



پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی کمپلکس های فلزات واسطه لانتانیم و کادمیم با مشتقات جدید ترپیریدین

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر حمیده سراوانی

استاد مشاور:

پروفسور علیرضا رضوانی

تحقیق و نگارش:

فرزانه یاراحمدی

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

مهر ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکس های فلزات واسطه لانتانیم و کادمیم با مشتقات جدید تریپیریدین قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی توسط دانشجو فرزانه یاراحمدی با راهنمایی استاد پایان نامه 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.

فرزانه یاراحمدی

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 راهنما:		
استاد مشاور:	پروفسور علیرضا رضوانی	
داور ۱:	دکتر رضا حیدری	
داور ۲:	دکتر نیلوفر اکبر زاده تربتی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر محمد انصاری فرد	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب فرزانه یاراحمدی تعهد می کنم 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 می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: فرزانه یاراحمدی

امضاء



The University of Sistan & Baluchestan
Graduate School

The Dissertation of M.Sc. in Inorganic Chemistry

Title:

**synthesis and characterization of La
and Cd with new terpyridine
derivatives ligands**

Supervisor (Supervisors):
Dr. H. Saravani

Advisor:
P. A. R. Rezvani

Research by:
F. Yarahmadi

1390



تقدیم به آنکه دارمش دوست

تقدیم به آنکه عشقم از اوست

همسر مهربانم، آغازگر دنیای پر از عشقم، همراه همیشگی ام، پناه خستگی‌ها و امید بودنم که زندگی با بودنش
برایم رنگی گرفته به رنگ مهر.

پدر و مادر عزیزم که به دلیل بودنشان وجودم همواره پر از امید است. فرشتگانی که لحظات ناب باور بودن، لذت
و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگی‌م، مدیون حضور سبز
آن‌هاست.

سپاسگزاری

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

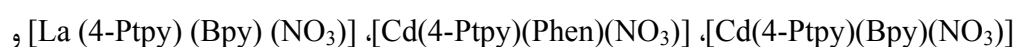
بر خود واجب می‌دانم از زحمات تمام کسانی که در این راه مرا یاری نمودند تشکر و قدردانی کنم، مخصوصاً از استاد راهنمای بسیار عزیزم سرکار خانم دکتر حمیده سراوانی راهنمای دلسوز و فرزانه، مشوق راه علم، استاد ارجمند که با راهنمایی‌های همیشگی اشان راه گشای من در انجام این پروژه بودند، صمیمانه متشکرم.

از استاد مشاور گرانقدر جناب آقای پروفسور علیرضا رضوانی، همچنین، از استاد محترم سرکار خانم دکتر نیلوفر اکبرزاده تربتی کمال سپاس و تشکر را دارم.

در نهایت از خانواده عزیزم و همراهان همیشگی ام خواهران و برادرانم و دوستانم به پاس مهربانی هایشان صمیمانه سپاسگزارم.

چکیده :

در این مطالعه، مشتق ۴'-فنیل ۲،۲':۶،۶''-تریپیریدین از اضافه کردن بنزالدهید و هیدروکسید سدیم به ۲-استیل پیریدین در حضور استات آمونیوم و مخلوط حلال های آب / اتانول و دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتی گراد به دست آمد. پس از خشک شدن و خالص سازی برای تهیه چهار کمپلکس جدید



$[La(4-Ptpy)(Phen)(NO_3)]$ با فلزات واسطه کادمیم و لانتانیم استفاده شد که در آن ها $Bpy = 2,2'$ بی پیریدین و $Phen = 1,10$ -فنانترویلین و $4-Ptpy = 4'$ -فنیل-۲،۲':۶،۶''-تریپیریدین می باشند. ساختار این کمپلکس ها به روش های ولتامتری چرخه ای، آنالیز عنصری و طیف سنجی های $UV-vis$ ، $FT-IR$ ، ^1H-NMR شناسایی شدند. نتایج $FT-IR$ حضور لیگاند تریپیریدین را در هر چهار کمپلکس نشان می دهد، فرکانس های ارتعاشی در نواحی 1660 و 1578 cm^{-1} تأیید کننده پیوند $C=N$ و $C=C$ می باشد. طیف الکترونی همه کمپلکس ها انتقالات مجاز انتقال بار (MLCT) و انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ را برای لیگاند تریپیریدین اثبات می کند. نتایج داده های الکتروشیمیایی موج کاهش پذیر برای لیگاندها می باشد. مطالعات تجزیه عنصری نیز ساختار کمپلکس های سنتز شده را تأیید می کنند. در طیف ^1H-NMR این کمپلکس ها نیز شکافتگی های پروتون ها در ناحیه ۷-۹ ppm تأیید کننده حلقه های آروماتیک می باشند.

مطالعه بلور شناسی پرتو ایکس کمپلکس $[La(4-Ptpy)(Phen)(NO_3)]$ در حال انجام می باشد.

کلمات کلیدی: تریپیریدین - بی پیریدین - فنانترویلین - ولتامتری چرخه ای.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه
۱	۱-۱- شیمی کئوردیناسون
۱	۲-۱- لیگاندهای سه دندانه
۲	۳-۱- لانتانیدها
۳	۱-۳-۱- حالت های اکسایش پایدار
۳	۲-۳-۱- انقباض لانتانیدی
۳	۳-۳-۱- طیف های جذبی لانتانیدها
۴	۴-۳-۱- مقایسه فلزات واسطه داخلی و خارجی
۴	۵-۳-۱- ساختمان الکترونی و خواص کلی لانتانیدها
۴	۶-۳-۱- ترکیباتی از فلز لانتانیم
۵	۷-۳-۱- ویژگی های فلز لانتانیم
۵	۴-۱- ترکیبات دو ظرفیتی کادمیم
۶	۱-۴-۱- ویژگی های فلز کادمیم
۷	۲-۴-۱- ترکیباتی از فلز کادمیم
۷	۵-۱- مولکول $2, 2', 6', 6''$ - ترپیریدین
۱۰	۱-۵-۱- خواص
۱۲	۲-۵-۱- مشتقات

۱۹	۱-۵-۳- انواعی از ترکیبات فلزی کوئوردینه شده با مولکول ۲،۲'،۶''-ترپیریدین
۲۳	۱-۶- ولتامتری چرخه ای و کاربرد آن در شیمی معدنی
۲۳	۱-۶-۱- اساس روش ولتامتری چرخه ای
۲۴	۱-۶-۲- مطالعه مکانیسم واکنش ها
۲۴	۱-۷- معرفی روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)
۲۵	۱-۷-۱- تئوری
۲۵	۱-۷-۲- تجزیه کیفی
۲۶	۱-۷-۳- کاربردها
۲۶	۱-۸- طیف بینی مرئی - فرابنفش
۲۷	۱-۹- روش های آزمایشگاهی
۲۷	۱-۱۰- طیف لیگاندها
۲۷	۱-۱۱- انتقالات فلز - فلز
۳۰	فصل دوم : بخش تجربی
۳۱	۲-۱- مقدمه
۳۱	۲-۲- دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۱	۲-۲-۱- دستگاه های مورد استفاده
۳۱	۲-۲-۲- حلال ها و مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۲	۲-۳- شرح دستگاه SAMA 500 مورد استفاده جهت تهیه طیف های CV
۳۲	۲-۳- سنتز کمپلکس ها
۳۲	۲-۳-۱- سنتز لیگاند 4' فنیل-۲،۲' : ۶''، 2- ترپیریدین (4-Ptpy) :

۳۳	۲-۳-۲- سنتز کمپلکس (۱)
۳۴	۲-۳-۳- سنتز کمپلکس (۲)
۳۶	۲-۳-۴- سنتز کمپلکس (۳)
۳۸	۲-۳-۵- سنتز کمپلکس (۴)
۴۰	فصل سوم : بحث و نتیجه گیری
۴۱	۳-۱- طیف زیر قرمز IR
۴۱	۳-۲-۱- بررسی طیف ارتعاشی (FT-IR) کمپلکس های سنتز شده
۴۲	۳-۳- طیف الکترونی
۴۳	۳-۳-۱- بررسی طیف الکترونی (UV-vis) کمپلکس های سنتز شده
۴۴	۳-۴- ولتاموگرام چرخه ای (CV)
۴۴	۳-۴-۱- بررسی ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس های سنتز شده
۴۵	۳-۵- بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس های سنتز شده
۴۷	۳-۶- بررسی تجزیه عنصری
۴۸	۳-۷- نتیجه گیری
۴۹	۳-۸- پیشنهادات برای مطالعات آینده
۵۰	مراجع
۵۸	پیوست ها

فهرست جداول

صفحه	عنوان جدول
	فصل اول
۵	جدول ۱-۱- ویژگی های فلز لاتانیم
۶	جدول ۱-۲- ویژگی های فلز کادمیم
	فصل دوم : روش های تجربی
۳۴	جدول ۲-۱- مقایسه مقادیر CHN به دو روش تجربی و تئوری برای کمپلکس (۱)
۳۶	جدول ۲-۲- مقایسه مقادیر CHN به دو روش تجربی و تئوری برای کمپلکس (۲)
۳۸	جدول ۲-۳- مقایسه مقادیر CHN به دو روش تجربی و تئوری برای کمپلکس (۳)
۳۹	جدول ۲-۴- مقایسه مقادیر CHN به دو روش تجربی و تئوری برای کمپلکس (۴) فصل سوم : شناسایی ترکیبات
۴۲	جدول ۳-۱- مقایسه مدهای ارتعاشی انتخاب شده (4-Ptpy) کمپلکس های سنتز شده
۴۵	جدول ۳-۲- نتایج مطالعات ولتامتری چرخه ای کمپلکس های سنتز شده
۴۷	جدول ۳-۳- نتایج تجزیه عنصری کمپلکس های سنتز شده

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه
۲	شکل ۱-۱- نمونه هایی از نحوه کوئوردینه شدن لیگاندهای چند دندانه
۸	شکل ۲-۱- انواعی از استخلافات مختلف بر روی مولکول ترپیریدین در موقعیت ' ۴
۸	شکل ۳-۱- انواعی از ترکیبات مختلف کوئوردینه شده با مولکول ترپیریدین به صورت های مختلف
۹	شکل ۴-۱- طرحی از ساختارهای شیمیایی حاوی مولکول ترپیریدین یا مشتقات بسته
۱۰	شکل ۵-۱- کمپلکس های فلز پلاتین با فعالیت لومینسانس و فعالیت به عنوان فلز حسگر
۱۰	شکل ۶-۱- فلز آهن کوئوردینه شده با دو مولکول ترپیریدین دارای استخلافات مختلف
۱۴	شکل ۷-۱- لیگاند ترپیریدین نشان داده شده با حلقه اتم ها
۱۵	شکل ۸-۱- فعالیت لومینسانس مولکول ترپیریدین
۱۵	شکل ۹-۱- سنتز کرونگ
۱۶	شکل ۱۰-۱- موقعیت اتم های نیتروژن برای کوئوردینه شدن با یون فلزی هشت وجهی
۱۸	شکل ۱۱-۱- آرایش لیگاند ترپیریدین جانشین شده در موقعیت ' ۴
۱۹	شکل ۱۲-۱- فلز روتنیوم کوئوردینه شده با دو لیگاند ترپیریدین
۲۰	شکل ۱۳-۱- ایزومرهای ترکیب روتنیوم با مولکول ترپیریدین
۲۰	شکل ۱۴-۱- کمپلکس های آهن (II) - ترپیریدین- نفتالن
۲۱	شکل ۱۵-۱- نمونه هایی از ماکرومولکول های ۳ و ۴ حلقه ای کمپلکس های آهن کوئوردینه شده با مولکول ترپیریدین

- شکل ۱-۱۷- سنتز برخی کمپلکس های طلا، دارای ویژگی لومینسانس ۲۲
- شکل ۱-۱۸- استفاده از مولکول های پلی پیریدین به عنوان ماده اولیه در مولکول های مسطح مربع ۲۲
- فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
- شکل ۳-۱- طیف $^1\text{H-NMR}$ جهت مقایسه با طیف کمپلکس های سنتز شده ۴۶
- پیوست ها
- الف) طیف های UV-vis مربوط به کمپلکس های سنتز شده
- شکل ۱- طیف UV کمپلکس $[\text{Cd}(4\text{-Ptpy})(\text{Bpy})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ در حلال استونیتریل ۵۹
- شکل ۲- طیف vis کمپلکس $[\text{Cd}(4\text{-Ptpy})(\text{Bpy})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ در حلال استونیتریل ۶۰
- شکل ۳- طیف UV کمپلکس $[\text{Cd}(4\text{-Ptpy})(\text{Phen})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ در حلال استونیتریل ۶۱
- شکل ۴- طیف vis کمپلکس $[\text{Cd}(4\text{-Ptpy})(\text{Phen})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ در حلال استونیتریل ۶۲
- شکل ۵- طیف UV کمپلکس $[\text{La}(4\text{-Ptpy})(\text{Bpy})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ در حلال استونیتریل ۶۳
- شکل ۶- طیف UV کمپلکس $[\text{La}(4\text{-Ptpy})(\text{Phen})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ در حلال استونیتریل ۶۵
- ب) طیف های FT-IR مربوط به کمپلکس های سنتز شده
- شکل ۷- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Cd}(4\text{-Ptpy})(\text{Bpy})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ توسط قرص KBr ۶۷
- شکل ۸- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Cd}(4\text{-Ptpy})(\text{Phen})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ توسط قرص KBr ۶۹
- شکل ۹- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{La}(4\text{-Ptpy})(\text{Bpy})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ توسط قرص KBr ۷۱
- شکل ۱۰- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{La}(4\text{-Ptpy})(\text{Phen})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ توسط قرص KBr ۷۳
- ج) طیف های CV مربوط به کمپلکس های سنتز شده
- شکل ۱۱- طیف CV کمپلکس $[\text{Cd}(4\text{-Ptpy})(\text{Bpy})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ در حلال DMF ۷۵

۷۷ شکل ۱۲- طیف CV کمپلکس $[La(4-Ptpy)(Bpy)(NO_3)](NO_3)_2$ در حلال DMF

(د) طیف های ^1H-NMR مربوط به کمپلکس های سنتز شده

۷۹ شکل ۱۳- طیف ^1H-NMR کمپلکس $[Cd(4-Ptpy)(Bpy)(NO_3)]NO_3$ در حلال $DMSO-d_6$

۸۰ شکل ۱۴- طیف ^1H-NMR کمپلکس $[Cd(4-Ptpy)(Bpy)(NO_3)]NO_3$ در حلال $DMSO-d_6$

۸۱ شکل ۱۵- طیف ^1H-NMR کمپلکس $[La(4-Ptpy)(Phen)(NO_3)](NO_3)_2$ در حلال $DMSO-d_6$

۸۲ شکل ۱۶- طیف ^1H-NMR کمپلکس $[La(4-Ptpy)(Phen)(NO_3)](NO_3)_2$ در حلال $DMSO-d_6$

فهرست علائم و اختصارات

نشانه	علامت
ولتامتری چرخه ای	CV
مادون قرمز انتقال فوریه	(Fourier Transfer Infra red) FT-IR
طیف بینی مرئی - فرابنفش	UV-vis
۲،۲- بی پیریدین	Bpy
۲،۲،۶،۶- ترپیریدین	Tpy
۱، ۱۰- فنانترولین	Phen
رزونانس مغناطیس هسته	¹ H-NMR
کیلو ژول بر مول	KJ/mol
دی متیل فرمامید	DMF
درصد کربن، هیدروژن، نیتروژن	CHN

فصل اول

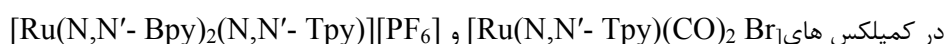
مقدمه

۱-۱ - شیمی کوئوردیناسیون

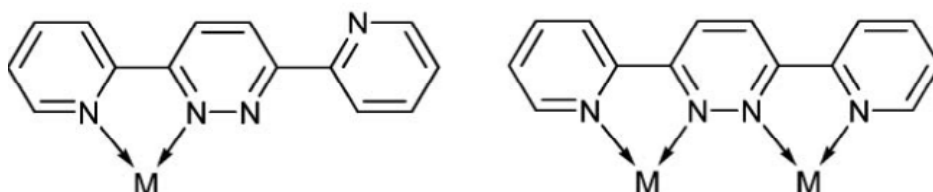
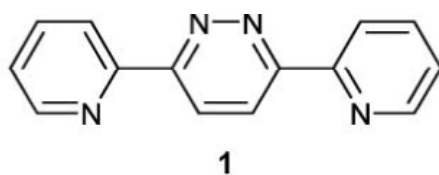
کاتیون ها در کلیه ترکیبات خود به وسیله آنیون ها یا مولکول های خنثی احاطه شده اند. گروه هایی که بلاواسطه یک کاتیون را احاطه کرده اند، لیگاند نامیده می شوند و آن شاخه از شیمی معدنی که با مجموعه رفتار کاتیون و لیگاندهای اطراف آن سروکار دارد، شیمی کوئوردیناسیون نامیده می شود. توجه اصلی برای طبقه بندی بسیاری از مواد به عنوان ترکیبات کوئوردیناسیون این است که شیمی آن ها را می توان به سهولت با این فرض تشریح نمود یک کاتیون مرکزی M^{n+} ثابت وجود دارد که در اطراف آن لیگاندهای متنوع L, L', L'' و غیره را می توان به شکل ترکیب هایی به تعداد مختلفی قرار داد. اکثر لیگاندها آنیون ها یا مولکول های خنثی هستند که می توان آن ها را به عنوان دهنده زوج الکترون تصور نمود. لیگاندهایی را که دارای دو یا تعداد بیشتری اتم های الکترون دهنده ای که هر یک از آن اتم ها به طور هم زمان می توانند دهنده یک زوج الکترون برای پیوند به یک یون فلز باشند لیگاند های چند دندانه می نامند. این لیگاندها را لیگاندهای کی لیت (از زبان یونانی به معنای چنگال) نیز می نامند زیرا به نظر می آید که این لیگاند ها کاتیون های مربوطه را در بین دو یا چند اتم الکترون دهنده محکم نگه می دارند [۱].

۱-۲ - لیگاند های سه دندانه

لیگاند های سه دندانه معمولاً از نوع مولکول های خنثی آلی هستند [۲]. مولکول $2,2',6',6''$ -تریپیریدین یکی از لیگاندهای سه دندانه متداول است که کمپلکس های فلزی زیادی با این لیگاند تهیه و به وسیله پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفته اند، این لیگاند به عنوان لیگاندهای دو دندانه و یک دندانه نیز در برخی از کمپلکس ها عمل کرده است.



و $[\text{Ru}(\text{N}_3\text{N}'\text{-Phen})(\text{N}_3\text{N}'\text{-Tpy})(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ و $[\text{Ru}(\text{N}_3\text{N}'\text{-Tpy})(\text{CN})_2(\text{Br}_2)]$ به صورت لیگاند دو دندانه و در کمپلکس $[\text{Au}(\text{N-Tpy})(\text{CN})_2\text{Br}]$ به صورت یک دندانه عمل کرده است. در یون کمپلکس دو هسته ای $[\text{Ag}(\text{Tpy})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ نیز تریپیریدین به صورت لیگاند سه دندانه عمل کرده است. لیگاند Q Tpy (qua terpyridine) نیز به شیوه های متفاوت به کاتیون ها کوئوردینه می شود. در بیشتر کمپلکس ها این لیگاند به صورت لیگاند چهار دندانه ای مسطح عمل می کند، برای مثال در کمپلکس های $\text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Pt(II)}, \text{Cr(II)}, \text{Y(III)}$ این لیگاند به صورت لیگاند چهار دندانه است [۳-۴]. شکل (۱-۱) نمونه هایی از نحوه کوئوردینه شدن این لیگاند را نشان می دهد.



شکل (۱-۱) نمونه هایی از نحوه کوئوردینه شدن این لیگاند [۱۰].

۳-۱- لانتانیدها:

عناصر لانتانید را عناصر واسطه داخلی می نامند. در تراز آن ها $f(n-2)$ جزء لایه ی ظرفیت (n) و تراز های به نسبت درونی است و در سطح انرژی پایین تری نسبت به ترازهای دیگر این لایه قرار دارد. از این رو الکترون های متمایز کننده اتم آن ها در این تراز وارد می شوند. لانتانید ها (خاک های کمیاب که تراز $4f$ را پر می کنند). به علت اثر حفاظتی یا پوششی ضعیف الکترون های $4f$ و $5f$ به طور پیوسته بار موثر هسته در لانتانید ها افزایش می یابد و به همراه آن اندازه ی این عنصرها کاهش پیدا می کند که به انقباض لانتانیدی مرسوم است. لازم به یادآوری است که اثر پوششی الکترون های $5f$ ضعیف تر از $4f$ است. اربیتال های $4f$ فاقد گره شعاعی اند. بر اساس ساختار های الکترونی، اربیتال های d در سطح بیرونی اتم ها و یون ها قرار دارند و به شدت تحت تأثیر میدان پیرامون خود قرار می گیرند و به سادگی می توانند هم تراز ی خود را از دست بدهند و شکافتگی حاصل کنند. در مغایرت فاحش با این موضوع اربیتال های $4f$ عنصر های لانتانید در عمق اتم ها یا یون ها مدفون اند. الکترون هایی که این اربیتال ها را اشغال می کنند به دلیل اثر پوششی لایه های الکترونی که روی آن ها قرار می گیرند ($5s, 5p$) از پیرامون یا محیط اطراف خود بیگانه اند و بنابر این بر همکنش الکترون های $4f$ و محیط اطراف آن ها از اهمیت شیمیایی به نسبت کمی برخوردار است. لانتانید ها به شدت الکترو پوزیتیو هستند و پتانسیل کاهش آن ها (M^{3+} / M) از $2/5$ ولت برای Lu تا $-2/5$ ولت برای La تغییر می کند. شیمی این عنصرها به طور عمده یونی و مربوط به یون M^{3+} است [۵]. لانتانیدها به وسیله ی اشغال تدریجی زیر لایه ی $4f$ مشخص می شوند انرژی های نسبی اوربیتالهای nd و $f(n-1)$ به هم بسیار نزدیک اند و نسبت به اشغال این اربیتال ها حساس اند. از این رو در آرایش های الکترونی اتم های خنثی مقداری بی نظمی دیده می شود. ولی برای کاتیون های $+3$ لانتانید ها نظم کاملی وجود دارد، به این معنی که کلیه آن ها آرایش های الکترونی $5d^0 4f^n s^0$ دارند.