

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم گروه شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی ( معدنی )

نانوپورهای سیلیکاتی عامل دار شده جهت جذب فلزات سنگین و  
تثبیت کمپلکس‌های سه هسته‌ای به عنوان کاتالیزور

نگارش

امید صادقی حسین آبادی

استاد راهنما:

دکتر مصطفی محمد پور امینی

تابستان ۸۹



IRANDOC

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
پژوهشگاه علوم و فناوری اطلاعات ایران  
مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

۱۴۹۴۶۱

۱۳۸۹/۱۰/۱۹

« صور تجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

ان ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین بازگشت به مجوز دفاع شماره ۳۱۷۲ / ۲۰۰ / ۵ مورخ ۸۹ / ۶ / ۲۳ جلسه هیأت  
 داوران ارزیابی پایان نامه آقای امید صادقی حسین آبادی به شماره شناسنامه ۶۱۴۸  
 صادره از رفسنجان متولد ۱۳۶۵ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته  
 شیمی - شیمی معدنی

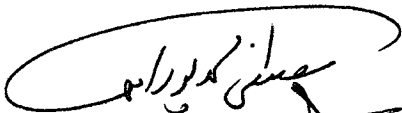
با عنوان :

نانو پوره‌های سیلیکای عامل دار شده جهت جذب فلزات سنگین و تثبیت  
 کمپلکس های سه هسته ای به عنوان کاتالیزور

به راهنمایی:

آقای دکتر مصطفی محمدپورامینی

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۸۹ / ۶ / ۲۴ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت  
 داوری و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵ / ۱۰ / ۲۵  
 پایان نامه مزبور با نمره ۲۰ درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.



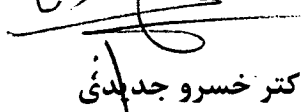
۱- استاد راهنما : آقای دکتر مصطفی محمدپورامینی



۲- استاد داور : آقای دکتر علی نعمتی خراط غازیانی



۳- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر ناصر کهنفری



۴- معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده : آقای دکتر خسرو جدیدی

# تقدیر و تشکر

- خدای بزرگ را شکر می‌کنم که یاری ام نمود تا بتوانم مرحله‌ای دیگر از زندگی ام را با موفقیت پشت سر بگذارم.
- از جناب آقای دکتر پورایمی، استاد راهنمای عزیزم که در تک‌تک مراحل این کار پژوهشی راهنمایی‌های ارزشمندشان را از بنده دریغ نکردند، کمال تشکر را دارم.
- از جناب آقای دکتر نعمتی خراط که داوری پایان نامه را بر عهده داشتند بسیار سپاسگزارم.
- از استاد ارجمند جناب آقای دکتر صفری که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده داشتند تشکر و قدردانی می‌کنم.
- از همکاران عزیزم آقای حمیدرضا لطفی زاده و خانم بهمنی، توسلی و آدینه، که نه تنها در طول این پروژه بلکه در تمام این چند سال، همواره یار و یاور من بوده‌اند، کمال تشکر را دارم.
- از دوستان عزیزم در آزمایشگاه دکتر پورایمی آقایان نجفی، محمدزاد، آریا مقدم و خانم هارمغان، وفا بی‌ستار زاده و کریمی تشکر می‌کنم.
- و در نهایت از سایر دوستانم در آزمایشگاه‌های دکتر ابراهیم زاده، دکتر داورانی، دکتر مرسلی، دکتر صفری خصوصاً آقای امانی و کلیه دوستانم در دانشگاه شهید بهشتی تشکر می‌کنم.

تقدیم به

دلبستگی های زندگی ام

پدر عزیز

مادر مهربان

و

خواهر و برادر خوبم

## چکیده:

در این پایان‌نامه مزوپورهای Si-MCM-41، Si-MCM-48 و Si-SBA-15 تهیه شد و پس از اصلاح نمودن سطح آن‌ها با لیگاندهای آمین، دی-پیریدیل آمین (dipy)، N-(3-(triethoxysilyl)propyl)isonicotinamide (TPI)، N-(3-(triethoxysilyl)propyl)picolinamide (TPP) پتانسیل آن‌ها به عنوان بسترهای کاتالیزگری و جاذب فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس‌های سه هسته‌ای با مرکز اکسو با فرمول عمومی  $(\text{Fe}_2\text{M}'\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{THF})_3)$  که در آن  $\text{R}=\text{CCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CHCl}_2, \text{CF}_3$  و  $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}$  است روی بسترهای عامل دار شده  $\text{NH}_2\text{-Si-SBA-15}$ ،  $\text{py-Si-SBA-15}$ ،  $\text{py-Si-MCM-41}$ ،  $\text{py-Si-MCM-48}$  تثبیت از آن  $\text{Fe}_2\text{M}'\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6@py\text{-Si-SBA-15}$ ،  $\text{Fe}_2\text{M}'\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6@py\text{-Si-MCM-48}$ ،  $\text{Fe}_2\text{M}'\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6@py\text{-Si-MCM-41}$  و  $\text{Fe}_2\text{M}'\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6@NH_2\text{-Si-SBA-15}$  به عنوان کاتالیزگر ناهمگن برای اکسایش سیکلوهگزان استفاده شد. اثر نوع بستر و حفره‌های آن، عامل اصلاح کننده، نوع فلز کمپلکس سه هسته‌ای و گروه استاتی در اکسایش سیکلوهگزان مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر آن اثر حفره‌های مزوپور در گزینش‌پذیری و بازده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که فعالیت کمپلکس دارای فلز منگنز بیشتر از فعالیت کمپلکس دارای آهن، و آهن بیشتر از کمپلکس دارای مس و روی می‌باشد. در مورد نوع گروه کربوکسیلاتی نتایج نشان داد که با افزایش الکترون‌گاتیویته گروه کربوکسیلات بازده واکنش افزایش می‌یابد.

از مزوپورهای عامل دار شده با گروه‌های مختلف همچنین برای جذب فلزات سنگین مانند پالادیوم و نیکل بهره گرفته شد. اثر نوع بستر و عامل اصلاح کننده در جذب فلزات نیکل و پالادیوم مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH، سرعت جریان در فرآیند جذب و اثر نوع حلال شوینده، غلظت و حجم آن در فرآیند واجذب مورد مطالعه قرار گرفت.

## فهرست مطالب:

صفحه	عنوان
۱	۱- مقدمه.....
۱	۱-۱-۱- کربوکسیلات‌های فلزی.....
۲	۱-۱-۱- بررسی طیف زیر قرمز کربوکسیلات‌های فلزی.....
۵	۲-۱- ساختار کمپلکس‌های کربوکسیلات سه‌هسته‌ای.....
۶	۱-۲-۱- کربوکسیلات سه‌هسته‌ای آهن.....
۹	۲-۲-۱- کربوکسیلات‌های سه‌هسته‌ای با فلزات مختلط.....
۱۰	۳-۲-۱- برخی کاربردهای کربوکسیلات‌های سه‌هسته‌ای.....
۱۲	۳-۱- کاتالیزگر همگن و غیرهمگن.....
۱۴	۴-۱- مقدمه‌ای بر مواد متخلخل.....
۱۸	۵-۱- ساختار، انواع و روش تهیه مواد مزوپور.....
۲۰	۱-۵-۱- روش‌های تهیه.....
۲۲	۲-۵-۱- تغییر اندازه‌ی حفره.....
۲۳	۳-۵-۱- مکانیسم تشکیل.....
۲۷	۶-۱- متصل کردن گونه‌های فعال به سطح.....
۲۸	۲-۶-۱- تراکم همزمان سیلیکا و پیش ماده‌های ارگانو سیلیکا.....
۳۱	۷-۱- کاربردهای سیلیکای عامل‌دار شده.....
۳۱	۱-۷-۱- استفاده از سیلیکای عامل‌دار شده به عنوان بستر کاتالیست.....
۳۱	۲-۷-۱- استفاده از سیلیکای عامل‌دار شده به عنوان جاذب فلزات.....
۳۲	۱-۷-۱- اهمیت اندازه‌گیری و تغلیظ نیکل.....

۳۲	۱-۷-۲- اهمیت اندازه‌گیری و تغلیظ پالادیوم
۳۳	۲- بخش تجربی
۳۳	۱-۲- مواد بکار رفته
۳۵	۲-۲- دستگاه‌های استفاده شده
۳۵	۳-۲- تهیه‌ی مزوپورهای سیلیکاتی
۳۵	۱-۳-۲- تهیه‌ی Si-MCM-41 با روش هیدروترمال
۳۶	۲-۳-۲- تهیه‌ی Si-MCM-41 با حفره‌های بزرگ
۳۶	۳-۳-۲- تهیه‌ی Si-MCM-48 با روش هیدروترمال
۳۶	۴-۳-۲- تهیه‌ی Si-SBA-15 با روش هیدروترمال
۳۷	۴-۲- تهیه‌ی ترکیبات اصلاح‌کننده سطح
۳۷	۱-۴-۲- تهیه (TPI) N-(3-(triethoxysilyl)propyl)isonicotinamide
۳۷	۲-۴-۲- تهیه (TPP) N-(3-(triethoxysilyl)propyl)picolonicamide
۳۷	۳-۴-۲- تهیه (TPN) N-(3-(triethoxysilyl)propyl)nicotamide
۳۸	۵-۲- تهیه مزوپورهای سیلیکاتی عامل‌دار شده
۳۸	۱-۵-۲- تهیه‌ی Si-MCM-41 عامل‌دار شده با TPI (4-py-MCM-41)
۳۸	۲-۵-۲- تهیه‌ی Si-MCM-48 عامل‌دار شده با TPI (4-py-Si-MCM-48)
۳۸	۳-۵-۲- تهیه‌ی Si-SBA-15 عامل‌دار شده با TPI (4-py-Si-SBA-15)
۳۸	۴-۵-۲- تهیه‌ی Si-SBA-15 با مقدار بالای TPI
۳۹	۵-۵-۲- تهیه‌ی Si-MCM-41 که تنها درون حفره‌های آن با TPI عامل‌دار شده
۳۹	۶-۵-۲- تهیه‌ی Si-MCM-48 که تنها درون حفره‌های آن با TPI عامل‌دار شده
۴۰	۷-۵-۲- تهیه‌ی Si-SBA-15 که تنها درون حفره‌های آن با TPI عامل‌دار شده
۴۰	۸-۵-۲- تهیه‌ی Si-SBA-15 عامل‌دار شده با dipy (dipy-Si-SBA-15)
۴۰	۹-۵-۲- تهیه‌ی Si-SBA-15 عامل‌دار شده با آمین (NH <sub>2</sub> -Si-SBA-15)



- ۴۰ ..... ۱۰-۵-۲- تهیهی Si-SBA-15 عامل دار شده با پیریدین بدون گروه کربونیل (n-py-Si-SBA-15).....
- ۴۱ ..... ۱۱-۵-۲- تهیهی Si-MCM-48 عامل دار شده با dipy (dipy-Si-MCM-48).....
- ۴۱ ..... ۶-۲- تهیهی کمپلکس های سه هسته ای با مرکز اکسو.....
- ۴۱ ..... ۱-۶-۲- تهیهی کمپلکس  $Fe_2MnO(CH_2ClCOO)_6(THF)_3$ .....
- ۴۱ ..... ۲-۶-۲- تهیهی کمپلکس  $Fe_2MnO(CHCl_2COO)_6(THF)_3$ .....
- ۴۲ ..... ۳-۶-۲- تهیهی کمپلکس  $Fe_2MnO(CCl_3COO)_6(THF)_3$ .....
- ۴۳ ..... ۴-۶-۲- تهیهی کمپلکس  $Fe_2MnO(CF_3COO)_6(THF)_3$ .....
- ۴۳ ..... ۵-۶-۲- تهیهی کمپلکس  $Fe_2CuO(CF_3COO)_6(THF)_3$ .....
- ۴۴ ..... ۶-۶-۲- تهیهی کمپلکس  $Fe_2ZnO(CF_3COO)_6(THF)_3$ .....
- ۴۴ ..... ۷-۶-۲- تهیهی کمپلکس  $[Fe_3O(CH_2ClCOO)_6(THF)_3] \cdot (NO_3)$ .....
- ۴۵ ..... ۷-۲- تثبیت کاتالیزگرها بر روی سطح مزوپورهای سیلیکاتی.....
- ۴۵ ..... ۱-۷-۲- روش عمومی تثبیت کمپلکس ها با استفاده از خصلت کوئوردینه کنندگی پیریدین.....
- ۴۵ ..... ۲-۷-۲- تثبیت کمپلکس  $Fe_2MnO(CH_2ClCOO)_6(THF)_3$  با استفاده از پیوند شیمیایی.....
- ۴۵ ..... ۸-۲- اکسایش سیکلوهگزن بوسیله کاتالیزگر تهیه شده.....
- ۴۵ ..... ۱-۸-۲- انتخاب اکسنده.....
- ۴۶ ..... ۲-۸-۲- انتخاب حلال.....
- ۴۶ ..... ۳-۸-۲- انتخاب دما.....
- ۴۶ ..... ۴-۸-۲- انتخاب بهترین مدت زمان.....
- ۴۷ ..... ۶-۸-۲- بررسی اثر نوع فلز مرکزی.....
- ۴۸ ..... ۷-۸-۲- بررسی اثر گروه استات بر فعالیت کاتالیزگر.....
- ۴۸ ..... ۸-۸-۲- بررسی اثر نوع مزوپور بر فعالیت کاتالیزگر.....
- ۴۸ ..... ۹-۸-۲- بررسی اثر حفره بر فعالیت کاتالیزگر.....
- ۴۹ ..... ۱۰-۸-۲- بررسی گروه عامل دار کننده بر واکنش.....

- ۴۹..... ۱۱-۸-۲- شرایط کروماتوگرافی و کالیبره کردن سیستم
- ۵۰..... ۹-۲- تعیین مقدار فلزات و نسبت آنها در کمپلکس‌های تهیه شده
- ۵۰..... ۱-۹-۲- تعیین مقدار آهن در کمپلکس‌های تهیه شده
- ۵۰..... ۲-۹-۲- تعیین مقدار منگنز در کمپلکس‌های تهیه شده
- ۵۱..... ۳-۹-۲- تعیین مقدار مس در کمپلکس‌های تهیه شده
- ۵۱..... ۴-۹-۲- تعیین مقدار روی در کمپلکس‌های تهیه شده
- ۵۱..... ۱۰-۲- مزوپور سیلیکاتی Si-SBA-15 عامل‌دار شده با dipy به عنوان جاذب یون پالادیوم
- ۵۲..... ۱-۱۰-۲- بهینه کردن مقدار pH
- ۵۲..... ۲-۱۰-۲- بررسی اثر سرعت جریان
- ۵۳..... ۳-۱۰-۲- بررسی پارامترهای موثر بر بازیابی یون فلزی از ستون حاوی مزوپور سیلیکای اصلاح شده
- ۵۴..... ۴-۱۰-۲- تعیین ظرفیت جذب
- ۵۴..... ۵-۱۰-۲- بررسی مزاحمتها
- ۵۴..... ۶-۱۰-۲- مطالعه صحت روش
- ۵۴..... ۷-۱۰-۲- استفاده مجدد از ستون
- ۵۵..... ۱۱-۲- مزوپور سیلیکاتی Si-MCM-48 عامل‌دار شده با پیریدین به عنوان جاذب یون نیکل در گیاهان
- ۵۵..... ۱-۱۱-۲- هضم نمونه های خاک
- ۵۶..... ۲-۱۱-۲- هضم نمونه‌های گیاه
- ۵۷..... ۳- نتایج و بحث
- ۵۷..... ۱-۳- بررسی مزوپورهای تهیه شده
- ۵۷..... ۱-۱-۳- Si-MCM-41 تهیه شده با روش هیدروترمال
- ۵۸..... ۲-۱-۳- Si-SBA-15 تهیه شده با روش هیدروترمال:
- ۵۹..... ۳-۱-۳- Si-MCM-48 تهیه شده با روش هیدروترمال:
- ۶۰..... ۲-۳- بررسی تهیه عوامل اصلاح سطح

- ۶۰ ..... (TPI) N-(3-(triethoxysilyl)propyl)isonicotinamide -۱-۲-۳
- ۶۱ ..... (TPP) N-(3-(triethoxysilyl)propyl)picolonicamide -۲-۲-۳
- ۶۱ ..... (TPN) N-(3-(triethoxysilyl)propyl)Nicotamide -۳-۲-۳
- ۶۲ ..... ۳-۳- بررسی مزوپورهای سیلیکاتی عامل دار شده
- ۶۲ ..... ۱-۳-۳- تهیه ی Si-MCM-41 عامل دار شده با TPI (4-py-Si-MCM-41)
- ۶۳ ..... ۲-۳-۳- تهیه ی Si-MCM-48 عامل دار شده با ۴-پیریدین (4-py-MCM-48)
- ۶۳ ..... ۳-۳-۳- تهیه ی Si-SBA-15 عامل دار شده با TPI (4-py-Si-SBA-15)
- ۶۴ ..... ۴-۳-۳- تهیه ی Si-SBA-15 عامل دار شده با TPN (3-py-Si-SBA-15)
- ۶۵ ..... ۵-۳-۳- تهیه ی Si-SBA-15 عامل دار شده با TPP (2-py-Si-SBA-15)
- ۶۶ ..... ۶-۳-۳- تهیه ی Si-MCM-48 عامل دار شده با آمین (NH<sub>2</sub>-Si-MCM-48)
- ۶۶ ..... ۷-۳-۳- تهیه ی Si-SBA-15 عامل دار شده با dipyridine (dipy-SBA-15)
- ۶۷ ..... ۴-۳- بررسی کمپلکس های با مرکز اکسو
- ۶۷ ..... ۱-۴-۳- بررسی طیف زیر قرمز (IR) کمپلکس های تهیه شده
- ۶۹ ..... ۲-۴-۳- بررسی کمپلکس  $Fe_2MnO(CH_2ClCOO)_6(THF)_3$
- ۷۰ ..... ۳-۴-۳- بررسی کمپلکس  $Fe_2MnO(CHCl_2COO)_6(THF)_3$
- ۷۱ ..... ۴-۴-۳- بررسی کمپلکس  $Fe_2MnO(CCl_3COO)_6(THF)_3$
- ۷۲ ..... ۵-۴-۳- بررسی کمپلکس  $Fe_2MnO(CF_3COO)_6(THF)_3$
- ۷۳ ..... ۶-۴-۳- بررسی کمپلکس  $Fe_2CuO(CF_3COO)_6(THF)_3$
- ۷۳ ..... ۷-۴-۳- بررسی کمپلکس  $Fe_2ZnO(CF_3COO)_6(THF)_3$
- ۷۴ ..... ۸-۴-۳- بررسی کمپلکس  $[Fe_3O(CHCl_2COO)_6(H_2O)_3].NO_3$
- ۷۵ ..... ۵-۳- تثبیت کمپلکس بر روی مزوپورهای سیلیکاتی تهیه شده
- ۷۶ ..... ۶-۳- بررسی طیف IR کمپلکس های تثبیت شده روی مزوپورهای عامل دار شده
- ۷۶ ..... ۷-۳- واکنش های اکسایشی

- ۷۶ ..... انتخاب اکسنده ..... ۱-۷-۳
- ۷۷ ..... انتخاب دمای اکسایش ..... ۲-۷-۳
- ۷۷ ..... انتخاب زمان اکسایش ..... ۳-۷-۳
- ۷۸ ..... انتخاب حلال واکنش اکسایش ..... ۴-۷-۳
- ۷۹ ..... بررسی انواع نحوه اتصال کمپلکس به سطح در اکسایش ..... ۵-۷-۳
- ۸۰ ..... اثر نوع فلز مرکزی در اکسایش ..... ۶-۷-۳
- ۸۱ ..... اثر گروه استات بر فعالیت کاتالیزگری کمپلکس ..... ۷-۷-۳
- ۸۱ ..... اثر نوع مزوپور ..... ۸-۷-۳
- ۸۳ ..... اثر حفره بر واکنش ..... ۹-۷-۳
- ۸۵ ..... اثر نوع پیریدین کوئوردینه کننده ..... ۱۰-۷-۳
- ۸۶ ..... مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اکسایش ..... ۹-۳
- ۸۷ ..... بازیابی کاتالیزگر با استفاده از اسید غلیظ: ..... ۱۰-۳
- ۸۷ ..... بحث و بررسی پیرامون جذب فلزات سنگین ..... ۱۱-۳
- ۸۷ ..... بررسی جذب پالادیوم توسط بسترهای dipy دار ..... ۱-۱۱-۳
- ۹۱ ..... بررسی جذب نیکل توسط بستر 4-py-Si-SBA-15 ..... ۲-۱۱-۳
- ۹۵ ..... نتیجه گیری ..... نتیجه گیری

منابع

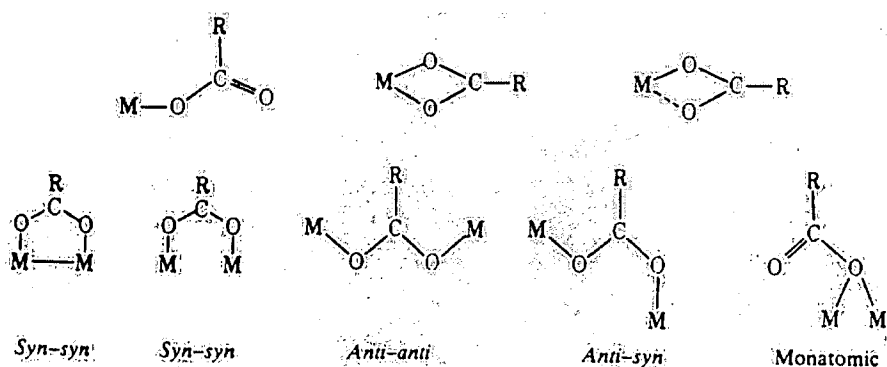
# فصل اول

مقدمہ

## ۱- مقدمه

## ۱-۱- کربوکسیلات‌های فلزی

کربوکسیلات‌ها گروه مهمی از لیگاندهای اکسوانیونی کربن هستند که از دیرباز شناسایی و مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات بدلیل پایداری زیاد و واکنش سریع با اکثر فلزات به طور گسترده‌ای تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از کربوکسیلات‌ها می‌توان به استات به عنوان یک لیگاند معمول در کمپلکس‌های زیادی اشاره کرد. کربوکسیلات‌ها به طریق مختلفی در کمپلکس‌ها ظاهر می‌شوند ولی متداول‌ترین نوع آن‌ها ترکیب‌های تک‌دندانه‌ای، کی‌لیت‌های متقارن و پل‌های متقارن *Syn-Syn* و پل‌های نامتقارن هستند. در بین این ترکیب‌ها، پل‌های متقارن در کمپلکس‌های چند هسته‌ای از اهمیت بیشتری برخوردارند. شکل ۱-۱، حالت‌های گوناگون پیوند کربوکسیلات‌ها با فلزات را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- حالت‌های گوناگون پیوند کربوکسیلات‌ها با فلزات

استات‌ها و تری فلئورواستات‌ها به‌عنوان یک اسید ضعیف لوئیس به‌طور معمول متقارن‌اند، ولی آن دسته از کربوکسیلات‌هایی که اسیدهای لوئیس خیلی قوی هستند، بیشتر بی‌تقارن‌اند و نمونه‌های دیگر پل متداول نیستند. ترکیب تری فلئورواستات نیز فقط در فرم‌های تک‌دندانه‌ای و پل‌ساز پیوند برقرار می‌کند. انواع اصلی این پیوندها را می‌توان به وسیله طیف‌های IR و یا NMR شناسایی کرد.

### ۱-۱-۱- بررسی طیف زیر قرمز کربوکسیلات‌های فلزی

در محلول یون‌های استات، ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن CO یون آزاد  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  در  $1570$  و  $\text{cm}^{-1}$   $1415$  ظاهر می‌شوند. این ارتعاش‌ها می‌توانند به اندازه‌ی  $20 \text{ cm}^{-1} \pm$  متغییر باشند. از آن‌جایی که یون آزاد استات، تقارن پایینی دارد، هر دو نوار فعال آن در گستره‌ی IR ظاهر می‌شوند، لذا بهتر است که نحوه‌ی کوئوردیناسیون آن را از روی موقعیت نوارها سنجید، نه از روی تعداد آن‌ها. فقط یکی از پیوندهای C-O استات خصلت دو گانه تقویت شده داشته و یک نوار با نوسان زیاد ایجاد می‌کند. این گونه نوارها در گستره‌ی  $1590-1650 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند و دلیلی بر تشکیل کوئوردیناسیون تک‌دندانه‌ای هستند. در کمپلکس‌هایی که در آن یون استات به صورت کوئوردیناسیون متقارن دو دندانه‌ای پیوند دارند، مثل ترکیب‌های  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{OAc})_3$  و  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و پل‌های متقارن دارند مانند  $\text{M}_3\text{O}(\text{OAc})_6\text{L}_3$  و  $\text{M}_2(\text{OAc})_4\text{L}_4$ ، پیوندهای C-O با یکدیگر هم‌ارز می‌شوند و اثر کوئوردیناسیون روی نوسان‌ها به‌سادگی قابل پیش‌بینی نیست. در عمل نیز هیچ معیاری برای تشخیص این موارد از یکدیگر گزارش نشده است. اما به‌طور کلی می‌توان گفت که در گستره‌ی  $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$  نوارهای چندتایی در طیف ظاهر می‌شوند. این چندگانگی به جفت‌شدن گروه‌های  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  که با یک یا چند اتم پیوند شده‌اند، نسبت داده می‌شود [۲۱].

مطالعه‌های زیادی روی طیف‌های زیر قرمز کمپلکس‌های کربوکسیلیک اسید انجام شده است. دی‌کان<sup>۱</sup> و فیلیپس<sup>۲</sup> بررسی‌های دقیقی روی طیف زیر قرمز بسیاری از استات‌ها و تری‌فلئورواستات‌ها که ساختار بلوری آن‌ها به‌وسیله‌ی پراش اشعه ایکس تعیین شده است، انجام داده‌اند و به نتایج زیر رسیده‌اند:

<sup>1</sup> Deacan

<sup>2</sup> Phillips

۱- مقدار  $\Delta$  ( $[v_a(\text{CO}_2) - v_s(\text{CO}_2)]$ ) در کمپلکس‌هایی که در آن‌ها لیگاندهای استات و فرمات بصورت تک‌دندانه وجود دارند، مقدار بزرگتری از مقدار  $\Delta$  برای یون‌های استات و فرمات دارند.

۲- مقدار  $\Delta$  برای کمپلکس‌هایی که در آن لیگاندهای استات و فرمات بصورت کی‌لیتی (دو دندانه‌ای) شرکت کرده‌اند، از مقدار  $\Delta$  برای یون‌های استات و فرمات کوچک‌تر است.

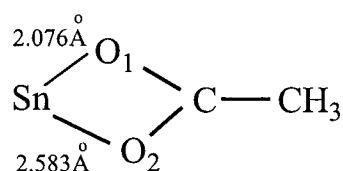
۳- مقدار  $\Delta$  برای کمپلکس‌هایی که در آن لیگاندهای استات و فرمات بصورت پل‌ساز وجود دارند، از مقدار  $\Delta$  با لیگاندهای استات و فرمات کی‌لیتی (دو دندانه‌ای) بزرگ‌تر و نزدیک به مقدار  $\Delta$  برای یون‌های استات و فرمات می‌باشد [۳]. در جدول ۱-۱، عدد موجی‌های کششی گروه کربوکسیل و ساختار کمپلکس‌های کربوکسیلات نشان داده شده است.

جدول ۱-۱- عدد موجی‌های کششی گروه کربوکسیل و ساختار کمپلکس‌های کربوکسیلات

Compound	$v_a(\text{COO})$	$v_s(\text{COO})$	$\Delta$	Structure	Ref.
$\text{HCOO}^-$	1567	1366	201	Ionic	4
$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{OAc})^-$	1578	1414	164	Ionic	5
$\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1604	1376	228	Unidentate	6
$\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$	1613	1315	298	Unidentate	6
$\text{Si}(\text{OAc})_4$	1745	1290	455	Unidentate	7
$\text{Ge}(\text{OAc})_4$	1710	1280	430	Unidentate	7
$\text{Ru}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1507	1465	42	Bidentate	6
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{CH}_3-\text{COO})_2$	1610	1335	265	Asym.bidentate	8
$\text{Ph}_2\text{Te}(\text{CCl}_3-\text{COO})_2$	1705	1270	435	Asym.bidentate	9
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$	1580	1440	140	Bridging	10
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})]_n$	1548	1410	138	Bridging	11
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	1621	1432	189	Bridging	12
$[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{OAc})]^{2+}$	1548	1387	171	Bridging	13



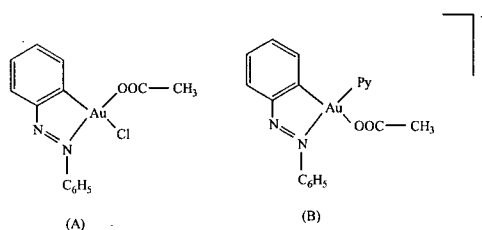
با توجه به جدول ۱-۱، استثنائاتی هم برای حالت لیگاندهای دو دندانهای وجود دارد، مانند ترکیب  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ ، که مقدار  $\Delta$  برای این ترکیب قابل مقایسه با کمپلکس‌هایی با لیگاند تک دندانهای است که این مسأله مربوط به اختلاف قابل ملاحظه در فاصله پیوندی Sn-O است، (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱- اختلاف قابل ملاحظه در فاصله پیوندی Sn-O در ترکیب  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$

طبق بررسی‌های استویلو<sup>۳</sup> و همکارانش، استات‌های تک‌دندانهای سه نوار جذبی برای حالت‌های خمشی  $\text{CO}_2^-$  در گستره‌ی  $920\text{--}720\text{ cm}^{-1}$  و یک نوار جذبی قوی  $[\pi(\text{CO}_2^-)]$ ، مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه‌ی  $\text{CO}_2^-$  در ناحیه  $540\text{ cm}^{-1}$  می‌دهند. این نوارها در استات‌های پل‌دار وجود ندارند ولی در استات‌های کی‌لیتی (دو دندانهای) به عدد موجی کمتر جابه‌جا می‌شوند.

از طریق عدد موجی کششی امکان پیش‌بینی شکل کمپلکس نیز امکان پذیر است، برای مثال در کمپلکس A در شکل ۳-۱،  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  و  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$  را به ترتیب در  $1360\text{ cm}^{-1}$  و  $1655\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد، در صورتی که کمپلکس B، این ارتعاش‌ها را به ترتیب در  $1620\text{ cm}^{-1}$  و  $1300\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد [۱۴].



شکل ۳-۱- دو ایزومر متفاوت کمپلکس طلا با استات

<sup>3</sup> Stoilova

## ۲-۱- ساختار کمپلکس‌های کربوکسیلات سه‌هسته‌ای

در ساختار کمپلکس‌های کربوکسیلات سه‌هسته‌ای یک اتم اکسیژن در وسط مثلثی از سه اتم فلزی قرار می‌گیرد که این قسمت ( $M_3O$ ) مسطح و یا خیلی نزدیک به ساختار مسطح است. ساختار مسطح این مثلث در فلزاتی دیده می‌شود که آرایش الکترونی  $d^9$  یا  $d^{10}$  دارند ولی برای فلزهای واسطه با آرایش الکترونی  $d^{10-x}$ ، ( $x=2, 3, \dots$ ) به دلیل تشکیل پیوندهای  $d_{\pi} - p_{\pi}$  این مثلث مسطح تا حدودی از حالت مسطح خارج می‌شود. ولی به‌طور کلی با صرف‌نظر از این قضیه، ساختار این کمپلکس‌ها را مثلث مسطح متساوی الاضلاع و مسطح فرض می‌کنند. شش گروه کربوکسیلات به صورت پل بین فلزها (دو گروه بین دو اتم فلز) قرار دارند و سه لیگاند  $L$  به‌صورت تک‌دندانه‌ای به هر کدام از فلزها متصل هستند. فرمول کلی این کمپلکس‌ها به‌صورت  $[M_3O(O_2CR)_6L_3]X$  است که در آن  $R=Me, Ph, H, \dots$ ،  $L=H_2O, py, \dots$ ،  $X=Cl, ClO_4, O_2CR, NO_3, Br, \dots$  و  $M=Fe, V, Cr, Mn, Ru, Rh, Ir, Al, \dots$  هستند.

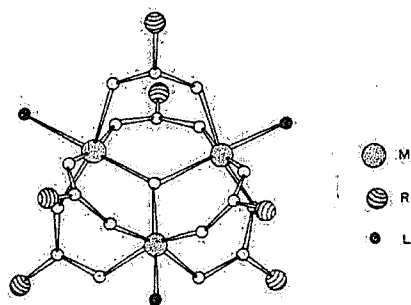
این کمپلکس‌ها ویژگی‌های مغناطیسی جالبی دارند و رفتار آنتی فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهند و در دماهای گوناگون تأثیرپذیری مغناطیسی متفاوتی دارند. افزون بر مطالعه‌های مغناطیسی، مطالعه‌های رامان<sup>۴</sup>، IR، بلورشناسی با پراش اشعه ایکس و طیف سنجی نوری روی این کمپلکس‌ها انجام گرفته است [۱۵].

این کمپلکس‌ها شامل کمپلکس‌های فلزی سه ظرفیتی هم‌هسته ( $M_3$ )، فلز مختلط ( $M_2M'$ ) و ظرفیت مختلط ( $M_2^{III}M^{II}$ ) هستند [۱۶]. علی‌رغم چندین سال تحقیق در این زمینه، محققین نتوانستند ساختار این کمپلکس‌ها را نشان دهند تا این‌که در سال ۱۹۶۵ فیجیس<sup>۵</sup> و روبرتسون<sup>۶</sup>، ساختار کربوکسیلات‌های کروم را به وسیله‌ی پراش اشعه ایکس مشخص کردند. سایر فلزهایی که همین نوع ساختار را دارند عبارت‌اند از:  $Fe$  و  $Pd, Mn, Ru, Rh, Ir, Mo$  شکل ۴-۱ ساختار عمومی کمپلکس‌های سه‌هسته‌ای  $[M_3O(O_2CR)_6L_3]^+$  را نشان می‌دهد [۱۷].

<sup>4</sup> Raman

<sup>5</sup> Figgis

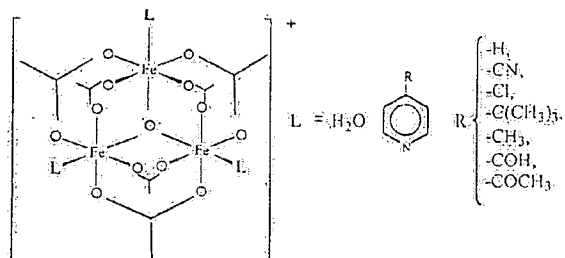
<sup>6</sup> Robertson



شکل ۱-۴- ساختار عمومی کمپلکس‌های سه هسته‌ای  $[M_3O(O_2CR)_6L_3]^+$

### ۱-۲-۱- کربوکسیلات سه هسته‌ای آهن

لوپو<sup>۷</sup> و همکارانش نخستین بار کمپلکس  $[Fe_3O(OAc)_6L_3]^+$  را گزارش کردند که L در آن آب یا پیریدین است [۱۸]. این کمپلکس‌ها دارای ساختاری مسطح مثلثی با شش پل استاتی هستند که دو به دو، یون‌های فلزی را به هم متصل می‌کند و یک یون اکسید در مرکز مثلث قرار گرفته است. شکل ۱-۵، ساختار کمپلکس‌های سه هسته‌ای  $[Fe_3O(OAc)_6L_3]^+$  را نشان می‌دهد [۱۹].

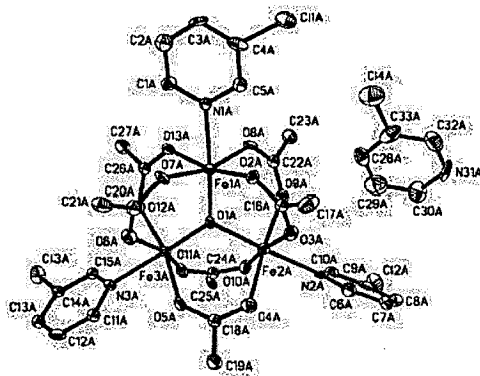


شکل ۱-۵- ساختار کمپلکس‌های سه هسته‌ای  $[Fe_3O(OAc)_6L_3]^+$

کمپلکس‌های سه هسته‌ای ظرفیت مختلط آهن،  $[Fe_2^{III}Fe^{II}O(O_2CR)_6L_3]$ ، نیز تهیه و ساختار آن‌ها به وسیله‌ی پراش اشعه ایکس تعیین شده است [۲۰]. ساختار مثلثی در این کمپلکس‌ها با تعویض آب به وسیله‌ی مشتق‌های پیریدین

<sup>7</sup> Lopo

حفظ می‌شود [۲۱]. با تعویض لیگاند L و یا گروه R، کمپلکس‌های زیادی از این دسته تهیه شده است که به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود. کمپلکس  $[Fe_3O(OAc)_6(3-Cl-py)_3].3-Cl-py$ ، از حل کردن  $[Fe_3O(OAc)_6(H_2O)_3]$  در ۳-کلرو پیریدین تحت اتمسفر آرگون تهیه و ساختار این کمپلکس به وسیله‌ی پراش اشعه ایکس تعیین شده است [۲۲]. شکل ۱-۶، ساختار این کمپلکس را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۶- ساختار کمپلکس  $[Fe_3O(OAc)_6(3-Cl-py)_3].3-Cl-py$

کمپلکس‌های استاتی سه هسته‌ای ظرفیت مختلط آهن با فرمول  $[Fe_3O(OAc)_6(3-Me-py)_3].S$  نیز تهیه شده‌اند که مولکول حلال (S) می‌تواند بنزن، تولوئن، متیل سیانید و یا ۳-متیل پیریدین باشد [۲۳]. کمپلکس‌های سه هسته‌ای  $[Fe_3O(O_2CPh)_6(py)_3]ClO_4.py$  و  $[Fe_3O(O_2CR)_6(py)_3]X$  که در آن‌ها  $R=CH_2CN, 4-NO_2C_6H_4, CH_2Cl, Bu, Ph$  و  $X=ClO_4, NO_3$  باشد تهیه و بررسی‌های طیف‌بینی و بلورشناسی روی آن‌ها انجام گرفته است [۲۴ و ۲۵]. شکل ۱-۷، ساختار کمپلکس  $[Fe_3O(O_2CPh)_6(py)_3]ClO_4.py$  را نشان می‌دهد.