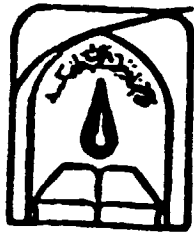
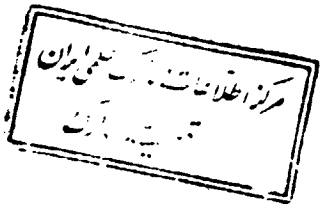


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۳۱۹۵۷



دانشگاه تربیت مدرس

۱۳۷۹ / ۶ / ۲۰

دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی

گرایش معدنی

۸۳۳۱۱

عنوان:

بررسی واکنش نمک تترا متیل آمونیوم فلوئورید با

چند کمپلکس فلز واسطه کروم

نگارش:

اکرم حسینیان سراجه لو

استاد راهنما:

آقای دکتر علیرضا محبوب

۳۱۹۵۷

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم / آقای اکرم حسینیان سراجه‌لو

تحت عنوان: بررسی واکنش نمک تترامتیل آمونیوم فلوئورید با چند کمپلکس کروم

را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد پیشنهاد می‌کنند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
-------------------	--------------------	-----------	-------

۱- استاد راهنما

آقای دکتر علیرضا محجوب

استادیار

۲- استاد مشاور

آقای دکتر ربانی

استادیار

۳- استاد ناظر

آقای دکتر منصور عابدینی

استاد

۴- استاد ناظر

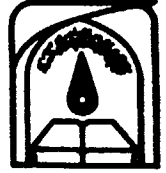
آقای دکتر خدایار قلی‌وند

دانشیار

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی

آقای دکتر مهدی قائمی

استادیار



تاریخ:

شماره:

پیوست:

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظریه اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس میباید بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به مرکز نشر دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته مسیحیت مقدس است

که در سال ۱۳۷۹ در دانشکده علم یا یا دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب

آقای دکتر علیرضا محسوب و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر رضا از آن دفاع شده

است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های نشریات دانشگاه تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به مرکز نشر دانشگاه اهدا کند دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب اکرم حسینیان سرلایم دانشجوی رشته مسیحیت مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

تقدیم به

- مادر فداکارم

- پدر دلسوزم

- همسر گرامی ام

- خواهران و برادران عزیزم

- تمامی معلمین مهربانم که دانسته های گرانبار خویش

را با نهایت صبر و محبت و شکیبایی در اختیارم قرار

دادند.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس فراوان خداوندی را سزاست که به ما توانایی های فراوان عنایت فرمود و نعمت اندیشیدن و چگونگی یافتن رازهای پنهان هستی را عطا کرد:

در اینجا لازم می دانم که از زحمات بی وقفه جناب آقای دکتر علیرضا محبوب استاد گرانقدر، در جهت راهنمایی در تمام مراحل انجام کار، یاری و همراهی و رفع مشکلات موجود، قدردانی نموده و موفقیت و سلامتی ایشان را از درگاه ایزد یکتا آرزو نمایم.

همچنین از جناب آقای دکتر حیدری و سایر اساتید و کارکنان محترم بخش شیمی بخصوص آقایان حمیدرضا بیژن زاده - الیاس شمس - رحیم حسنی و عباسپور نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

و همچنین با سپاس فراوان از دوستان مهربان و فداکار بخاطر مساعدت دوستانه در حل مشکلات موجود خانمها: فرحناز نورمحمدیان، نرگس صفاریان، زینب بیگلری و آقایان: شهریار غمامی، علیرضا عباسی، جلال امامی، عبدالعلی علیزاده و سایر دوستان.

چکیده

هدف از این کار تحقیقاتی، بررسی اثر نمک تترا متیل آمونیوم فلئوئورید (TMAF) بر روی چندین کمپلکس فلز واسطه کروم بود. با توجه به اینکه کمپلکسهای فلز کروم اکثراً یونی بوده و در استونیتریل که حلال مناسب نمک TMAF می باشد با مشکل حلالیت مواجه شدند بدین منظور چندین ترکیب کووالانسی کروم نیز انتخاب گردید.

واکنش نمک تترا متیل آمونیوم فلئوئورید با عناصر اصلی بررسی شده بود اما در مورد عناصر واسطه مخصوصاً کروم کاری صورت نگرفته است.

برای فلئوئوره کردن این ترکیبات نتایج جالبی بدست آمده که نمونه شاخص آن در مورد تری اکسید کروم (CrO_3) می باشد که منجر به تشکیل یک اکسید کننده جدید با بازدهی بالا و خلوص زیاد شد. [۱]

برای پیگیری و اثبات ترکیبات محصول و مواد اولیه، برحسب نیاز از تکنیک هایی نظیر

^{19}F -NMR , UV/ VIS , IR , ^1H -NMR و آنالیز عنصری استفاده نمودیم.

فهرست مطالب

چکیده

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- مقدمه و تاریخچه پیدایش کروم ۱
- ۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی فلز کروم ۲

فصل دوم: مباحث نظری

- ۱-۲- ترکیبات کروم ۴
- ۲-۲- حالت‌های اکسایش کروم ۵
- ۱-۲-۲- حالت‌های اکسایش ۱- و ۲- ۵
- ۲-۲-۲- حالت‌های اکسایش ۰ و ۷
- ۳-۲-۲- حالت اکسایش (II) ۸
- ۱-۳-۲-۲- ساختمان الکترونی ترکیبات کروم (II) ۱۱
- ۴-۲-۲- حالت اکسایش (III) ۱۱
- ۱-۴-۲-۲- ترکیبات کروم (III) ۱۳
- ۲-۴-۲-۲- ساختمان الکترونی کمپلکس های کروم (III) ۱۸
- ۳-۴-۲-۲- کمپلکس‌های آلی کروم (III) ۲۰

- ۲۰.....(IV) حالت اکسایش
- ۲۱.....(V) حالت اکسایش
- ۲۱.....(VI) حالت اکسایش
- ۲۴..... ۱-۷-۲-۲ تری اکسید کروم
- ۲۵..... ۲-۷-۲-۲ کاربرد ترکیبات کروم(VI) در اکسیداسیون مواد آلی
- ۲۶..... ۱-۲-۷-۲-۲ طبقه بندی اکسنده های کروم
- ۲۷..... ۳-۷-۲-۲ PCC یک اکسیدانت مهم و چند کاربردی در سنتز ترکیبات آلی
- ۲۷..... ۱-۳-۷-۲-۲ مزایای PCC
- ۲۸..... ۲-۳-۷-۲-۲ طرز تهیه PCC
- ۲۸..... ۳-۳-۷-۲-۲ ویژگی PCC
- ۲۹..... ۴-۳-۷-۲-۲ مکانیسم واکنش اکسیداسیون توسط PCC
- ۳۱..... ۴-۷-۲-۲ کاربرد معرف کمکی PVPCC
- ۳۱..... ۵-۷-۲-۲ کاربردهای اکسیدانت PCC
- ۳۱..... ۱- اکسیداسیون کربوهیدراتها
- ۳۲..... ۲- اکسیداسیون انتخابی گروههای هیدروکسی الکلهای آلی استروئیدی
- ۳۳..... ۳- اکسیداسیون ترکیبات آلی فلزی
- ۳۳..... ۱-۳ ارگانو بورانها
- ۳۶..... ۲-۳ سیلیل اترها
- ۳۷..... ۴- واکنش اکسیم زدایی
- ۳۷..... ۵- سنتز ترکیبات دارای گروه کربونیل غیر اشباع

- ۳۷ ۱-۵- از الکل‌های آلیلی نوع سوم
- ۳۸ ۲-۵- از سیکلو پروپیل کربینولها.
- ۳۹ ۳-۵- از ۱-۴- دی آنها.
- ۳۹ ۶- واکنشهای حلقه زایی کاتیونی.
- ۴۰ ۷- اکسیداسیون پیوند دوگانه کربن - کربن فعال شده.
- ۴۰ ۱-۷- اکسیداسیون انول اترها.
- ۴۱ ۲-۷- اکسیداسیون سیستمهای حلقه فوران.
- ۴۳ PFC -۶-۷-۲-۲
- ۴۴ PFC طرز تهیه -۱-۶-۷-۲-۲
- ۴۵ ۷-۷-۲-۲- اکسی هالوزنورها.
- ۴۵ ۸-۷-۲-۲- کمپلکس های پراکسی کروم

فصل سوم: مواد و روشها

- ۴۷ ۱-۳- حلالها.
- ۴۷ ۲-۳- مواد مورد استفاده
- ۴۸ ۳-۳- دستگاه های مورد استفاده
- ۴۹ ۴-۳- سنتز و شناسایی برخی از کمپلکس های کروم
- ۴۹ ۱-۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس $\text{Cr}(\text{acac})_3$
- ۵۴ ۲-۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس $\text{Cr}(\text{acacBr})_3$

- ۳-۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس های سیس و ترانس - پتاسیم دی اکسلاتو دی
 آکوئوا کرومات (III)..... ۵۸
- ۳-۴-۴- تهیه و شناسایی کمپلکس پتاسیم تری اکسلاتو کروم (III)..... ۶۳
- ۳-۴-۵- تهیه و شناسایی کمپلکس تریس اتیلن دی آمین کروم (III)..... ۶۹
- ۳-۴-۶- تهیه و شناسایی کمپلکس [Cr(EDTA)]Cl..... ۷۳
- ۳-۴-۷- تهیه و شناسایی ۲ و ۲' - بی پیریدیل پنتا اکسید کروم..... ۷۸
- ۳-۴-۸- نمک کلرید کروم (III)..... ۸۲
- ۳-۴-۹- نمک کرومات پتاسیم..... ۸۶
- ۳-۴-۱۰- تهیه و شناسایی ترکیب کرومیل کلرید..... ۸۹
- ۳-۴-۱۱- تری اکسید کروم..... ۹۰
- ۳-۵- بررسی واکنش فلوئوریناسیون کمپلکس ها و ترکیبات کروم..... ۹۳
- ۳-۶- سنتز نمک تترا متیل آمونیوم فلوئورید بعنوان واکنشگر فلوئوریناسیون جدید..... ۹۳
- ۳-۷- بررسی طیف سنجی $^{19}\text{F-NMR}$ ترکیبات کروم..... ۹۴
- ۳-۸- روش عمومی واکنش ترکیبات کروم با TMAF..... ۹۴
- ۳-۸-۱- واکنش TMAF با کمپلکس $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ۹۵
- ۳-۸-۲- واکنش TMAF با کمپلکس $\text{Cr}(\text{acacBr})_3$ ۹۸
- ۳-۸-۳- بررسی واکنش TMAF با کمپلکس های سیس و ترانس - پتاسیم دی
 اکسلاتو دی آکوئوا کرومات III..... ۹۹
- ۳-۸-۴- واکنش TMAF با کمپلکس پتاسیم تری اکسلاتو کروم (III)..... ۱۰۲
- ۳-۸-۵- واکنش TMAF با کمپلکس تریس اتیلن دی آمین کروم (III)..... ۱۰۶

۱۰۹.....[CrEDTA]Cl با کمپلکس TMAF نمک واکنش بررسی ۶-۸-۳

۱۱۰.....[CrEDTA]Cl با کمپلکس TMAF نمک واکنش بررسی ۷-۸-۳

۱۱۱..... کروم

۱۱۲..... کروم اثر نمک ترا متیل آمونیوم فلونورید بر روی ترکیب کلرید کروم

۱۱۳.....K₂CrO₄ بر TMAF واکنش بررسی ۹-۸-۳

۱۱۴..... کرومیل کلرید با TMAF واکنش بررسی ۱۰-۸-۳

۱۱۵..... کروم با تری اکسید کروم TMAF واکنش بررسی ۱۱-۸-۳

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

۱۱۶..... بحث و بررسی و نتیجه گیری

۱۱۷..... پیشنهادات

۱۱۸..... منابع و مأخذ

فهرست جداول

- ۱-۱- کروم بعنوان یکی از فلزات تولید کننده اسید..... ۳
- ۱-۲- هالوژنورهای کروم..... ۵
- ۲-۲- حالت‌های اکسیداسیون و استرئوشیمی کروم..... ۶
- ۳-۲- داده های طیف بینی برای چند نمونه از کمپلکس های کروم III..... ۱۲

فهرست اشکال

- ۷-۲-۱ ساختار دی بنزن کروم..... ۷
- ۹-۲-۲ کج شکلی یان تله در CrF_2 ۹
- ۹-۳-۲ شکافته شدن جمله طیفی 5D مربوط به یون d^4 در میدان بلور..... ۹
- ۱۰-۴-۲ استات کروم (II)..... ۱۰
- ۱۳-۵-۲ طیف جذبی $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ ۱۳
- ۱۷-۶-۲ ساختمان هیدروکسید کروم (III)..... ۱۷
- ۱۸-۷-۲ قسمتی از دیاگرام تراز انرژی برای یون d^3 در یک میدان هشت وجهی..... ۱۸
- ۲۲-۸-۲ ساختمان CrO_4^{2-} ۲۲
- ۲۲-۹-۲ ساختمان $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ۲۲
- ۲۳-۱۰-۲ شکل $[\text{CrO}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ ۲۳
- ۲۳-۱۱-۲ شکل $[\text{py-CrO}_5]$ ۲۳
- ۲۴-۱۲-۲ شکل $[\text{Bipy-CrO}_5]$ ۲۴

فهرست طیفها

-
- طیف IR کمپلکس $\text{Cr}(\text{acac})_3$ مربوط به رفرنس ۵۱
- طیف IR کمپلکس $\text{Cr}(\text{acac})_3$ با استفاده از قرص KBr ۵۲
- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{Cr}(\text{acac})_3$ با استفاده از حلال کلروفرم. دوتره ۵۳
- طیف IR کمپلکس $\text{Cr}(\text{acacBr})_3$ با استفاده از قرص KBr ۵۴
- طیف UV/Vis کمپلکس $\text{Cr}(\text{acacBr})_3$ در حلال دی کلرو متان ۵۷
- طیف IR کمپلکس $\text{Cis} - \text{K}[\text{Cr}(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ با استفاده از قرص KBr ۶۰
- طیف IR کمپلکس $\text{Trans-K}[\text{Cr}(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ با استفاده از قرص KBr ۶۱
- طیف $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ مربوط به کمپلکس های $\text{Cis} - \text{K}[\text{Cr}(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Trans-K}[\text{Cr}(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال کلروفرم دوتره ۶۲
- طیف $^1\text{H} - \text{NMR}$ مربوط به کمپلکس $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در حلال آب دوتره ۶۴
- طیف IR مربوط به کمپلکس $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ با استفاده از قرص KBr ۶۵
- طیف $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ مربوط به کمپلکس $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در حلال آب دو تره ... ۶۶
- طیف UV/Vis مربوط به کمپلکس $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در حلال آب مربوط به انتقالات $d \rightarrow d$ ۶۷
- طیف UV/Vis مربوط به کمپلکس $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در حلال آب مربوط به انتقال بار ۶۸
- طیف IR مربوط به کمپلکس $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ با استفاده از قرص KBr ۷۱