

به نام خدا

وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی ایران
توسط انتشارات



وزارت اطلاعات ایران
تعمیرات
وزارت اطلاعات ایران
تعمیرات

دانشگاه تربیت معلم

دانشکده شیمی

۲۸۰ / ۹۱ -

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی
گرایش معدنی

عنوان:

تهیه و شناسایی کمپلکسهای تری آلکیل فسفات با
برخی از عنصرهای واسطه ردیف اول

استاد راهنما:

دکتر مسعود رفیع زاده

استاد مشاور:

دکتر حسین آقا بزرگ

013681

نگارش:

یلدا کسائی کیوی

۳۴۴۷۴

تیر ماه ۱۳۸۰

با تشکر و قدردانی از :

جناب آقای دکتر مسعود رفیع زاده ، استاد راهنمای بزرگوارم ،
جناب آقای دکتر اسدالله بیرقی ، ریاست محترم و دلسوز دانشکده شیمی ،
جناب آقای دکتر حسین آقا بزرگ ، استاد مشاورم ، که با راهنمایی ایشان ویرایش پایان نامه را به انجام رساندم ،
جناب آقای دکتر علیرضا محبوب ، استاد محترم دانشگاه تربیت مدرس ،
و سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی ، که زحمت داوری پایان نامه را به عهده گرفتند .

و با نهایت سپاس و تشکر از خانم دکتر ربابه (رویا) عزیززاده ، که در تمام مراحل این پایان نامه ، از نظرات ارزنده ایشان بهره بردم . بدیهی است که هرگز نخواهم توانست گوشه ای از محبت‌های بی دریغ ایشان را پاسخ گویم .

از دوستان خوبم خانمها ربابه (ویکتوریا) معتقد مذ هبی که در تهیه طیف‌های الکترونی مساعدت کردند ، فریبا حیدری اکرم پنجه پور ، طیبه طاووسی و فریبا کارگران که هر کدام به نوعی یاریم دادند سپاسگزارم .

تقدیم به :

پدر و مادر مهربانم ،

و برادر عزیزم جلال که مشوق من برای ادامه تحصیل بود.

چکیده :

یک طبقه خیلی مهم لیگاند ها استرهای فسفات هستند. بیشترین گزارشها در مورد تشکیل کمپلکس بین استرهای فسفات و یونهای فلز است. کمپلکسهای آلکیل‌های فسفاتی بابرخی از عنصرهای واسطه ، خاکهای کمیاب و فلزهای دیگر تهیه شده اند. روشهای تهیه این کمپلکسها متفاوت است. در این تحقیق حلال جدیدی انتخاب شده ، سنتز این ترکیبات در دماهای متفاوت انجام گرفت و دمای بهینه برای تشکیل کمپلکسها به دست آمد .

تری متیل فسفات و تری اتیل فسفات و نمکهای برخی از فلزهای واسطه ردیف اول مورد استفاده قرار گرفتند.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

مقدمه

۱	فصل اول: بخش نظری
۲	۱-۱ ترکیبهای فسفر
۳	۲-۱ اکسوانیونهای فسفر
۶	۳-۱ استرهای فسفات
۶	۱-۳-۱ طرز تهیه استرهای فسفات
۷	۲-۳-۱ خواص استرهای فسفات
۸	۳-۳-۱ استرهای صنعتی فسفات
۹	۴-۳-۱ تشکیل کمپلکس و استخراج فلز
۱۵	۴-۱ کاربرد ترکیبهای فسفر
۱۵	۵-۱ روشهای شناسایی ترکیبات فسفات
۱۵	الف) شناسایی کیفی
۱۶	ب) شناسایی کمی
۱۷	۶-۱ کمپلکسهای کروم (III)
۱۸	طیفهای الکترونی کمپلکسهای کروم (III)
۱۹	۷-۱ کمپلکسهای منگنز (II)
۱۹	طیفهای الکترونی کمپلکسهای منگنز (II)
۲۰	۸-۱ کمپلکسهای آهن (III)
۲۱	طیفهای الکترونی کمپلکسهای آهن (III)
۲۲	۹-۱ کمپلکسهای کبالت (II)
۲۳	طیفهای الکترونی کمپلکسهای کبالت (II)
۲۴	۱۰-۱ کمپلکسهای نیکل (II)
۲۵	طیفهای الکترونی کمپلکسهای نیکل (II)
۲۶	۱۱-۱ کمپلکسهای مس (II)
۲۷	۱۲-۱ تری اورتوفرمات و تری اتیل اورتوفرمات

۲۹	فصل دوم: بخش تجربی
۳۰	۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۲	۲-۲ ابزار و دستگاههای مورد استفاده
۳۳	۳-۲ خواص عمومی لیگاندهای تری متیل فسفات و تری اتیل فسفات
۳۴	۴-۲ روشهای شناسایی کیفی کمپلکسها
۳۴	۱- فسفات
۳۴	۲- کربن
۳۴	۳- کلر
۳۴	۴- نترات
۳۵	۵- کروم (III)
۳۵	۶- منگنز (II)
۳۵	۷- آهن (III)
۳۶	۸- کبالت (II)
۳۶	۹- نیکل (II)
۳۶	۱۰- مس (II)
۳۷	۵-۲ تهیه حلال تری اتیل اورتوفرما
۳۸	۶-۲ تهیه کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) کروم (III)
۳۹	۱-۶-۲ شناسایی کیفی کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) کروم (III)
۳۹	۲-۶-۲ شناسایی کمی کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) کروم (III)
۴۱	۳-۶-۲ بهینه سازی روش تهیه کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) کروم (III)
۴۲	۷-۲ تهیه کمپلکس تریس (دی متوکسی فسفاتو) کروم (III)
۴۳	۱-۷-۲ شناسایی کیفی کمپلکس تریس (دی متوکسی فسفاتو) کروم (III)
۴۳	۲-۷-۲ بهینه سازی روش تهیه کمپلکس تریس (دی متوکسی فسفاتو) کروم (III)
۴۴	۸-۲ تهیه کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) آهن (III)
۴۵	۱-۸-۲ شناسایی کیفی کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) آهن (III)
۴۵	۲-۸-۲ شناسایی کمی کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) آهن (III)
۴۶	۳-۸-۲ بهینه سازی روش تهیه کمپلکس تریس (دی اتوکسی فسفاتو) آهن (III)
۴۷	۹-۲ تهیه کمپلکس تریس (دی متوکسی فسفاتو) آهن (III)
۴۸	۱-۹-۲ شناسایی کیفی کمپلکس تریس (دی متوکسی فسفاتو) آهن (III)

- ۲-۹-۲ بهینه‌سازی روش تهیه کمپلکس تریس (دی متوکسی فسفاتو) آهن (III)..... ۴۸
- ۲-۱۰-۲ تهیه کمپلکس دی آکوئوبیس (دی متوکسی فسفاتو) منگنز (III)..... ۴۹
- ۲-۱۰-۱ شناسایی کیفی کمپلکس دی آکوئوبیس (دی متوکسی فسفاتو) منگنز (III)..... ۴۹
- ۲-۱۰-۲ شناسایی کمی کمپلکس دی آکوئوبیس (دی متوکسی فسفاتو) منگنز (III)..... ۵۰
- ۲-۱۱-۲ تهیه کمپلکس بیس (دی متوکسی فسفاتو) کبالت (II)..... ۵۱
- ۲-۱۱-۱ شناسایی کیفی کمپلکس بیس (دی متوکسی فسفاتو) کبالت (II)..... ۵۱
- ۲-۱۱-۲ شناسایی کمی کمپلکس بیس (دی متوکسی فسفاتو) کبالت (II)..... ۵۲
- ۲-۱۲-۲ تهیه کمپلکس دی آکوئوبیس (دی متوکسی فسفاتو) نیکل (II) چهار آبه..... ۵۳
- ۲-۱۲-۱ شناسایی کیفی کمپلکس دی آکوئوبیس (دی متوکسی فسفاتو) نیکل (II) چهار آبه..... ۵۳
- ۲-۱۲-۲ شناسایی کمی کمپلکس دی آکوئوبیس (دی متوکسی فسفاتو) نیکل (II) چهار آبه..... ۵۴
- ۲-۱۲-۳ بهینه‌سازی روش تهیه کمپلکس دی آکوئوبیس (دی متوکسی فسفاتو) نیکل (II) چهار آبه..... ۵۵
- ۲-۱۲-۴ واکنش نمک نیکل باتری اتیل فسفات..... ۵۵
- ۲-۱۳-۲ تهیه کمپلکس بیس (دی متوکسی فسفاتو) مس (II)..... ۵۶
- ۲-۱۳-۱ شناسایی کیفی کمپلکس بیس (دی متوکسی فسفاتو) مس (II)..... ۵۶
- ۲-۱۳-۲ شناسایی کمی کمپلکس بیس (دی متوکسی فسفاتو) مس (II)..... ۵۷

فصل سوم: بررسی طیفهای IR، NMR و UV-VIS کمپلکسها

- ۳-۱ تفسیر طیفهای زیر قرمز کمپلکسها..... ۵۹
- ۳-۱-۱ ارتعاش کششی (M-O) در اتصال (P-O-C)..... ۵۹
- ۳-۱-۲ ارتعاشات کششی (P=O) فسفریل..... ۶۰
- ۳-۱-۳ ارتعاشات کششی اتصال (P-O-C)..... ۶۲
- ۳-۲ طیفهای NMR کمپلکسها..... ۶۶
- ۳-۳ طیفهای الکترونی برخی از کمپلکسها..... ۶۷

نتیجه‌گیری..... ۶۸

منابع فارسی..... ۹۶

منابع انگلیسی..... ۹۷

مقدمه

از مدتها پیش کشف شده است که یونهای فلزی برای عوامل حیاتی اورگانیزم زنده اهمیت زیادی دارند. مراحل متابولیسمی و آنزیمی بسیار زیادی به وجود یونهای فلزی به عنوان کاتالیز است احتیاج دارند. از جمله نقشهای آنها تشکیل کمپلکس است. یک طبقه خیلی مهم لیگاندها، استرهای فسفات هستند که به عنوان گروههای فسفات و انتقال دهنده انرژی هم در حیوانات و هم در گیاهان عمل می کنند [1,2]. بیشترین گزارشها در مورد تشکیل کمپلکس، بین استرهای فسفات و یونهای فلز است [3]. کمپلکسهای استرهای فسفاتی، فسفوناتی و فسفیناتی متفاوتی با فلزهای واسطه و دیگر فلزها تهیه شده اند. روشهای به کار رفته برای تهیه این کمپلکسها متفاوت می باشد. در اکثر این روشها، حلال مورد استفاده اتانول بوده و در برخی موردها نیز از تری اتیل اورتو فرمات به عنوان حلال استفاده شده است [4,5,6]. در این تحقیق با انتخاب یک حلال جدید محیط متفاوتی اتخاذ شد. همچنین با انجام واکنشها در دماهای متفاوت، سعی شد دمای بهینه برای انجام واکنشها به دست آید.

فلزهای واسطه انتخاب شده برای این کار از ردیف اول بوده، از یونهای Cr^{3+} ، Mn^{2+} ، Fe^{3+} ، Co^{2+} و Ni^{2+} استفاده شد. همچنین تری متیل فسفات و تری اتیل فسفات به عنوان استرهای فسفاتی برای تهیه کمپلکسها انتخاب شدند.

فصل اول

بخش نظری

۱-۱ ترکیبهای فسفر

فسفر در بیشتر ترکیبهایش به صورت سه، چهار یا پنج ظرفیتی است. در گروه پنجم، نیتروژن اغلب پیوندهای چندگانه تشکیل می دهد در حالی که بقیه عنصرهای گروه تمایل کمتری برای چنین پیوندهایی دارند. به ویژه فسفر تمایل برای تشکیل دادن ترکیبهای زنجیری به صورت P-P-P- دارد. تمام عنصرهای این گروه غیر از نیتروژن به شکل پلیمریزه وجود دارند [7]. عوامل اصلی به وجود آورنده تفاوت شیمی نیتروژن و سایر عنصرهای گروه عبارت اند از:

الف) عدم توانایی عنصرهای ردیف دوم در تشکیل پیوندهای چندگانه $p\pi$ و $p\pi$.

ب) امکان استفاده از اوربیتالهای $3d$ [8].

در حال حاضر ترکیبهای فسفر به گروههای زیر تقسیم می شوند:

- ترکیبهای اکسو فسفر که دارای پیوندهای کوالانسی P-O هستند.

- ترکیبهای اورگانوفسفر (کربوفسفر) که دارای پیوندهای P-C هستند.

- ترکیبهای آزا فسفر که دارای پیوندهای P-N هستند.

- ترکیبهای متالوفسفر که دارای پیوندهای P-M هستند.

- سایر ترکیبهای فسفر.

نخستین سنتزهای آزمایشگاهی یک ترکیب آلی فسفر توسط لاسایگنه^(۱) در سال ۱۸۲۰

گزارش شد. وی فسفاتهای آلکیل را از واکنش الکلها با فسفریک اسید به دست آورد. این روش با

1- Lassaigne

سنتز مشتق‌های فسفین توسط تنارد^(۱) در سال ۱۸۴۵ دنبال شد و تا آخر قرن نوزدهم تعدادی ترکیب‌های شامل فسفر و کربن تهیه شد. برجسته‌ترین پیشگامان در این زمینه، مایکلایس^(۲) (۱۸۴۷-۱۹۱۶) و آربوسوف^(۳) (۱۸۷۷-۱۹۶۸) بودند که امروزه مورد توجه پژوهشگران شیمی آلی فسفر هستند. در جریان جنگ جهانی دوم، شرادر^(۴) و ساندرز^(۵) به طور جداگانه سمیت بالای استرهای فسفات ویژه‌ای را کشف کردند. یک دهه بعد، این کشف جالب، منجر به توسعه چشمگیر حشره‌کشها و گازهای کمیاب شد [7].

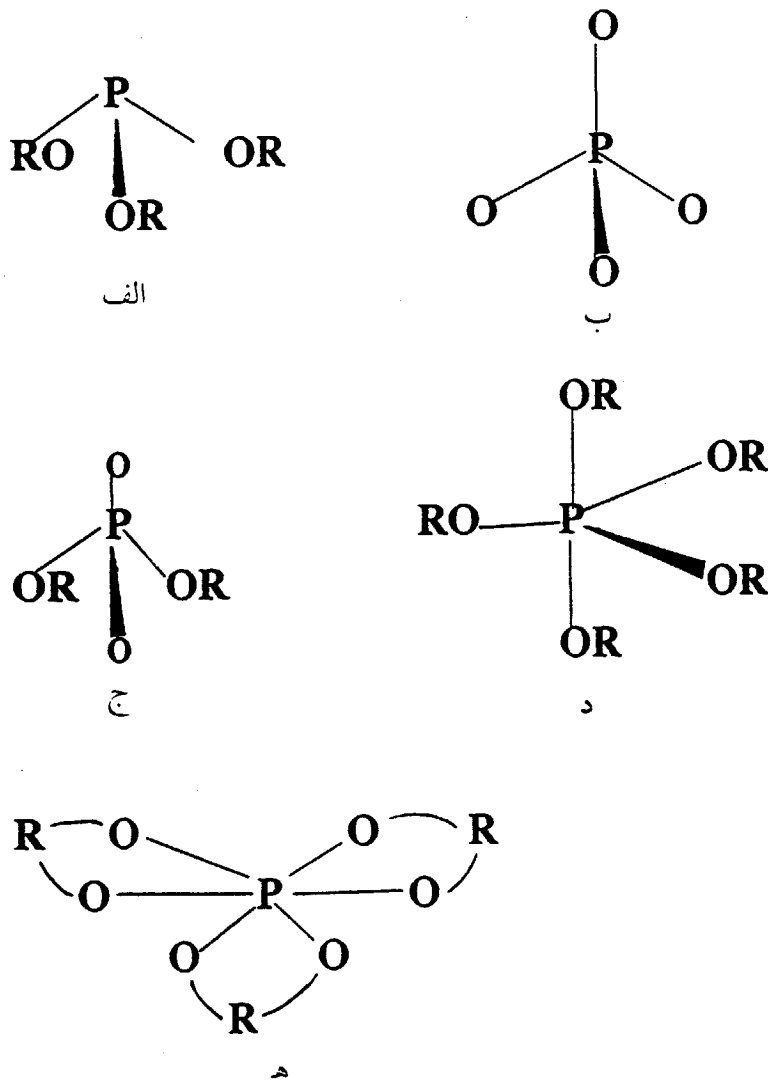
توسعه شیمی اورگانوفسفر به ویژه از زمانی توسعه بیشتری یافت که ترکیب‌های پایدار فسفر-کربن با پیوندهای چندگانه برای نخستین بار توسط گیبر^(۶)، برگ^(۷) و ماهلر^(۸) در سال ۱۹۶۱ تهیه شدند [7].

۱-۱۲ اکسوانیونهای فسفر (فسفات‌ها)

ترکیب‌های اکسوفسفر را می‌توان به عنوان ترکیب‌هایی تعریف کرد که دارای پیوندهای P-O هستند. آنها ممکن است دارای شش اتم اکسیژن متصل به اتم فسفر مرکزی باشند. مشتق‌های هرمی به وسیله استرهای فسفیت (۱-۱ الف)، ترکیب‌های چهاروجهی به وسیله

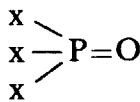
-
- 1- Thenard
 - 2- Michaelis
 - 3- Arbusov
 - 4- Schrader
 - 5- Saunders
 - 6- Gier
 - 7- Burg
 - 8- Mahler

نمکهای اورتوفسفات (۱-۱ ب) و استرهای اورتوفسفات (۱-۱ ج)، ترکیبهای دو هرمی مثلثی با پنتاکسی فسفرانها (۱-۱ د) و ترکیبهای هشت وجهی به وسیله همگرا اکسو فسفریدها (همگزا فسفاتهای نوع (۱-۱ ه) نشان داده می شوند. (شکل ۱-۱)

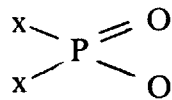


شکل ۱-۱ ساختارهای متفاوت اکسوآنیونهای فسفر

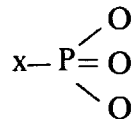
فسفاتهایی که تنها پیوندهای P-O داشته باشند، فسفاتهای نرمال نامیده می شوند. اما اگر تعدادی از اکسیژن‌ها توسط اتم‌ها یا گروه‌های دیگر جایگزین شوند، فسفاتهای استخلافی نامیده می شوند. (شکل ۲-۱). وقتی $x=H$ ترکیب تحت عنوان فسفیتها (۱-۲-الف) یا هیپوفسفیتها (۱-۲-ب) طبقه‌بندی می شوند، آن دسته از فسفاتهای استخلافی که دارای یک پیوند ساده $P=O$ (۱-۲-ج) باشند، به طور معمول تحت عنوان ترکیبهای فسفریل طبقه‌بندی می شوند [7].



ج



ب



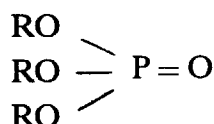
الف

شکل ۲-۱ انواع متفاوت فسفاتهای استخلافی

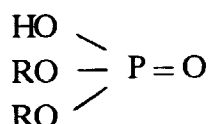
۱-۳ استرهای فسفات

استرهای فسفریک به ویژه استرهای اورتوفسفات بسیار متعددند. بسیاری از این استرها یک نقش اساسی در فرآیندهای حیاتی ایفا می‌کنند، گرچه همه آنها به طور طبیعی موجود نیستند.

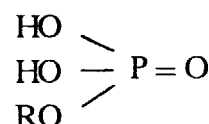
نخستین سنتزهای آزمایشگاهی استر فسفات توسط لاسایگنه در سال ۱۸۲۰ انجام شد. استرهای فسفات کاربردهای زیاد و متعددی دارند. از آن جمله می‌توان کاربردهای آنها را در پلاستیکها، کندکننده‌های سوخت، واکنشگرهایی در تهیه پلیمرهای اورگانوفسفر، استخراج کاتیونهای فلزهای سنگین و حشره‌کشها نام برد. استرهای فسفریک اسید طبق تعداد گروههای استر در ترکیب طبقه‌بندی می‌شوند [36.14].



تری‌استر



دی‌استر



مونو‌استر

تری‌استرها ترکیبهای کووالانسی هستند. مونو و دی‌استرها دارای اتمهای هیدروژن قابل

یونیزه هستند، که می‌توانند به وسیله کاتیونهای فلزی یا غیر فلزی جایگزین شوند.

۱-۳-۱ طرز تهیه استرهای فسفات [7]

الف) این استرها اصولاً می‌توانند با واکنش مستقیم اورتوفسفریک اسید با الکل، تهیه