



دو ۲۰۲۳ - ۱۴۵۱ هـ



دانشگاه تهران
دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

پایان نامه:
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:
سنتز و شناسایی کمپلکس‌های جدید سرب (II) با لیگاندهای
دهنده اکسیژن و نیتروژن

استاد راهنما:
دکتر بهروز شعبانی

استاد مشاور:
دکتر علی اکبر خاندان

مخاطب: معاونت آموزشی
تیمسار

۱۳۸۹/۹/۳

۳

پژوهشگر:
هادی پوررادی

شهریور ۸۹

۱۴۵۸۰۵

تقدیم به

ساحت مقدس امام زمان (عج)

و

رهروان طریق عشق و ایثار

پدر و مادر بزرگوار

و

خواهر عزیزم

تقدیر و تشکر از:

* استاد ارجمند جناب آقای دکتر بهروز شعبانی که امر راهنمایی این پروژه را بر عهده داشتند و در طول این دوره از محضر علمی و اخلاقی ایشان بهره‌مند بودم.

* استاد مشاور فرهیخته و گرامی جناب آقای دکتر علی اکبر خاندان.

* مدیریت محترم گروه شیمی معدنی جناب آقای دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی که امر داوری این پایان‌نامه را تقبل فرمودند.

* اساتید محترم گروه شیمی معدنی جناب آقای دکتر عبدالعلی عالمی و خانم دکتر خاتمیان که در طول این دوره از محضر علمی ایشان استفاده نمودم.

* دوستان خوبم در آزمایشگاه سنتز ترکیبات معدنی.

* دانشجوی دکتری شیمی معدنی جناب آقای بابک میرتمیز دوست که همیشه و در همه حال همچون برادری بزرگوار و معلمی دلسوز کنارم بودند و در پیشبرد و اتمام این پروژه کمک شایان توجهی کردند.

* کارکنان محترم دانشکده در بخش‌های مختلف انبار، تکثیر، کتابخانه و شیشه‌گری.

* مسئول محترم آزمایشگاه خدماتی جناب آقای محمد صفی شلمزاری که در طول این دوره پذیرای زحمات حقیر بودند.

نام خانوادگی دانشجو: پوررادی	نام: هادی
عنوان پایان نامه: سنتز و شناسایی کمپلکس‌های جدید سرب(II) با لیگاندهای دهنده اکسیژن و نیتروژن	
استاد راهنما: دکتر بهروز شعبانی استاد مشاور: دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: معدنی دانشگاه: تبریز	
دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ماه ۱۳۸۹ تعداد صفحه: ۱۰۲	
کلید واژه‌ها: تعیین ساختار، سرب(II)، لیگاند دهنده اکسیژن، لیگاند دهنده نیتروژن، یک جهتی (hemidirected)، تمام جهتی (holodirected).	
چکیده:	
<p>در این کار پژوهشی، شش کمپلکس جدید از سرب(II) با لیگاندهای دهنده O و N که شامل ۲-آمینو پیریدین، ۲-آمینو پیریمیدین، نئوکوپرین، ۱۰و۱-فنانترویلین، ۲و۲-تیو دی استیک اسید، ۴و۴-دی فلوئورو-۱-فنیل-۳و۱-بوتا دی اون (dfpb) و ۴و۴-تری فلوئورو-۱-فنیل-۳و۱-بوتا دی اون (tfpb) می‌باشند، سنتز گردید و توسط طیف سنجی FT-IR، $^1\text{H NMR}$، $^{13}\text{C NMR}$ و آنالیز عنصری (CHN) مورد شناسایی قرار گرفت.</p> <p>از همه کمپلکس‌ها بروش لوله با شاخه جانبی، بلورهای مناسبی تهیه گردید که موفق به تعیین ساختار سه تا از کمپلکس‌ها توسط پراش پرتو-X شدیم.</p> <p>کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{dfpb})_4(\text{neo})_2]$ که در آن لیگاندهای مختلط (mixed ligands) نئوکوپرین و Hdfpb حضور دارند، ساختار با عدد کوئوردیناسیون ۸ بصورت دو هسته‌ای بدست آمده است که این بلور در سیستم تری کلینیک با ابعاد سلول واحد $a = 12.672(2) \text{ \AA}$ و $b = 13.753(2) \text{ \AA}$ و $c = 13.0054(9) \text{ \AA}$ متبلور شده است.</p> <p>کمپلکس $[\text{Pb}(\text{dfpb})_2(\text{phen})]$ که در آن لیگاندهای مختلط (mixed ligands) ۱۰و۱-فنانترویلین و Hdfpb حضور دارند، ساختار با عدد کوئوردیناسیون ۶ بصورت تک هسته‌ای بدست آمده است که این بلور در سیستم تتراگونال با ابعاد سلول واحد $a = 28.9393(18) \text{ \AA}$ و $b = 28.9393(18) \text{ \AA}$ و $c = 14.1581(17) \text{ \AA}$ متبلور شده است.</p> <p>کمپلکس $[\text{Pb}(\text{tfpb})_2]$ که در آن لیگاند تک Htfpb حضور دارد، ساختار با عدد کوئوردیناسیون ۴ بصورت تک هسته‌ای بدست آمده است که این بلور در سیستم مونو کلینیک با ابعاد سلول واحد</p>	

ادامه چکیده

$a = 21.5246(4) \text{ \AA}$ و $b = 10.9710(2) \text{ \AA}$ و $c = 8.1377(2) \text{ \AA}$ متبلور شده است.

با بررسی کره کوئوردیناسیون اطراف سرب(II) در هر سه کمپلکس فوق، آرایش **hemidirected** ملاحظه گردید.

فصل اول: بررسی منابع

- ۱-۱ خواص شیمیایی فلز سرب ۱
- ۲-۱ ساختار و استریوشیمی ترکیبات سرب(II) ۲
- ۳-۱ عوامل مؤثر در نوع فضای کوئوردیناسیون ترکیبات سرب ۴
- ۴-۱ بررسی ترکیبات سرب(II) با اعداد کوئوردیناسیون مختلف ۵
- ۵-۱ روش‌های سنتز کمپلکس و بلورگیری ۱۷
- ۶-۱ نکات مهم در ضمن عمل تبلور و رشد بلور ۱۹
- ۷-۱ بررسی ترکیبات سنتز شده سرب(II) با ۱ و ۱۰-فنانترولین ۲۱
- ۱-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$ ۲۱
- ۲-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{phen})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{O}_2\text{NO})]_n$ ۲۲
- ۳-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{phen})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NO}_3)]_n$ ۲۳
- ۴-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{COO})](\text{ClO}_4)$ ۲۳
- ۵-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{dca})(\text{NO}_3)(1,10\text{-phen})]$ ۲۴
- ۶-۷-۱ $[\text{Pb}_2(\text{ttfa})_4(\text{phen})_2]$ ۲۵
- ۷-۷-۱ $\{[\text{Pb}(\text{phen})_2(\text{ox})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ۲۵
- ۸-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{tsac})(\text{o-phen})_2](\text{tsac}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ۲۶
- ۹-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{phen})(\text{NO}_2)(\text{NCS})]_2$ ۲۶
- ۱۰-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)(\text{ClO}_4)]_2$ ۲۷
- ۱۱-۷-۱ $[\text{Pb}(\text{phen})(\text{NO}_2)(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_n$ ۲۸

- ۲۸ $[\text{Pb}_2(\text{phen})_4(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ ۱۲-۷-۱
- ۳۰ $[\text{Pb}(\text{phen})(\text{OCCH}_3)(\text{NCS})_2]$ ۱۳-۷-۱
- ۳۰ $[\text{Pb}(\text{endc})_2(\text{phen})]_n$ ۱۴-۷-۱
- ۳۱ $[\text{Pb}(\text{endc})(\text{phen}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$ ۱۵-۷-۱
- ۳۲ $[\text{Pb}(\text{hca})_2(\text{phen}) \cdot \text{DMF}]_2$ ۱۶-۷-۱
- ۳۲ $[\text{Pb}_2(\text{phen})_2(\text{N}_3)_3(\text{ClO}_4)]_n$ ۱۷-۷-۱
- ۳۳ ۸-۱ بررسی ترکیبات سنتز شده سرب (II) با tfpb
- ۳۳ $[\text{Pb}(\text{trz})(\text{tfpb})(\text{H}_2\text{O})]$ ۱-۸-۱
- ۳۴ $[\text{Pb}_2(\text{dmp})_2(\mu\text{-tfpb})_2(\text{tfpb})_2]$ ۲-۸-۱
- ۳۵ ۹-۱ بررسی ترکیبات سنتز شده سرب (II) با dmp
- ۳۵ $[\text{Pb}(\text{dmp})(\text{N}_3)_2]_n$ ۱-۹-۱
- ۳۶ $[\text{Pb}(\text{dmp})\text{I}_2]_n$ ۲-۹-۱
- ۳۷ ۱۰-۱ هدف پروژه

فصل دوم: مواد و روش‌ها

- ۳۸ ۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
- ۳۸ ۲-۲ مواد استفاده شده
- ۳۹ ۳-۲ سنتز کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{dfpb})_4(\text{neo})_2]$
- ۴۰ ۴-۲ سنتز کمپلکس $[\text{Pb}(\text{dfpb})_2(\text{phen})]$
- ۴۱ ۵-۲ سنتز کمپلکس $[\text{Pb}(\text{tfpb})_2]$
- ۴۱ ۶-۲ سنتز کمپلکس $[\text{Pb}(\text{tda})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$

۴۲ [Pb(2-amp) ₂ (OAc) ₂ (H ₂ O)]	۷-۲ سنتز کمپلکس
۴۳ [Pb(2-ampim) ₂ (OAc) ₂]	۸-۲ سنتز کمپلکس
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری		
۴۴ [Pb ₂ (dfpb) ₄ (neo) ₂]	۱-۳ بررسی و تفسیر نتایج کمپلکس
۴۴ [Pb ₂ (dfpb) ₄ (neo) ₂]	۱-۱-۳ خواص طیفی
۵۱ [Pb ₂ (dfpb) ₄ (neo) ₂]	۲-۱-۳ بلورنگاری کمپلکس
۶۱ [Pb(dfpb) ₂ (phen)]	۲-۳ بررسی و تفسیر نتایج کمپلکس
۶۱ [Pb(dfpb) ₂ (phen)]	۱-۲-۳ خواص طیفی
۶۹ [Pb(dfpb) ₂ (phen)]	۲-۲-۳ بلورنگاری کمپلکس
۷۳ [Pb(tfpb) ₂]	۳-۳ بررسی و تفسیر نتایج کمپلکس
۷۴ [pb(tfpb) ₂]	۱-۳-۳ خواص طیفی کمپلکس
۷۶ [Pb(tfpb) ₂]	۲-۳-۳ بلورنگاری کمپلکس
۸۰ [pb(tda)(NO ₃)(H ₂ O)]	۴-۳ بررسی و تفسیر نتایج کمپلکس
۸۱ [pb(tda)(NO ₃)(H ₂ O)]	۱-۴-۳ خواص طیفی کمپلکس
۸۵ [Pb(2-amp) ₂ (OAc) ₂ (H ₂ O)]	۵-۳ بررسی و تفسیر نتایج کمپلکس
۸۵ [Pb(2-amp) ₂ (OAc) ₂ (H ₂ O)]	۱-۵-۳ خواص طیفی کمپلکس
۹۰ [Pb(2-ampim) ₂ (OAc) ₂]	۶-۳ بررسی و تفسیر نتایج کمپلکس
۹۰ [Pb(2-ampim) ₂ (OAc) ₂]	۱-۶-۳ خواص طیفی کمپلکس
۹۵	بحث و نتیجه‌گیری
۹۶	پیشنهادات

جدول ۱-۱ انرژی‌های یونیزاسیون الکترون‌های والانس سرب	۵
جدول ۱-۳ داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$	۵۴
جدول ۲-۳ مختصات و پارامتر ارتعاشات ایزوتروپ اتمها در کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$	۵۵
جدول ۳-۳ طول پیوندهای کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$	۵۶
جدول ۴-۳ زوایای پیوندی کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$	۵۸
جدول ۵-۳ داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$	۷۱
جدول ۶-۳ طول پیوندهای کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$	۷۱
جدول ۷-۳ زاویه‌های پیوندی کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$	۷۲
جدول ۸-۳ داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$	۷۷
جدول ۹-۳ مختصات و پارامتر ارتعاشات ایزوتروپ اتمها در کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$	۷۷
جدول ۱۰-۳ طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$	۷۸
جدول ۱۱-۳ پارامترهای ارتعاشات آنیزوتروپ اتمها در کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$	۷۹
جدول ۱۲-۳ پارامترهای ارتعاشات ایزوتروپ هیدروژن در کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$	۷۹
جدول ۱۳-۳ زوایای پیچشی کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$	۷۹

- شکل ۱-۱ انرژی پتانسیل اولین یونش الکترون ns و انرژی انتقال الکترون بین اوربیتال‌های s-p
 ۲
- شکل ۲-۱ فضای کوئوردیناسیون ترکیبات سرب
 ۳
- شکل ۳-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیونی شبه کوئوردیناسیون ۱
 ۵
- شکل ۴-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۲
 ۶
- شکل ۵-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۳
 ۶
- شکل ۶-۱ ساختارهای شیمی فضایی ممکن برای ترکیبات چهار کوئوردینه سرب (II)
 ۷
- شکل ۷-۱ ترکیب چهار کوئوردینه سرب (II) با ساختار هرم مربعی (sp)
 ۷
- شکل ۸-۱ ترکیب چهار کوئوردینه سرب (II) با ساختار شبه دو هرمی مثلثی (tp)
 ۸
- شکل ۹-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۵
 ۹
- شکل ۱۰-۱ ساختار شیمی فضایی معمول برای ترکیبات شش کوئوردینه سرب (II)
 ۹
- شکل ۱۱-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۶
 ۱۰
- شکل ۱۲-۱ ساختار شیمی فضایی ممکن برای ترکیبات شش کوئوردینه سرب (II)
 ۱۰
- شکل ۱۳-۱ ترکیب شش کوئوردینه سرب (II) با ساختار دو هرمی با قاعده پنج ضلعی (pb)
 ۱۱
- شکل ۱۴-۱ ترکیب شش کوئوردینه سرب (II) با ساختار هشت وجهی یک کلاهی (co)
 ۱۱
- شکل ۱۵-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۶
 ۱۲
- شکل ۱۶-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۷
 ۱۲
- شکل ۱۷-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۸
 ۱۳
- شکل ۱۸-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۹ با فضای کوئوردیناسیون holodirected یا
 تمام جهتی
 ۱۳

- شکل ۱۹-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۹ با فضای کوئوردیناسیون hemidirected یا یک جهتی ۱۴
- شکل ۲۰-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۱۰ ۱۵
- شکل ۲۱-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۱۱ ۱۵
- شکل ۲۲-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۱۲ ۱۶
- شکل ۲۳-۱ ترکیب سرب (II) با عدد کوئوردیناسیون ۱۳ ۱۶
- شکل ۲۴-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(phen)(N_3)_2]_n$ ۲۱
- شکل ۲۵-۱ دیاگرام ORTEP واحدهای مونومری کریستال $[Pb(phen)(O_2CCH_3)(O_2NO)]_n$ ۲۲
- شکل ۲۶-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(phen)(\mu-N_3)(\mu-NO_3)]_n$ ۲۳
- شکل ۲۷-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(phen)_2(CH_3COO)](ClO_4)$ ۲۴
- شکل ۲۸-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(dca)(NO_3)(1,10-phen)]$ ۲۴
- شکل ۲۹-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb_2(ttfa)_4(phen)_2]$ ۲۵
- شکل ۳۰-۱ دیاگرام ORTEP واحدهای مونومر کریستال $\{[Pb(phen)_2(ox)] \cdot 5H_2O\}_n$ ۲۵
- شکل ۳۱-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(tsac)(o-phen)_2](tsac) \cdot CH_3CN$ ۲۶
- شکل ۳۲-۱ دیاگرام ORTEP واحد مونومری کریستال $[Pb(phen)(NO_2)(NCS)]$ ۲۷
- شکل ۳۳-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(phen)_2(NO_2)(ClO_4)]_2$ ۲۷
- شکل ۳۴-۱ دیاگرام ORTEP واحد مونومری کریستال $[Pb(phen)(NO_2)(O_2CCH_3)]_n$ ۲۸
- شکل ۳۵-۱ شمای a از کریستال $[Pb_2(phen)_4(\mu-C_4H_4O_4)(NO_3)_2]$ ۲۹
- شکل ۳۶-۱ شمای b از کریستال $[Pb_2(phen)_4(\mu-C_4H_4O_4)(NO_3)_2]$ ۲۹
- شکل ۳۷-۱ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(phen)_2(OCCH_3)(NCS)]_2$ ۳۰

- شکل ۱-۳۸ سلول واحد کریستال پلیمری $[Pb(endc)_2(phen)]_n$ ۳۱
- شکل ۱-۳۹ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(endc)(phen) \cdot 3H_2O]_2$ ۳۱
- شکل ۱-۴۰ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(hca)_2(phen) \cdot DMF]_2$ ۳۲
- شکل ۱-۴۱ دیاگرام ORTEP واحدهای مونومری کریستال $[Pb_2(phen)_2(N_3)_3(ClO_4)]_n$ ۳۳
- شکل ۱-۴۲ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(trz)(tfpb)(H_2O)]$ ۳۴
- شکل ۱-۴۳ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb_2(dmp)_2(\mu-tfpb)_2(tfpb)_2]$ ۳۵
- شکل ۱-۴۴ دیاگرام ORTEP واحدهای مونومری کریستال $[Pb(dmp)(N_3)_2]_n$ ۳۶
- شکل ۱-۴۵ دیاگرام ORTEP کریستال $[Pb(dmp)I_2]_n$ ۳۶
- شکل ۳-۱ طیف FT-IR کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۴۵
- شکل ۳-۲ طیف FT-IR لیگاند نئو کوپرین ۴۵
- شکل ۳-۳ طیف FT-IR لیگاند Hdfpb ۴۶
- شکل ۳-۴ طیف 1H NMR کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۴۷
- شکل ۳-۵ طیف گسترده 1H NMR کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۴۷
- شکل ۳-۶ طیف گسترده 1H NMR کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۴۸
- شکل ۳-۷ طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۴۹
- شکل ۳-۸ طیف گسترده ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۵۰
- شکل ۳-۹ طیف گسترده ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۵۰
- شکل ۳-۱۰ دیاگرام ORTEP کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۵۲
- شکل ۳-۱۱ سلول واحد کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۵۳
- شکل ۳-۱۲ فضای کوئوردیناسیون کمپلکس $[Pb_2(dfpb)_4(neo)_2]$ ۵۳

- شکل ۳-۱۳ طیف FT-IR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۲
- شکل ۳-۱۴ طیف FT-IR لیگاند ۱ و ۱۰-فنانترولین ۶۲
- شکل ۳-۱۵ طیف 1H NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۳
- شکل ۳-۱۶ طیف گسترده 1H NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۴
- شکل ۳-۱۷ طیف گسترده 1H NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۴
- شکل ۳-۱۸ طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۶
- شکل ۳-۱۹ طیف گسترده ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۶
- شکل ۳-۲۰ طیف گسترده ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۷
- شکل ۳-۲۱ طیف گسترده ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۷
- شکل ۳-۲۲ طیف گسترده ^{13}C NMR کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۸
- شکل ۳-۲۳ دیاگرام ORTEP کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۶۹
- شکل ۳-۲۴ سلول واحد کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۷۰
- شکل ۳-۲۵ کره کوئوردیناسیون کمپلکس $[Pb(dfpb)_2(phen)]$ ۷۰
- شکل ۳-۲۶ طیف 1H NMR کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$ ۷۴
- شکل ۳-۲۷ طیف گسترده 1H NMR کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$ ۷۴
- شکل ۳-۲۸ دیاگرام ORTEP کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$ ۷۶
- شکل ۳-۲۹ ساختار سلول واحد کمپلکس $[Pb(tfpb)_2]$ ۷۶
- شکل ۳-۳۰ طیف FT-IR کمپلکس $[pb(tda)(NO_3)(H_2O)]$ ۸۱
- شکل ۳-۳۱ طیف FT-IR دی اسید H_2tda ۸۲
- شکل ۳-۳۲ طیف 1H NMR کمپلکس $[pb(tda)(NO_3)(H_2O)]$ ۸۲

- شکل ۳-۳۳ طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{pb}(\text{tda})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ۸۳
- شکل ۳-۳۴ طیف گسترده ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{pb}(\text{tda})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ۸۴
- شکل ۳-۳۵ طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-amp})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ۸۶
- شکل ۳-۳۶ طیف FT-IR لیگاند ۲-آمینو پیریدین ۸۶
- شکل ۳-۳۷ طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-amp})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ۸۷
- شکل ۳-۳۸ طیف گسترده ^1H NMR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-amp})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ۸۷
- شکل ۳-۳۹ طیف گسترده ^1H NMR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-amp})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ۸۸
- شکل ۳-۴۰ طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-amp})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ۸۹
- شکل ۳-۴۱ طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-ampim})_2(\text{OAc})_2]$ ۹۱
- شکل ۳-۴۲ طیف FT-IR لیگاند ۲-آمینو پیریمیدین ۹۱
- شکل ۳-۴۳ طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-ampim})_2(\text{OAc})_2]$ ۹۲
- شکل ۳-۴۴ طیف گسترده ^1H NMR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-ampim})_2(\text{OAc})_2]$ ۹۲
- شکل ۳-۴۵ طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{Pb}(2\text{-ampim})_2(\text{OAc})_2]$ ۹۳

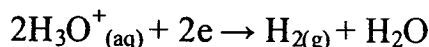
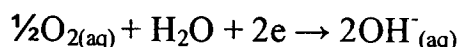
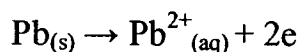
فصل اول

بررسی منابع

۱-۱ خواص شیمیایی فلز سرب

سرب در جدول تناوبی در انتهای گروه چهاردهم قرار گرفته است و دارای ظرفیت‌های ۲ و ۴ می‌باشد. پایداری ترکیب‌های با عدد اکسایش +۴ عناصر این گروه از کربن به سمت سرب، کم می‌شود و برعکس، پایداری ترکیب‌های با عدد اکسایش +۲ این عناصر از کربن به سمت سرب افزایش می‌یابد. از این رو سیلیسیم مونوکسید SiO ، ناپایدار و سیلیسیم دی‌اکسید SiO_2 ، بسیار پایدار است. اما در مورد سرب PbO پایدارتر از PbO_2 است.

سرب در آب به آسانی به سرب(II) اکسید می‌شود: $\varepsilon^\circ(\text{Pb(II)/Pb}) = -0.1251 \text{ V}$



علت پایداری سرب(II) و عدم اکسایش بیشتر آن، بالا بودن انرژی یونیزاسیون سومین و چهارمین الکترون والانس آن است. مقادیر انرژی یونیزاسیون الکترون‌های والانس سرب در جدول (۱-۱) آورده شده است [۱].

جدول ۱-۱ انرژی‌های یونیزاسیون الکترون‌های والانس سرب

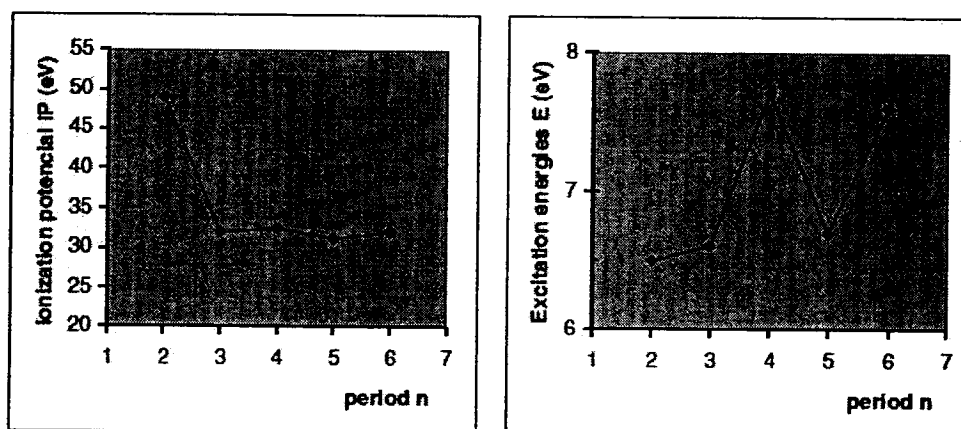
Ionization energy(kJ mol ⁻¹)	I	715.4
"	II	1450.0
"	III	3080.7
"	IV	4082.3

سرب به علت وزن مخصوص و جرم اتمی بالا، در کاربردهای هسته‌ای به منظور حفاظت در مقابل اشعه گاما مورد استفاده قرار می‌گیرد. سرب در مقابل سولفوریک اسید مقاوم است که ناشی از پوشش غیرمحلول سرب سولفات می‌باشد از این رو از سرب به طور وسیعی در نقل و انتقال سولفوریک اسید استفاده می‌شود [۶-۲].

۲-۱ ساختار و استریوشیمی ترکیبات سرب(II)

از مطالعات بلورشناسی می‌توان نقش زوج الکترون غیرپیوندی را در تعیین شکل هندسی کره کوئوردیناسیون، مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. سرب(II)، با آرایش الکترونی $[^{54}\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ، کاتیون یکی از فلزات اصلی است. زوج الکترونی که در اوربیتال $6s$ وجود دارد زوج بی اثر نامیده می‌شود [۷].

طبق یافته‌های Sidgwick عناصر بعد از لاتانیدها (Post Lanthanide Elements) از جمله Pb، حالت اکسایشی به خود می‌گیرند که ۲ واحد کمتر از حالت اکسایش معمول برای عناصر سبکتر هم‌گروهشان است، این ۲ الکترون باقیمانده در لایه ظرفیت این عناصر به جفت الکترون بی اثر موسوم است [۸]. زوج الکترون بی اثر (inert lone pair) به مقاومت زوج الکترون لایه خارجی سرب(II) نسبت به یونش و یا شرکت در تشکیل پیوند کووالانسی یا پیوند هیدروژنی گفته می‌شود. شکل (۱-۱) نشان می‌دهد که هنگام رفتن از ردیف ۵ به ردیف ۶، یک افزایش در انرژی پتانسیل اولین یونش الکترون ns و فاصله انرژی بین اوربیتال‌های $s-p$ وجود دارد [۹].

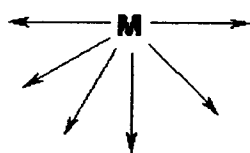


شکل ۱-۱ انرژی پتانسیل اولین یونش الکترون ns و انرژی انتقال الکترون بین اوربیتال‌های $s-p$

این پدیده را که باعث منقبض شدن اوربیتال $6s$ و افزایش انرژی مورد نیاز جهت کنده شدن یا شرکت در تشکیل پیوند می‌شود، می‌توان به وسیله اثر نسبیت (relativistic) توضیح داد. از طرف دیگر،

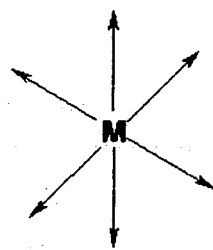
اوربیتال‌های d و f به واسطه انبساط شعاعی که حاصل کاهش جاذبه هسته به وسیله الکترون‌های s و p است ناپایدار می‌شوند. در نتیجه زوج الکترون لایه والانس پایدار و نسبتاً بی اثر می‌شود. همچنین بعلا هیبریداسیون اوربیتال $6s$ با اوربیتال‌های $6p$ ، زوج الکترون $6s$ از نظر شیمیایی فعال می‌شود و محلی را در قشر کوئوردیناسیونی اشغال می‌کند.

این پدیده ممکن است شکل مولکول را تحت تأثیر قرار دهد و باعث توزیع غیرکروی بار در اطراف کاتیون Pb^{2+} شده و در واقع باعث ایجاد فضای خالی در فضای کوئوردیناسیون کاتیون سرب (II) شود. این فضای خالی در فضای کوئوردیناسیون به عنوان شاهدهی از یک زوج الکترون فعال از نظر استریوشیمی در نظر گرفته می‌شود. فضای خالی حاصل از فعالیت زوج الکترون لایه والانس احتمالاً از فضای اشغال شده به وسیله یک پیوند توسط لیگاند بیشتر است. مطالعات اخیر به وسیله محاسبات تئوری [۱۰] نشان داده است که دو نوع ساختار از ترکیبات سرب (II) قابل مشاهده است (شکل ۱-۲).



Hemidirected

Pair Stereochemically Is Active



Holodirected

Lone Pair Stereochemically Is Inactive

شکل ۱-۲ فضای کوئوردیناسیون ترکیبات سرب

الف - Holodirected یا تمام جهتی: که در آن اتصال اتم‌های لیگاند در تمام فضای کوئوردیناسیون سرب (II) پخش شده‌اند.