



1.92.1

۸۷/۱۱/۱۳۲
۸۸/۱۲



دانشگاه سیستان و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و مطالعه کمپلکس های جدید نئودیمیم با لیگاندهای بازی نیتروژن دار

استاد راهنما:

دکتر مژگان خراسانی مطلق

استاد مشاور:

دکتر میثم نوروزی فر

تحقیق و نگارش:

سونایر و مند

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

دی ۱۳۸۷

۱۰۹۲۰۱

وزارت معارف و اوقاف و صنایع مستظرفه

۱۳۸۸ / ۱ / ۱۵



بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنتز ترکیبات جدید نفودیمیم با لیگاندهای نیتروژن دار قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی توسط دانشجو سونا نیرومند تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر مژگان خراسانی مطلق 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.

سونا نیرومند

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

۱۴/۱۰/۸۷

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:		
دکتر مژگان خراسانی مطلق		
استاد راهنما:		
استاد مشاور:		
دکتر میثم نوروزی فر		
داور ۱:		
دکتر حسن منصوری ترشیزی		
داور ۲:		
دکتر مصطفی حبیبی		
نماینده تحصیلات تکمیلی:		
دکتر ابراهیم ملاشاهی		



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب سونا نیرومند تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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.

نام و نام خانوادگی دانشجو: سونا نیرومند

امضاء

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم به پاس مهر بی دریغشان

سپاسگزاری

با تشکر فراوان از استاد عزیزم، سرکار خانم دکتر مژگان خراسانی مطلق که با صبر و حوصله فراوان و دقت نظر وصف ناپذیر در تمامی مراحل کار راهنما و مشوق من بودند و زحمات بسیاری را متحمل شدند. از جناب آقای دکتر میثم نوروزی فر که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند و همواره از راهنمایی هایشان بهره برده ام، صمیمانه سپاسگزارم.

از داوران محترم جلسه دفاعیه، جناب آقایان دکتر حسن منصوری ترشیزی و دکتر مصطفی حبیبی و نماینده تحصیلات تکمیلی آقای دکتر ابراهیم ملاشاهی کمال تشکر و قدردانی را دارم. از اساتید محترم جناب آقایان دکتر ناصر صفری و دکتر خواصی که از راهنمایی و حمایتشان بهره برده ام بسیار سپاسگزارم.

از پدر و مادر عزیزم که همواره تکیه گاه و حامی من بودند بسیار سپاسگزارم. از برادران و خواهران مهربانم که گرمای وجودشان تسلی بخش لحظه هایم بود صمیمانه سپاسگزارم. همچنین از دوستان عزیزم خانمها مرضیه ذبیحی، ساره زارعیان، عاتکه ترابی زاده، سحر شهیدی، ارمان میر اولیایی، ندا کریم پور، مریم خدایی، رباب نوروزی، پریناز درویش نیا، فاطمه خسروی، فاطمه زارعی و تمامی کسانی که بودندشان لحظه های زیبای دوستی را برایم رقم زد، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از دانشجویان تحصیلات تکمیلی آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی، خانم ژیلا صفاری و آقایان هاشم شهروسوند، رضا اکبری، آقای طاهری و آقای دهشیبی که همواره از یاریشان بی نیازم کرده اند صمیمانه سپاسگزارم.

از دوستان و همکاران عزیزم در اداره وام و رفاه دانشجویان که گرمای حضورشان را در تمامی لحظات حس کردم صمیمانه سپاسگزارم.

در خاتمه از همسر عزیزم که همواره با مهربانی، مشوق و همراهم بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده:

در این کار تحقیقاتی ابتدا کمپلکس‌هایی با نسبت‌های متفاوت (۱:۱:۰، ۱:۲، ۱:۱) از لیگاند او ۱۰- فنانترولین تهیه شد و بررسی‌ها نشان داد محصول بدست آمده در تمام موارد دارای فرمول، (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2\text{Cl}_2\text{OH}]$ می‌باشد.

چهار کمپلکس جدید نئودیمیم با لیگاند‌های سیانامید، توسط واکنش $[\text{Nd}(\text{phen})_2\text{Cl}_2\text{OH}]$ با نسبت‌های اضافی نمک‌های تالیوم مشتقات فنیل سیانامید تهیه شده‌اند که عبارتند از (۲) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{pcyd})_2]$ ، (۳) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{Cl}_2\text{pcyd})_2]$ ، (۴) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{Cl}_2\text{pcyd})_2]$ ، (۵) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{Cl}_2\text{pcyd})_2]$. که $\text{pcyd} = \text{آنیون فنیل سیانامید}$ ، $\text{Cl}_2\text{pcyd} = \text{آنیون ۲- کلرو فنیل سیانامید}$ ، $\text{Cl}_2\text{pcyd} = \text{آنیون ۲ و ۳ و ۵-}$ تری کلرو فنیل سیانامید و $\text{Cl}_2\text{pcyd} = \text{آنیون ۲ و ۳ و ۴ و ۵-}$ تترا کلرو فنیل سیانامید است. ترکیبات (۲) - (۵) توسط اسپکتروسکوپی IR، UV-Vis، $^1\text{H NMR}$ و آنالیز عنصری شناسایی شده‌اند. طیف $^1\text{H NMR}$ این کمپلکس‌ها پهن شدگی پروتون‌های لیگاند را به جهت کئوردینه شدن به مرکز پارامغناطیس نشان می‌دهند. هم‌چنین کمپلکس‌های (۶) $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_2(\text{OH})_2)_2(\text{Cl}_2\text{pcyd})_2]$ ، (۷) $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_2(\text{OH})_2)_2(\text{Cl}_2\text{pcyd})_2]$ و (۸) $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_2(\text{OH})_2)_2(\text{Cl}_2\text{pcyd})_2]$ نیز تهیه و توسط اسپکتروسکوپی IR، UV-Vis، $^1\text{H NMR}$ و آنالیز عنصری شناسایی شده‌اند. جابجایی و پهن شدگی پروتون‌های لیگاند در طیف $^1\text{H NMR}$ این کمپلکس‌ها به جهت کئوردینه شدن به مرکز پارامغناطیس می‌باشد.

واژگان کلیدی: نئودیمیم، سیانامیدها، ۴ و ۴- بی پیریدین، پیرازین، ترکیبات کئوردیناسیون

۱ فصل اول : مقدمه.....
۲ ۱-۱- لانتانید ها.....
۴ ۲-۱- حالت های اکسایش.....
۵ ۳-۱- اعداد کئوردیناسیون و شیمی فضایی.....
۵ ۴-۱- خواص طیفی و مغناطیسی.....
۱۰ ۵-۱- برانگیختگی کروموفوری در لانتانیدها.....
۱۱ ۶-۱- طراحی کمپلکس های لانتانیدی نورتاب.....
۱۱ ۱-۶-۱- انتخاب لانتانید.....
۱۲ ۲-۶-۱- انتخاب آنتنا.....
۱۳ ۳-۶-۱- درجه کئوردیناسیون و تأثیر جلال.....
۱۴ ۷-۱- لیگاندهای به کار برده شده برای کمپلکس های لانتانیدی.....
۱۴ ۸-۱- اهمیت کمپلکس های لانتانیدی.....
۱۵ ۹-۱- نئودیمیم.....
۱۶ ۱-۹-۱- خواص نئودیمیم.....
۱۶ ۲-۹-۱- ایزوتوپ های نئودیمیم.....
۱۶ ۳-۹-۱- احتیاط ها درباره نئودیمیم.....
۱۹ ۱۰-۱- کاربردهای نئودیمیم.....
۲۰ ۱۱-۱- کمپلکس های نئودیمیم.....
۲۱ ۱۲-۱- اعداد کئوردیناسیون نئودیمیم.....
۲۱ ۱-۱۲-۱- کئوردیناسیون ۵.....
۲۲ ۲-۱۲-۱- کئوردیناسیون ۶.....
۲۲ ۳-۱۲-۱- کئوردیناسیون ۷.....
۲۳ ۴-۱۲-۱- کئوردیناسیون ۸.....
۲۶ ۵-۱۲-۱- کئوردیناسیون ۹.....
۳۰ ۶-۱۲-۱- کئوردیناسیون ۱۰.....
۳۱ ۷-۱۲-۱- اهداف.....
۳۲ فصل دوم: بخش تجربی.....
۳۳ ۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاه ها.....
۳۴ ۱-۱-۲- مواد شیمیایی.....
۳۵ ۲-۱-۲- دستگاه ها.....
۳۵ ۲-۲- کارهای تجربی.....
۳۵ ۱-۲-۲- تهیه کمپلکس (۱) $[Nd(phen)_2Cl_2 \cdot H_2O]$
۳۵ ۲-۲-۲- تهیه لیگاند فنیل سیانامید $[pcyd]$

۳۶TI[pcyd]-تهیه نمک تالیپ فنیل سیانامید
۳۶TI[۲-Clpcyd]-تهیه نمک تالیپ ۲-کلرو فنیل سیانامید
۳۶TI[۲,۳,۵-Cl _۳ pcyd]-تهیه نمک تالیپ ۲,۵,۳-تری کلرو فنیل سیانامید
۳۷TI[۲,۳,۴,۵-Cl _۴ pcyd]-تهیه نمک تالیپ ۲,۴,۳,۵-تترا کلرو فنیل سیانامید
۳۷L _۱ = pcyd , [Nd(phen) _۲ (L _۱) _۲] (۲) تهیه کمپلکس
۳۸L _۲ = ۲-Clpcyd , [Nd(phen) _۲ (L _۲) _۲] (۳) تهیه کمپلکس
۳۸L _۳ = ۲,۳,۵-Cl _۳ pcyd , [Nd(phen) _۲ (L _۳) _۲] (۴) تهیه کمپلکس
۳۹L _۴ = ۲,۳,۴,۵-Cl _۴ pcyd , [Nd(phen) _۲ (L _۴) _۲] (۵) تهیه کمپلکس
۴۰[Nd _۲ (۴,۴'-bipy)Cl _۶ (OH) _۴] (۶) تهیه کمپلکس
۴۱[Nd _۲ (۴,۴'-bipy)(phen) _۲ Cl _۶] (۷) تهیه کمپلکس
۴۲[Nd _۲ (pyz)(phen) _۲ Cl _۶] (۸) تهیه کمپلکس
۴۳فصل سوم: بحث و بررسی نتایج
۴۴[Nd(phen) _۲ Cl _۲ .H _۲ O] (۱) بررسی و شناسائی کمپلکس
۴۵[Nd(phen) _۲ Cl _۲ .H _۲ O] (۱), IR, کمپلکس بررسی طیف زیر قرمز
۴۷[Nd(phen) _۲ Cl _۲ .H _۲ O] (۱), بررسی طیف الکترونی کمپلکس
۵۰ ^۱ H NMR, بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون, کمپلکس (۱)
۵۱TIL _۱ -TIL _۴ شناسائی نمک های
۵۲TIL _۱ -TIL _۴ بررسی طیف زیر قرمز نمک های
۵۵(۲) تا (۵) شناسائی کمپلکس های
۵۵(۲) تا (۵) بررسی طیف های زیر قرمز, IR, کمپلکس های
۵۸[Nd(phen) _۲ (pcyd) _۲] (۲) بررسی طیف الکترونی کمپلکس
۶۰[Nd(phen) _۲ (۲-Clpcyd) _۲] (۳) بررسی طیف الکترونی کمپلکس
۶۲[Nd(phen) _۲ (۲,۳,۵-Cl _۳ pcyd) _۲] (۴) بررسی طیف الکترونی, کمپلکس
۶۴[Nd(phen) _۲ (۲,۳,۴,۵-Cl _۴ pcyd) _۲] (۵), بررسی طیف الکترونی کمپلکس
بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون ^۱ H NMR کمپلکس (۲)
۶۶[Nd(phen) _۲ (pcyd) _۲]
بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون, ^۱ H NMR, کمپلکس (۳)
۶۸[Nd(phen) _۲ (۲-Clpcyd) _۲]
بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون, ^۱ H NMR, کمپلکس (۴)
۷۰[Nd(phen) _۲ (۲,۳,۵-Cl _۳ pcyd) _۲]
بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون, ^۱ H NMR, کمپلکس (۵)
۷۲[Nd(phen) _۲ (۲,۳,۴,۵-Cl _۴ pcyd) _۲]
۷۴۱۰-۳-۳-هدایت سنجی
۷۴۱۱-۳-۳-آنالیز عنصری
۷۵[Nd _۲ (۴,۴'-bipy)Cl _۶ (OH) _۴] (۶) بررسی کمپلکس
۷۵[Nd _۲ (۴,۴'-bipy)Cl _۶ (OH) _۴] (۶), IR, کمپلکس بررسی طیف زیر قرمز
۷۷[Nd _۲ (۴,۴'-bipy)Cl _۶ (OH) _۴] (۶), بررسی طیف الکترونی کمپلکس

۷۹۳-۴-۳ بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون، $^1\text{H NMR}$ ، کمپلکس (۶).....
۸۱۵-۳ بررسی کمپلکس (۷)، $[\text{Nd}_2(\text{4,4}'\text{-bipy})(\text{phen})\text{Cl}_6]$
۸۱۱-۵-۳ بررسی طیف زیر قرمز، IR، کمپلکس (۷)، $[\text{Nd}_2(\text{4,4}'\text{-bipy})(\text{phen})\text{Cl}_6]$
۸۳۲-۵-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس (۷)، $[\text{Nd}_2(\text{4,4}'\text{-bipy})(\text{phen})\text{Cl}_6]$
۸۵۳-۵-۳ بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون، $^1\text{H NMR}$ ، کمپلکس (۷).....
۸۷۶-۳ بررسی کمپلکس (۸)، $[\text{Nd}_2(\text{phen})(\text{pyz})\text{Cl}_6]$
۸۷۱-۶-۳ بررسی طیف زیر قرمز، IR، کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{phen})(\text{pyz})\text{Cl}_6]$
۸۹۲-۶-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس (۸)، $[\text{Nd}_2(\text{phen})(\text{pyz})\text{Cl}_6]$
۹۱۳-۶-۳ بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته الکترون، $^1\text{H NMR}$ ، کمپلکس (۸).....
۹۳۷-۳ هدایت سنجی.....
۹۳۸-۳ آنالیز عنصری.....
۹۴۹-۳ جمع بندی نتایج.....
۹۵مراجع.....
 چکیده انگلیسی ..

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳	جدول ۱-۱. اتم ها و یون های لانتانیدی
۴	جدول ۲-۱. رنگها و حالت های اصلی الکترونی یون های M^{3+} لانتانیدها
۱۷	جدول ۳-۱. مشخصات فلز نئودیمیم
۵۲	جدول ۳-۱. داده های طیف بینی زیر قرمز نمک های TiL_1-TiL_4 بر حسب cm^{-1}
۵۵	جدول ۳-۲. داده های طیف بینی زیر قرمز کمپلکس های (۲) تا (۵) بر حسب cm^{-1}
۷۴	جدول ۳-۳. آنالیز عنصری کمپلکس های (۲) تا (۵)
۷۵	جدول ۳-۴. داده های طیف بینی زیر قرمز کمپلکس (۶) $[Nd_2(4,4'-bipy)Cl_4(OH)_4]$ بر حسب cm^{-1}
۹۳	جدول ۳-۵. آنالیز عنصری کمپلکس های (۶) تا (۸)

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۶	شکل ۱-۱. حالت های J برای تعدادی از لانتانیدها
۷	شکل ۱-۲. ممان های مغناطیسی اندازه گیری شده و محاسبه شده برای یون های M^{+3} لانتانید در ۳۰۰ کلوین
۱۲	شکل ۱-۳. مراحل فرایند حساس سازس نورتابی لانتانیدها
۴۵	شکل ۱-۳. طیف IR ۱۰-۱- فنانترولین
۴۵	شکل ۲-۳. طیف IR نئودیمیم کلرید آبدار
۴۶	شکل ۳-۳. طیف IR کمپلکس (۱) $[Nd(phen)_2Cl_2.H_2O]$
۴۸	شکل ۳-۴. طیف UV-Vis کمپلکس (۱) $[Nd(phen)_2Cl_2.H_2O]$ در حلال متانول (۴۰۰ nm - (۲۰۰
۴۸	شکل ۳-۵. طیف UV-Vis کمپلکس (۱) $[Nd(phen)_2Cl_2.H_2O]$ در حلال آب (۴۰۰ nm - (۲۰۰
۴۹	شکل ۳-۶. طیف UV-Vis کمپلکس (۱) $[Nd(phen)_2Cl_2.H_2O]$ در حلال متانول (۹۰۰ nm - (۵۵۰
۵۱	شکل ۳-۷. طیف 1H NMR کمپلکس (۱) $[Nd(phen)_2Cl_2.H_2O]$ در حلال آب دوتره
۵۱	شکل ۳-۸. طیف 1H NMR کمپلکس (۱) $[Nd(phen)_2Cl_2.H_2O]$ در حلال آب دوتره
۵۳	شکل ۳-۹. طیف IR $Tl[pcyd]$
۵۳	شکل ۳-۱۰. طیف IR $Tl[2-Clpcyd]$
۵۴	شکل ۳-۱۱. طیف IR $Tl[2,3,5-Cl_3pcyd]$
۵۴	شکل ۳-۱۲. طیف IR $Tl[2,3,4,5-Cl_4pcyd]$

صفحه	عنوان شکل
۵۶	شکل ۳-۱۳. طیف IR کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{pcyd})_2]$ (۲)
۵۶	شکل ۳-۱۴. طیف IR کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2\text{-Clpcyd})_2]$ (۳)
۵۷	شکل ۳-۱۵. طیف IR کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2,3,5\text{-Cl}_3\text{pcyd})_2]$ (۴)
۵۷	شکل ۳-۱۶. طیف IR کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2,3,4,5\text{-Cl}_4\text{pcyd})_2]$ (۵)
۵۹	شکل ۳-۱۷. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{pcyd})_2]$ (۲) در حلال دی کلرومتان (۲۰۰-۷۰۰ nm)
۵۹	شکل ۳-۱۸. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{pcyd})_2]$ (۲) در حلال متانول (۸۵۰ nm-۴۵۰)
۶۱	شکل ۳-۱۹. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2\text{-Clpcyd})_2]$ (۳) در حلال دی کلرومتان (۲۰۰-۴۰۰ nm)
۶۱	شکل ۳-۲۰. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2\text{-Clpcyd})_2]$ (۳) در حلال دی کلرومتان (۵۰۰-۸۰۰ nm)
۶۳	شکل ۳-۲۱. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2,3,5\text{-Cl}_3\text{pcyd})_2]$ (۴) در حلال دی کلرو متان (۲۰۰-۵۰۰ nm)
۶۳	شکل ۳-۲۲. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2,3,5\text{-Cl}_3\text{pcyd})_2]$ (۴) در حلال دی کلرو متان (۴۵۰-۹۰۰ nm)
۶۵	شکل ۳-۲۳. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2,3,4,5\text{-Cl}_4\text{pcyd})_2]$ (۵) در حلال دی کلرو متان (۲۰۰-۴۰۰ nm)
۶۵	شکل ۳-۲۴. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(2,3,4,5\text{-Cl}_4\text{pcyd})_2]$ (۵) در حلال دی کلرو متان (۵۰۰-۹۰۰ nm)
۶۷	شکل ۳-۲۵. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{pcyd})_2]$ (۲) در حلال کلروفرم دوتره و در دمای اتاق (۰-۱۰ ppm)
۶۷	شکل ۳-۲۶. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{pcyd})_2]$ (۲) در حلال کلروفرم دوتره

- شکل ۳-۲۷. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{2-Clpcyd})_2](3)$ در حلال کلروفرم دوتره و در دمای اتاق ($40-40 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۲۸. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{2-Clpcyd})_2](3)$ در حلال کلروفرم دوتره و در دمای اتاق ($6-9/4 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۲۹. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{2,3,5-Cl}_2\text{pcyd})_2](4)$ در حلال کلروفرم دوتره و در دمای اتاق ($120-140 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۳۰. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{2,3,5-Cl}_2\text{pcyd})_2](4)$ در حلال کلروفرم دوتره و در دمای اتاق ($0-16 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۳۱. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{2,3,4,5-Cl}_4\text{pcyd})_2](5)$ در حلال کلروفرم دوتره و در دمای اتاق ($120-140 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۳۲. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{2,3,4,5-Cl}_4\text{pcyd})_2](5)$ در حلال کلروفرم دوتره و در دمای اتاق ($0-14 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۳۳. طیف IR کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{4,4'-bipy})\text{Cl}_6(\text{OH})_4](6)$
- شکل ۳-۳۴. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{4,4'-bipy})\text{Cl}_6(\text{OH})_4](6)$ در حلال متانول ($200-550 \text{ nm}$)
- شکل ۳-۳۵. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{4,4'-bipy})\text{Cl}_6(\text{OH})_4](6)$ در حلال متانول ($400-900 \text{ nm}$)
- شکل ۳-۳۶. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{4,4'-bipy})\text{Cl}_6(\text{OH})_4](6)$ در حلال آب دوتره و در دمای اتاق ($10-30 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۳۷. طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{4,4'-bipy})\text{Cl}_6(\text{OH})_4](6)$ در حلال آب دوتره و در دمای اتاق ($0-9 \text{ ppm}$)
- شکل ۳-۳۸. طیف IR کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{4,4'-bipy})(\text{phen})_2\text{Cl}_6](7)$
- شکل ۳-۳۹. طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Nd}_2(\text{4,4'-bipy})(\text{phen})_2\text{Cl}_6](7)$ در حلال متانول ($200-500 \text{ nm}$)

- ۸۴ شکل ۳-۴۰. طیف UV-Vis کمپلکس $[Nd_2(4,4'-bipy)(phen)_2Cl_6](7)$ در حلال متانول
(۴۵۰-۸۵۰ nm)
- ۸۶ شکل ۳-۴۱. طیف 1H NMR کمپلکس $[Nd_2(4,4'-bipy)(phen)_2Cl_6](7)$ در حلال آب دوتره
و در دمای اتاق (۱۴۰-۱۲۰ ppm)
- ۸۶ شکل ۳-۴۲. طیف 1H NMR کمپلکس $[Nd_2(4,4'-bipy)(phen)_2Cl_6](7)$ در حلال آب دوتره
و در دمای اتاق (۱۰-۱ ppm)
- ۸۸ شکل ۳-۴۳. طیف IR کمپلکس $[Nd_2(pyzo)(phen)_2Cl_6](8)$
- ۹۰ شکل ۳-۴۴. طیف UV-Vis کمپلکس $[Nd_2(pyzo)(phen)_2Cl_6](8)$ در حلال آب (۴۰۰ nm-
(۲۰۰
- ۹۰ شکل ۳-۴۵. طیف UV-Vis کمپلکس $[Nd_2(pyzo)(phen)_2Cl_6](8)$ در حلال آب
(۴۰۰-۸۰۰ nm).
- ۹۲ شکل ۳-۴۶. طیف 1H NMR کمپلکس $[Nd_2(pyzo)(phen)_2Cl_6](8)$ در حلال آب دوتره و در
دمای اتاق (۱۴۰-۱۲۰ ppm)
- ۹۲ شکل ۳-۴۷. طیف 1H NMR کمپلکس $[Nd_2(pyzo)(phen)_2Cl_6](8)$ در حلال آب دوتره و در
دمای اتاق (۱۰-۰ ppm)

فصل اول

مقدمه

۱-۱- لانتانیدها

لانتانیدها که گاهی اوقات لانتون‌ها نامیده می‌شوند چهارده عنصری هستند که در جدول دوره ای عناصر بعد از لانتان قرار می‌گیرند و در آن‌ها چهارده الکترون $4f$ به ترتیب به آرایش الکترونی لانتان اضافه می‌شود. واژه لانتانید برای این عناصر از این رو به کار می‌رود که نشان بدهد این عناصر یک گروه نزدیک به هم را تشکیل می‌دهند و برای این عناصر از نظر شیمیایی، لانتان یک نمونه شاخص است ولی اغلب اینطور تعبیر می‌شود که واژه لانتانید خود لانتان را هم در بر می‌گیرد. در جدول (۱-۱) برخی از اتم‌ها و یون‌های این گروه عناصر ذکر شده است. آرایش‌های الکترونی همه این عناصر به علت پیچیدگی زیاد طیف‌های الکترونی اتم‌ها و یون‌های این عناصر با اطمینان کامل شناخته نشده است [۱].

علی‌رغم نام این عناصر «خاک‌های کمیاب» لانتانیدها در حقیقت اساساً کمیاب نیستند، آن‌ها در پوسته‌ی زمین متداول‌تر از نقره، طلا یا پلاتین می‌باشند. لانتانیدها دارای آرایش بارز لایه‌ی $4f$ بوده و شباهت زیادی را نسبت به همدیگر در سراسر جدول تناوبی نشان می‌دهند که ناشی از کاهش کم و منظم شعاع یونی آن‌ها می‌باشد. این کاهش در شعاع و تأثیر آن روی عناصر دوره سوم، انقباض لانتانیدی نام دارد [۲ و ۳]. یون‌های لانتانیدی دارای دانسیته بار نسبتاً بالا و خاصیت الکتروستاتیک قوی در پیوندشان می‌باشند بطوریکه این یون‌ها، قطبی شونده بوده و جزو اسیدهای لوئیس سخت محسوب می‌شوند. این عناصر قادرند با لیگاند‌های متفاوت ترکیباتی را تولید کنند که دارای اعداد کئوردیناسیونی ۸ تا ۱۰ می‌باشند. خاصیت اسیدی لوئیس سخت یون‌های لانتانیدی منجر به ترجیح ویژه آن‌ها نسبت به ترکیب با لیگاند‌هایی می‌شود که حاوی اتم‌هایی با خاصیت بازی سخت می‌باشند. بنابر این آمین‌ها و گروه‌های کربوکسیلیک به طور متداول در تهیه کمپلکس‌های لانتانیدی به کار می‌روند [۴ و ۵]. یکی از رایج‌ترین لیگاند‌ها در تشکیل کمپلکس‌های لانتانیدی، $10, 10, 4, 10$ -تتراکیس کربوکسی متیل- $10, 4, 10$ -تتراآزا سیکلودودکان (مشهور به DDTA) می‌باشد. عمومیت این لیگاند عمدتاً ناشی از کاربرد آن به عنوان عامل سنجش رزونانس مغناطیسی^۱ با گادولینیم

¹ Magnetic resonance contrast agent

می باشد که یون به چهار نیتروژن حلقه کئوردینه می شود و ۴ کربوکسیلات به صورت بازوهای آویزان منجر به تشکیل محیط ۸ کئوردینه ای می گردند [۶].

جدول ۱-۱. اتم ها و یون های لانتانیدی

آرایش الکترونی				علامت	نام	عدد اتمی
M ⁴⁺	M ³⁺	M ²⁺	اتم	عنصر		
-	[Xe]	5d	5d6s ²	La	لانتان	۵۷
[Xe]	4f ¹	4f ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Ce	سرم	۵۸
4f	4f ²	4f ³	4f ³ 6s ²	Pr	پرازئودیمیم	۵۹
4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁴ 6s ²	Nd	نئودیمیم	۶۰
-	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁵ 6s ²	Pm	پرومتیم	۶۱
-	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁶ 6s ²	Sm	ساماریم	۶۲
-	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷ 6s ²	Eu	اروپیم	۶۳
-	4f ⁷	4f ⁸ 5d	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Gd	گادولینیم	۶۴
4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ⁹ 6s ²	Tb	تربیم	۶۵
4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹⁰ 6s ²	Dy	دیسپروزیم	۶۶
-	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹¹ 6s ²	Ho	هلمیم	۶۷
-	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹² 6s ²	Er	اریم	۶۸
-	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹³ 6s ²	Tm	تولیم	۶۹
-	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴ 6s ²	Yb	اینتریم	۷۰
-	4f ¹⁴	-	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	Lu	لوتیم	۷۱

۲-۱- حالت های اکسایش

شیمی لانتانیدها به طور عمده یونی است و اصولاً بوسیله اندازه یون M^{3+} آن ها تعیین می شود. تمام لانتانیدها یون M^{3+} را تشکیل می دهند، برخی از آن ها حالات اکسایش $+2$ یا $+4$ نیز دارند ولی این حالات اکسایش همیشه از حالت $+3$ ناپایدارتر اند. وجود M^{2+} و M^{4+} را می توان تا اندازه ای به ساختار الکترونی و پتانسیل یونش عناصر ربط داد [۱]. هر چند که انرژی یونیزاسیون برای تولید یون سه مثبت بالاست، انرژی زیاد شبکه و آپوشی، حالت $+3$ را مساعد می نماید و برای بعضی از لانتانیدها این حالت تنها حالت اکسایشی است که از خود نشان می دهند (جدول ۲-۱).

جدول ۲-۱. رنگها و حالت های اصلی الکترونی یون های لانتانیدها M^{3+}

یون	حالت اصلی	یون	حالت اصلی	رنگ
La	1S_0	Lu	1S_0	بیرنگ
Ce	$^2F_{5/2}$	Yb	$^2F_{5/2}$	بیرنگ
Pr	3H_4	Tm	3H_4	سبز
Nd	$^4I_{9/2}$	Er	$^4I_{15/2}$	بنفش کم رنگ
Pm	5I_4	Ho	5I_8	صورتی، زرد
Sm	$^6H_{5/2}$	Dy	$^6H_{15/2}$	زرد
Eu	7F_0	Tb	7F_6	صورتی کم رنگ
Gd	$^8S_{7/2}$	Gd	$^8S_{7/2}$	بیرنگ

در این حالت اکسایشی شباهت شیمیائی بسیار نزدیک بین عناصر لانتانیدی وجود دارد. حالت $+4$ در عناصری اتفاق می افتد که اوربیتال f تقریباً خالی یا بالای نیمه پر دارند. به نظر می رسد که پایداری ویژه ای به یک لایه ی خالی، نیمه پر یا پر f وابسته باشد همان طور که این پدیده به میزان کمتری در سری های واسطه عادی و در پتانسیل یونش دوره ی کوتاه جدول مشاهده می شود. این پایداری بازتابی از این واقعیت است که اتلاف انرژی تبدالی در نتیجه یونش، بعد از لایه نیمه پر به صفر می رسد و منجر به تنزل قابل ملاحظه ی سومین پتانسیل یونش بین Gd و Eu می شود. این اختلاف های انرژی تبدالی از صفر برای $f^1 \rightarrow f$

⁰ شروع و تا $f^6 \rightarrow f^7$ زیاد می شود و دوباره از صفر برای $f^7 \rightarrow f^8$ شروع و تا $f^{13} \rightarrow f^{14}$ افزایش می یابد. اسکاندیم، ایتیریم و لانتان فقط یون های M^{3+} را تشکیل می دهند چون با برداشتن ۳ الکترون، آرایش الکترونی گاز نجیب به دست می آید. به همین ترتیب Lu و Gd فقط یون M^{3+} را تشکیل می دهند، چون پس از جدا شدن ۳ الکترون از آن ها به ترتیب آرایش الکترونی پایدار $4f^{14}$ و $4f^7$ را دارا خواهند بود. در این پنج مورد تحت شرایط شیمیائی هرگز کمتر از سه الکترون جدا نمی شود زیرا یون های M^{2+} یا M^{+} خیلی بزرگتر از یون های M^{3+} هستند. بنابراین انرژی ذخیره شده در مرحله ی یونش کمتر از انرژی اضافه شبکه یا آب پوشی نمک های یون های کوچک M^{3+} ، در مقایسه با انرژی شبکه یا آبپوشی یون های M^{2+} یا M^{+} است [۱].

۳-۱- اعداد کئوردیناسیون و شیمی فضایی

در بلورهای یونی و کمپلکس ها، اعداد کئوردیناسیون بیش از ۶ به جای اینکه یک استثنا باشد، یک قاعده کلی است. در حقیقت تعدادی که دارای عدد کئوردیناسیون ۶ می باشند کم است. نتایج جدید نشان می دهد بسیاری از کمپلکس هائی که با در نظر گرفتن عدد کئوردیناسیون ۶ فرمول بندی شده اند دارای مولکول های متصل به فلز هستند که به این ترتیب اعداد کئوردیناسیون متداول ۷، ۸ و ۹ به دست می آیند. در مقایسه با عناصر واسطه بلوک d یون های لانتانید کمپلکس های کمتری با لیگندهایی غیر از لیگندهای اکسیژن دار تشکیل می دهند و حتی کمپلکس هایی که با لیگندهای نیتروژن دار تشکیل می دهند به آسانی هیدرولیز می شوند. قسمتی از این تفاوت ها را ممکن است به عدم دسترسی به اوربیتال های f برای تشکیل اوربیتال های هیبریدی که می تواند منجر به تقویت پیوند کووالانسی بشود نسبت داد. از طرفی قسمتی از این تفاوت ها مربوط به این واقعیت است که یون های لانتانید در مقایسه با یون های عناصر واسطه، نسبتاً بزرگ هستند که در نتیجه نیروهای جاذبه الکتروستاتیک در آن ها کاهش می یابد [۱].

۴-۱- خواص طیفی و مغناطیسی

رفتار مغناطیسی و طیفی لانتانیدها بطور بنیادی با عناصر واسطه بلوک d متفاوت است. دلیل اساسی این اختلاف ها این است که الکترونهای مسئول خواص یون های لانتانید، الکترونهای 4f هستند و اوربیتال های f بطور بسیار مؤثری بوسیله لایه های بالاتر $5s^2$ و $5p^2$ از تأثیر نیروهای خارجی حفاظت می شوند. از این رو