنصر روتنیم خلاصه شده است.

جدول (۲-۱): خواص فیزیکی و اطلاعات پایه راجع به عنصر روتنیم.

عنصر واسطه	طبقه بندی عنصری
در سال ۱۸۰۷ توسط جی. اسنیادسکی	کشف
۱۲/۴۵	چگالی (g/cm ³)
۲۵۸۳	نقطه ذوب (K)
۴۱۷۳	نقطه جوش (K)
سفید - نقره‌ای	رنگ
۱۳۴	شعاع اتمی (pm)
۸/۳	حجم اتمی (cm ³ /mol)
۱۲۵	شعاع کووالانسی (pm)
۶۷ (+۴ e ⁻)	شعاع یونی (pm)
۰/۲۸۳	گرمای ویژه (20°C at J/g mol)
۲۵/۵	گرمای فروپاشی (kJ/mol)
۲/۲	الکترون‌نگاتیوی (در مقیاس پاولی)
۷۱۰/۳	اولین انرژی یونیزاسیون (kJ/mol)
-۲ ، ۰ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، ۶ ، ۸	حالت‌های اکسایش
[Kr] 4d ^۷ 5s ^۱	آرایش الکترونی
هشت وجهی	ساختار شبکه کریستالی

روتیم دارای ۷ ایزوتوپ پایدار است. در جدول (۳-۱) ایزوتوپ‌های فلز روتیم نشان داده شده است.
جدول (۳-۱): ایزوتوپ‌های عنصر روتیم.

ایزوتوپ	^{96}Ru	^{97}Ru	^{98}Ru	^{99}Ru	^{100}Ru	^{101}Ru	^{102}Ru	^{103}Ru	^{104}Ru	^{105}Ru	^{106}Ru
نیم عمر	پایدار	۳ روز	پایدار	پایدار	پایدار	پایدار	پایدار	۳۹ روز	پایدار	۴/۵ ساعت	۱ سال

۱-۲-۱-۱- حالت‌های اکسایش متداول روتیم

برای روتیم، حالت‌های اکسایش (0)، (II) و (III) متداول‌ترینند [۱۴]. در ادامه به اختصار حالت‌های اکسایش مختلف روتیم توضیح داده خواهد شد.

۱-۲-۱-۱- الف- $d^1, \text{Ru}(0)$

فلز روتیم در این حالت اکسایش، با لیگاند کربونیل، ترکیبات تک هسته‌ای و چند هسته‌ای تشکیل می‌دهد. هر دو نوع ترکیبات، واکنش‌های جاننشینی را انجام می‌دهند. گونه‌های چند هسته‌ای، اغلب کلاسترها^۱ را بوجود می‌آورند. همچنین این قبیل ترکیبات در واکنش‌های هیدروژنه شدن شرکت کرده و گونه‌های هیدریدی مختلفی در این واکنش‌ها بدست می‌آیند [۱۴].

۱-۲-۱-۱- ب- $d^6, \text{Ru}(II)$

تمامی کمپلکس‌های $\text{Ru}(II)$ ، با آرایش الکترون t_{2g}^6 ، هشت وجهی و دیا مغناطیس هستند. کمپلکس‌های روتیم بسیاری با لیگاندهای کربونیل، تری‌آلکیل فسفین، کلر، آمونیاک، انواع آمین‌ها و لیگاندهای π -acid بدست آمده‌اند. یون $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ سنتز شده است. اما براحتی به ترکیب $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ اکسید می‌شود [۱۴].

۱-۲-۱-۱- ج- $d^5, \text{Ru}(III)$

برای این حالت اکسایش، فلز روتیم با لیگاندهای π -acid و π -donor کمپلکس‌های گوناگونی را تشکیل می‌دهد. تمامی کمپلکس‌های روتیم در حالت الکترونی کم اسپین^۲ بوده و همگی هشت وجهی اند [۱۴].

۱-۲-۱-۱- د- $d^4, \text{Ru}(IV)$

کمپلکس‌های بدست آمده با این عدد اکسایش از نظر الکتریکی خنثی یا آنیونی هستند. همگی ساختار هشت وجهی یا هشت وجهی انحراف یافته دارند. بنابراین باید دارای آرایش الکترونی t_{2g}^4 باشند [۱۴].

1- Clusters
2-Low Spin

۲-۲-۱- روتنیم در حالت‌های اکسایش بالا

در این گروه، ترکیبات روتنیم با حالت‌های اکسایش (VI)، (VII) و (VIII) قرار دارند. تترااکسیدهای روتنیم و انواع اکسوآنیون‌ها، ویژگی‌های مهم و مفید شیمی را به نمایش می‌گذارند. ترکیبات مهم و اصلی در این گروه در جدول (۴-۱) نشان داده شده‌اند [۱۴].

جدول (۴-۱): تعدادی از ترکیبات اکسو و یون‌های روتنیم و مقایسه با ترکیبات اوسمیم مربوطه [۱۴].

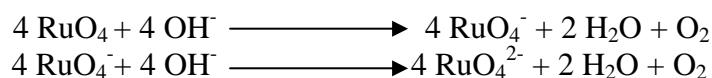
VIII	VII	VI
RuO_4	RuO_4^-	RuO_4^{2-}
		$\text{RuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$
OsO_4		
OsO_3N^-		$[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{2- a}$, $[\text{OsO}_2\text{en}_2]^{2+}$
$[\text{OsO}_4\text{X}_2]^{2- a}$	OsOF_5	$[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{X}_2]^{2- b}$

^a X = F or OH

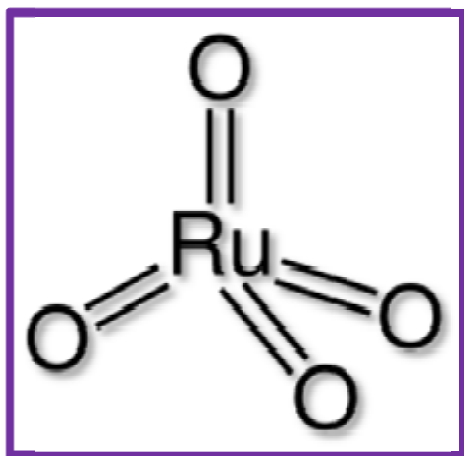
^b X = Cl, CN, etc.

۳-۲-۱- تترااکسید روتنیم (RuO_4)

بعلت اینکه فرایند جداسازی و خالص سازی روتنیم از دیگر اعضای گروه پلاتین، بواسطه‌ی فرار بودن تترااکسید روتنیم است، لذا درک شیمی این ترکیب اکسو بسیار حائز اهمیت است. تترااکسید روتنیم ترکیبی بسیار فرار و سمی است. هنگامی که محلول‌های اسیدی روتنیم، در مجاورت عوامل اکسنده‌ای نظیر MnO_4^- ، AuO_4^- ، BrO_3^- و یا کلر قرار گیرند، ترکیب RuO_4 بدست می‌آید. این اکسید را می‌توان با جریان گاز یا تقطیر از محلول‌ها جداسازی کرد. RuO_4 ساختاری چهاروجهی داشته و به خوبی در حلال تتراکلرید کربن محلول بوده و می‌توان بواسطه‌ی این امر، آن را از محلول‌های آبی جدا و استخراج کرد. تترااکسید روتنیم در سولفوریک اسید رقیق کاملاً حل شده و محلولی طلایی رنگ بدست می‌آید. این ترکیب همچنین در محلول‌های هیدروکسید قلیایی نیز حل می‌شود. هیدروکسید باعث کاهش اکسید روتنیم به پروتنات (VII) شده و کاهش بیشتر آن روتنات (VI) را تولید می‌کند [۱۴].



شمای (۱-۱): واکنش‌های کاهش تترااکسید روتنیم [۱۴].



شکل (۱-۷): ساختار مولکولی روتنیم تترااکسید.

تترااکسید روتنیم اکسنده‌ای بسیار قوی است و در اثر نور به تدریج تجزیه می‌شود.

۱-۲-۴- اعداد کوئوردیناسیون

در جدول (۱-۵) حالت‌های اکسایش، اعداد کوئوردیناسیون و انواع شیمی فضایی روتنیم نشان داده شده است [۱۴]. اکثر کمپلکس‌های روتنیم ساختار هشت وجهی دارند. به علاوه توانایی تشکیل کمپلکس‌های مشخصی با ساختارهای هندسی مختلف را نیز دارند.

جدول (۱-۵): حالت‌های اکسایش، اعداد کوئوردیناسیون و انواع شیمی فضایی روتنیم [۱۴].

Oxidation State	Coordination number	Geometry	Examples
Ru ^{-II}	4	Tetrahedral	[Ru(diphos) ₂] ²⁻
Ru ⁰	5	Tbp	Ru(CO) ₅
Ru ^{II}	5	Tbp	RuHCl(PPh ₃) ₃
	6	Octahedral	[Ru(bpy) ₃] ²⁺
Ru ^{III}	6	Octahedral	[RuCl ₅ H ₂ O] ²⁺
Ru ^{IV}	6	Octahedral	K ₂ RuCl ₆
Ru ^V	6	Octahedral	KRuF ₆
Ru ^{VI}	4	Tetrahedral	RuO ₄ ²⁻
	6	Octahedral	RuF ₆
R ^{VII}	4	Tetrahedral	RuO ₄ ⁻
Ru ^{VIII}	4	Tetrahedral	RuO ₄

۳-۱- روتنیم(III) کلرید

روتنیم(III) کلرید ترکیبی شیمیایی با فرمول RuCl_3 می‌باشد. روتنیم(III) کلرید معمولاً به ترکیب $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ اطلاق می‌گردد. حالت فیزیکی دو ترکیب در شرایط استاندارد جامد می‌باشد. رنگ هر دو گونه قهوه‌ای تیره یا سیاه است. ترکیب $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (معمولاً با سه مولکول آب) ماده اولیه بسیار مهمی در شیمی روتنیم محسوب می‌شود.

۱-۳-۱- سنتز روتنیم(III) کلرید و خواص فیزیکی آن

فرم بدون آب تبلور روتنیم کلرید بندرت برای سنتز ترکیبات دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای سنتز روتنیم(III) کلرید پودر روتنیم را در مجاورت گازهای کلر و کربن منواکسید (به نسبت ۴: ۱) در دمای 700°C قرار می‌دهند. محصول را با کاهش دما تبلور می‌کنند. روتنیم(III) کلرید در حالت گازی در دمای بالا تجزیه می‌شود. آنتالپی این فرآیند 240 kJ/mol تخمین زده شده است. در جدول (۱-۶) خواص فیزیکی این ترکیب نشان داده شده است [۱۵].

جدول (۱-۶): خواص فیزیکی $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [۱۵].

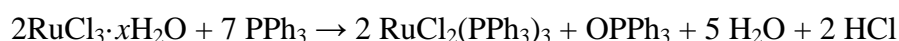
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	فرمول مولکولی
۲۰۷/۴۳	جرم مولی (g/mol)
در دمای بالاتر از 500°C تجزیه می‌شود.	نقطه‌ی ذوب ($^\circ\text{C}$)
محلول	حلالیت در آب

۲-۳-۱- ترکیبات ارزشمندی که از روتنیم(III) کلرید بدست آمده‌اند.

در ادامه به واکنش‌های مهمی که در آن‌ها از روتنیم(III) کلرید به عنوان ماده اولیه استفاده شده است، اشاره خواهد شد.

۲-۳-۱- الف: سنتز کمپلکس $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

کمپلکس $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ گونه‌ای قهوه‌ای رنگ است که در حلال بنزن حل شده و ماده اولیه مهمی برای سنتز ترکیبات دیگر به شمار می‌رود. در شمای (۲-۱) سنتز کمپلکس $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ نشان داده شده است [۱۶ و ۱۷].



شمای (۲-۱): سنتز کمپلکس $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [۱۶ و ۱۷].