



دانشگاه بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی کمپلکسهای کروم با مشتقات ۴- فنیل ترپیریدین

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر حمیده سراوانی

استاد مشاور:

پروفسور علیرضا رضوانی

تحقیق و نگارش:

علیرضا اویسی کهخا

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

بهمن ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنتز و شناسایی کمپلکسهای کروم با مشتقات ۴-کلروتروپیریدین قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی توسط دانشجو علیرضا اویسی کهخا 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.

علیرضا اویسی کهخا

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 اکبرزاده تربتی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر محمد انصاری فرد	

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب علیرضا اویسی کهخا 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: علیرضا اویسی کهخا

امضاء

تقدیم به:

همراہان ہمیشگی خاطر م؛

روح پدر و مادر م؛

به خاطر صداقت و سادگی و زحمات بی دریغ شان.

سپاسگزاری

پروردگارا!

تو را سپاس که بر من منت نهادی و خلعت تحصیل بر من پوشاندی و در قلب من چراغ معرفت برافروختی تا از آن به خیر و صلاح خویش الهام گیرم و از تو می خواهم در قلبم ایمان و بر راهم استواری بخشی و در تمام مراحل زندگیم یاری رسانی و لحظه ای مرا به حال خود وا مگذاری . به امید آنکه این تجربه ی گرانبها سرآغازی برای ادامه مسیر تحصیل و خدمتگذاریم باشد.

بر خود لازم می دانم که از زحمات و راهنمایی های ارزنده و بی دریغ استاد ارجمند و معلم اخلاقم سرکار خانم دکتر حمیده سراوانی به عنوان استاد راهنمای اینجانب کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم. از زحمات جناب آقای دکتر رضوانی به عنوان استاد مشاور این پایان نامه سپاس فراوان دارم. از اساتید گرانقدر سرکار خانم دکتر اکبرزاده و جناب آقای دکتر حیدری که داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر و امتنان را دارم. از حضور استاد گرامی دکتر انصاری فرد به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاعیه تشکر می نمایم.

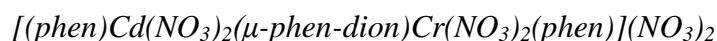
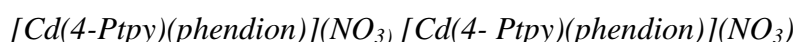
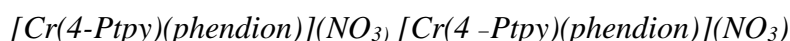
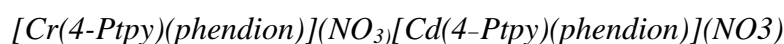
از همسر عزیز و فداکارم به خاطر زحمات و سختی هایی که در مدت تحصیل متحمل شده ، تشکر می کنم.

لازم میدانم از آقایان شیردل و ذوالفقاری مدیر سابق و فعلی آموزش و پرورش راسک به خاطر همکاری شان قدردانی کنم.

و در پایان از دوستان وفادار و گرانقدرم : وحید شیخ ویسی، علی حیدری، حسن اولیایی، حشمت بابایی، علیرضا اویسی، حسین سرحدی و علی فریفته؛ که هرگز فراموششان نخواهم کرد ، تشکر و قدردانی می کنم.

چکیده :

در این تحقیق ابتدا یک کمپلکس تک هسته ای $[Cr(4-Ptpy)(Bpy)(NO_3)](NO_3)_2$ و چهار کمپلکس جدید دو هسته-ای:



با لیگاندهای مختلفی مانند: ۴'-فنیل ۲،۲'،۶'،۶''-تریپیریدین (4-Ptpy)، فندایون (۱،۱۰- فنانترولین ۵،۶- دایون)، phen = ۱، ۱۰- فنانترولین و bpy = ۲، ۲'- بی پیریدین، تهیه شد و با استفاده از تکنیکهای مختلف طیف سنجی همانند FT-IR، UV-Vis، ¹H-NMR و آنالیز عنصری و ولتامتری چرخهای (CV) مورد شناسایی و مطالعه قرار گرفت. دادههای FT-IR نشان میدهد که لیگاندهای phen 4-Ptpy و phendion، bpy به یونهای فلزی متصل شدهاند. طیف الکترونی این کمپلکسها در حلال دی متیل فرم امید (DMF) و غلظتهای 1×10^{-3} و 1×10^{-5} مولار ثبت شد. این طیفها نوارهای جذبی میدان لیگاند ($d \rightarrow d$) را در محدوده مرئی و نوارهای جذبی درون لیگاندی ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$) را در محدوده فرابنفش نشان میدهد. دادههای الکتروشیمی این کمپلکسها در حلال DMF و در حضور TBAH به عنوان الکترولیت حامل توسط دستگاه ولتامتری چرخهای جمع آوری شد. ولتاموگرام این ترکیبات نشان دهنده موجهای متعلق به اکسایش و کاهش یون-های فلزی و لیگاند میباشد. نتایج بدست آمده از آنالیز عنصری نیز با نتایج تئوری در توافق میباشد. در نتیجه شواهد و داده های طیفی ساختارهای پیشنهادی را تایید می کند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۱-۲- مروری بر شیمی فلزات استفاده شده
۳	۱-۲-۱- کروم
۵	۱-۲-۱-۱- ترکیبات مهم کروم
۶	۱-۲-۱-۲- ساختار الکترونی و طیف‌های جذبی
۹	۱-۲-۱-۲-۱- کادمیم
۹	۱-۲-۱-۲-۱- خواص و ویژگیهای کادمیم (II)
۱۰	۱-۲-۱-۲-۲- ساختار الکترونی کمپلکس های کادمیم (II)
۱۱	۱-۲-۱-۲-۳- ترکیباتی از فلز کادمیم
۱۱	۱-۳-۱- شیمی لیگاندهای استفاده شده
۱۱	۱-۳-۱- لیگاندهای نیتروژن دار آروماتیک
۱۲	۱-۳-۱-۲- ساختار و واکنش های لیگاند ۱، ۱۰- فنانتروлін- ۵، ۶- دایون
۱۴	۱-۳-۱-۳- مولکول ۲، ۲'، ۶'، ۶''- ترپیریدین
۱۶	۱-۳-۱-۳- خواص
۱۹	۱-۳-۱-۳- مشتقات :
۲۵	۱-۳-۱-۳-۱- انواعی از ترکیبات فلزی کوئوردینه شده با مولکول ۲، ۲'، ۶'، ۶''- ترپیریدین

۲۸	۴-۱-۴-۱- روش ها و دستگاه های استفاده شده
۲۸	۴-۱-۱- طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)
۲۹	۴-۱-۱- بررسی طیف زیر قرمز (IR)
۲۹	۴-۱-۲- معرفی روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT- IR)
۲۹	۴-۱-۳- تئوری
۳۰	۴-۱-۴- تجزیه کیفی
۳۱	۴-۱-۲- اسپکتروسکوپی UV-Vis
۳۱	۴-۱-۲- طیف بینی مرئی فرابنفش
۳۱	۴-۱-۲- روش های آزمایشگاهی
۳۲	۴-۱-۳- بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)
۳۳	۴-۱-۳- ولتامتری چرخه ای
۳۳	۴-۱-۳- اساس روش ولتامتری چرخه ای
۳۴	۴-۱-۳- کاربرد ولتامتری چرخه ای در شیمی معدنی
۳۶	۵-۱ اهداف تحقیق
۳۷	فصل دوم: بخش تجربی
۳۸	۱-۲- مقدمه
۳۸	۲-۲- مواد شیمیایی و حلال های استفاده شده در این تحقیق
۳۹	۳-۲- سنتز کمپلکس ها
۳۹	۳-۲-۱- سنتز لیگاند 4' فنیل-۲،۲': ۲،۶''- ترپیریدین (Tpy)

۴۰	۲-۳-۲ سنتزلیگانده ۱، ۱۰- فنانتروولین- ۵، ۶- دایون
۴۱	۲-۳-۳ سنتز کمپلکس (۱)
۴۱	۲-۳-۴ سنتز کمپلکس (۲)
۴۲	۲-۳-۵ سنتز کمپلکس (۴)
۴۳	۲-۳-۶ سنتز کمپلکس (۳)
۴۴	۲-۳-۷ سنتز کمپلکس (۵)
۴۵	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۶	۳-۱ مقدمه
۴۶	۳-۲- بررسی نتایج طیف بینی مادون قرمز کمپلکس های تهیه شده
۴۶	۳-۲-۱- بررسی طیف بینی مادون (FT-IR) کمپلکس (۱)
۴۷	۳-۲-۲- بررسی طیف بینی مادون (FT-IR) کمپلکس (۲)
۴۷	۳-۲-۳- بررسی طیف بینی مادون قرمز (FT-IR) کمپلکس (۳)
۴۸	۳-۲-۴- بررسی طیف FT-IR کمپلکس (۴)
۴۸	۳-۳- بررسی طیف های الکترونی کمپلکس های تهیه شده
۴۸	۳-۳-۱- طیف الکترونی کمپلکس (۱)
۴۹	۳-۳-۲- طیف الکترونی کمپلکس (۲)
۵۰	۳-۳-۳- طیف الکترونی کمپلکس (۳)
۵۰	۳-۳-۴- طیف الکترونی کمپلکس (۴)
۵۱	۳-۴- بررسی نتایج ولتامتری چرخه ای
۵۱	۳-۴-۱- بررسی ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس (۱)

۵۲	۳-۴-۲- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (۲)
۵۳	۳-۴-۳ بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (۳)
۵۳	۳-۴-۴- بررسی نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس‌های تهیه شده
۵۴	۳-۵- بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس‌های سنتز شده
۵۵	۳-۶- نتیجه گیری
۵۶	۳-۷-پیشنهاد‌هایی برای آینده
۵۷	منابع و ماخذ
۶۴	پیوست‌ها

فهرست جداول

صفحه

جدول

۵۴

جدول ۱-۳: مقایسه نتایج تئوری و تجربی آنالیز عنصری

فهرست شکل ها

صفحه	شکل
۷	شکل ۱-۱. بخشی از نمودار اورگل برای یون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$
۷	شکل ۱-۲. طیف جذبی الکترونی یون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ در ناحیه مرئی
۸	شکل ۱-۳. نمودار اورگل برای کاتیون d^3
۹	شکل ۱-۴. طیف جذبی الکترونی یون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d ³) در ناحیه مرئی
۱۱	شکل ۱-۵. ساختار لیگاند های ۲',۲ - بی پیریدین، ۱، ۱- فنانترولین
۱۴	شکل ۱-۶. دو ساختار بلوری ۱، ۱- فنانترولین - ۵، ۶- دایون
۱۵	شکل ۱-۷. انواعی از استخلافات مختلف بر روی مولکول ترپیریدین در موقعیت ۴'
۱۵	شکل ۱-۸. انواعی از ترکیبات فلزی مختلف کوئوردینه شده به مولکول ترپیریدین
۱۶	شکل ۱-۹. طرحی از ساختارهای شیمیایی حاوی مولکول ترپیریدین
۱۷	شکل ۱-۱۰. کمپلکس هایی از فلز پلاتین با فعالیت لومینسانس
۱۸	شکل ۱-۱۱. نمونه هایی از نحوه کوئوردینه شدن لیگاند ترپیریدین
۲۱	شکل ۱-۱۲. نشان Tpy لیگاند شده با حلقه ی اتم ها
۲۱	شکل ۱-۱۳. سنتز کرومک
۲۲	شکل ۱-۱۴. موقعیت اتم های نیتروژن برای کوئوردینه شدن با یون فلزی هشت وجهی
۲۴	شکل ۱-۱۵. آرایش لیگاند ۲، ۲':۶''، ۲- ترپیریدین جانشین شده در موقعیت ۴'
۲۵	شکل ۱-۱۶. فلز روتنیوم کوئوردینه شده با دو لیگاند سه دندانه
۲۶	شکل ۱-۱۷. ایزومرهای ترکیب روتنیم
۲۶	شکل ۱-۱۸. کمپلکس های آهن (II) - ترپیریدین - نفتالن

- شکل ۱-۱۹ طرح های ۳ و ۴ حلقه ای آهن و لیگاند ترپیریدین ۲۶
- شکل ۱-۲۰ سنتز برخی کمپلکس های طلا دارای ویژگی لومینسانس ۲۷
- شکل ۱-۲۱ مولکول های پلی پیریدین به عنوان پیشرو در مولکول های مسطح مربع ۲۷
- شکل ۱-۲۲ ترکیبات پیریدین با پلاتین ۲۷
- شکل ۱-۲۳ علامت تحریک پتانسیل- زمان در آزمایش ولتامتری چرخه ای ۳۴

فهرست علائم

نشانه	علامت
2,2'-Bipyridine	bpy
Cyclic voltammetry	CV
Ultraviolet-Visible	UV-Vis
Fourier transform infrared	FT-IR
Atomic Absorption Spectroscopy	AAS
4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine 4-pty	4-PTpy

فصل اول

مقدمه

در شیمی و خصوصاً شیمی معدنی، بیشتر تحقیقات و پژوهش‌ها بر پایه فلزات به ویژه فلزات واسطه است. بنابراین لازم است به برخی از خصوصیات این فلزات اشاره شود. عناصر واسطه دسته‌ای از عناصر هستند که در حالت اتمی یا در یکی از حالت‌های اکسایش معمول خود اوربیتال های d یا f به طور کامل پر نشده دارند، موقعیت این عناصر در جدول تناوبی از دوره چهارم به بعد و بین گروه دوم و سوم اصلی قرار دارند. این عناصر که اکثریت جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند، خود به دو دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

۱- عناصر واسطه اصلی (فلزات واسطه دسته d)

۲- لاتانیدها و اکتینیدها (فلزات واسطه دسته f)

این عناصر به صورت گسترده مطالعه شده‌اند و دارای خصوصیتی هستند که آن‌ها را از عناصر اصلی متمایز می‌کند، که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

۱- کلیه عناصر واسطه فلزند.

۲- این عناصر همگی عملاً فلزهای سفت، محکم، دیر ذوب و دیرجوش هستند (به جز جیوه که فلز مایع است) و گرما و برق را به خوبی از خود عبور می‌دهند.

۳- این فلزها عموماً با یکدیگر و با سایر عناصر فلزی تشکیل آلیاژ می‌دهد.

۴- بسیاری از آن‌ها به اندازه کافی الکتروپوزیتیو هستند که در اسیدهای معدنی حل شوند.

۵- این فلزات ظرفیت‌های مختلف نشان می‌دهند که حداقل در یکی از حالت‌های اکسایش رنگین هستند.

۶- این فلزات به علت وجود آرایش‌های کامل نشده، اکثراً ترکیبات پارامغناطیس تشکیل می‌دهند.

۷- بسیاری از ترکیبات این عناصر به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی به کار می‌روند.

۸- این عناصر تمایل زیادی برای تشکیل ترکیبات کوئوردیناسیونی دارند. این به دلیل قابل دسترس بودن

حالت‌های اکسایش متعدد، اندازه کوچک و توانایی تشکیل پیوند π علاوه بر σ با لیگاندهاست. [۱-۳]

کاتیون‌ها در کلیه ترکیبات خود به وسیله ی آنیون‌ها یا مولکول‌های خنثی احاطه شده اند. گروه‌هایی که بلاواسطه یک کاتیون را احاطه کرده اند، لیگاند نامیده می‌شوند و آن شاخه از شیمی معدنی که با مجموعه ی رفتار کاتیون و لیگاندهای اطراف آن سروکار دارد، شیمی کوئوردیناسیون نامیده می‌شود. توجه اصلی برای طبقه بندی بسیاری از مواد به عنوان ترکیبات کوئوردیناسیون این است که شیمی آن‌ها را می‌توان به سهولت با این فرض تشریح نمودیک کاتیون مرکزی M^{n+} ثابت وجود دارد که در اطراف آن لیگاندهای متنوع L

L', L" و غیره را می‌توان به شکل ترکیب هایی به تعداد مختلفی قرار داد. اکثر لیگاندها آنیون ها یا مولکول‌های خنثی هستند که می‌توان آنها را به عنوان دهنده‌ی 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 می‌توانند دهنده‌ی یک زوج الکترون برای پیوند به یک یون فلز باشند لیگاندهای چند دندانه می‌نامند. این لیگاندها را لیگاندهای کی لیت (از زبان یونانی به معنای چنگال) نیز می‌نامند زیرا به نظر می‌آید که این لیگاندها کاتیون‌های مربوطه را در بین دو یا چند اتم الکترون دهنده محکم نگه می‌دارند [۱-۳].

از آنجا که در این پایان نامه از فلزات کروم و کادمیم استفاده شده لذا مختصری در مورد این فلزات و ویژگیهای آنها بحث می‌شود و سپس مروری بر شیمی لیگاندها خواهیم داشت.

۲-۱- مروری بر شیمی فلزات استفاده شده

۱-۲-۱- کروم

کروم، به صورت ترکیب به میزان ۲ درصد در پوسته جامد زمین یافت می‌شود. مهم‌ترین کانه آن کرومیت^۱ (FeO.Cr₂O₃) است که ساختار اسپینل نرمال دارد (کروم در حفره های هشت وجهی و Fe²⁺ در حفره های چهار وجهی). آلیاژ فرو کروم از کاهش مستقیم کرومیت به وسیله آهن با کربن، به دست می‌آید که دارای مقداری کربن است و در تهیه فولادهای ضد زنگ مصرف دارد.



جهت تهیه کروم خالص، کرومیت را با سود (یا کربنات سدیم) مذاب در جریان هوا گرما می‌دهند، مواد حاصل را در آب حل و اسیدی می‌کنند. سپس با عمل تبلور، دی کرومات پتاسیم حاصل را جدا کرده با کربن (یا کلرید آمونیوم) گرم و اکسید کروم حاصل را در فرایند آلومینوترمی (ترمیت) به کروم تبدیل می‌کنند. کروم خالص، فلزی سفید مایل به آبی، سخت و شکننده است. برای کروم، بالاترین حالت اکسایش با $3d^5 4s^1$ مطابقت دارد. بالاترین حالت اکسایش کروم VI می‌باشد که در ترکیباتی نظیر CrO_4^{2-} , CrO_3 و CrO_2F_2 یافت می‌شود که اکساینده قوی هستند. حالت‌های اکسایش IV, V اهمیت زیادی ندارند و حالت‌های اکسایش پایین یعنی

1- chromite

۱،۰،۱- فقط با لیگاندهایی نظیر CO, CN, bpy, phen و غیره تشکیل کمپلکس می‌دهند. بنابر این، مهم‌ترین حالت‌های اکسایش این فلز II و III می‌باشد. کروم با اسید هیدرو کلریک، اسید پر کلریک و اسید سولفوریک رقیق به کندی اما با محلول غلیظ و گرم آن‌ها با سرعت واکنش می‌دهد. همچنین کروم در برابر خوردگی مقاوم است. از این رو، به صورت فرو کروم در تهیه فولادهای زنگ نزن، در حفاظت کاتدی آهن و در تهیه و یا پوشش بسیاری از وسایل صنعتی و لوازم خانگی (آبکاری با کروم) مصرف دارد [۱، ۴، ۵].

کروم فلزی سخت، براق، به رنگ خاکستری-نقره‌ای، مقاوم در برابر خوردگی و بسیار جلا پذیر است. کروم هرگز به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. منبع اصلی آن سنگ کرومیت می‌باشد که ترکیبی از آهن، کروم و اکسیژن است. کروم فلزی از طریق احیاء اکسید کروم توسط آلومینیم یا کربن تهیه می‌شود.

کروم شیشه‌ای شکل و به رنگ زرد سبز و با کاربرد گسترده می‌باشد. کروم برای سخت شدن فولاد و برای ساخت فرآورده‌های فولادی ضد زنگ استفاده می‌شود که این ترکیبات کاربرد های مفیدی در صنعت دارند. از این عنصر برای روکش های سطوح سخت، تزئین و جلوگیری از خوردگی و زنگ زدن استفاده می‌شود. کرومیت همچنین برای صنایع نسوز استفاده می‌شود که این شکل از کاربرد به فرم آجر های نسوز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اثرات کروم بر سلامتی انسان از طریق تنفس، خوردن، آشامیدن و تماس های پوستی می‌تواند باشد. کروم +۳ در تغذیه (احتمالاً در متابولیسم قند ها و چربی ها در پستانداران) نقش اساسی دارد و کمبود آن موجب مشکلات قلبی، اختلال در متابولیسم و دیابت می‌شود. اما اگر مقدار کروم +۳ که انسان دریافت می‌کند، از حد معمول بیشتر باشد، بر سلامت انسان اثر گذاشته و به عنوان مثال، باعث خارش پوستی می‌شود [۲-۵]. کروم در طبیعت دارای ۴ ایزوتروپ ($Cr(50)$ ، $Cr(52)$ ، $Cr(53)$ و $Cr(54)$) می‌باشد که ایزوتوپ $Cr(52)$ از همه فراوان تر است. متداول ترین حالت های اکسایش کروم +۲، +۳ و +۶ است که +۳ پایدارترین آنها بوده و حالت های +۴ و +۵ نسبتاً کمیاب می‌باشند. با توجه به پتانسیل های الکترودی، کروم فلزی نسبتاً فعال است. بنابراین به آسانی فلزات مس، قلع و نیکل را از محلول های مایی آنها آزاد می‌سازد [۶].

کمپلکس های کروم +۳، بدون توجه به قدرت میدان لیگاند باید دارای سه الکترون منفرد باشند و ممان های مغناطیسی باید خیلی نزدیک، ولی مختصری کمتر از مقدار اسپین تنها یعنی $3/88$ بور مگنتون باشد.

با توجه به نمودار تانابه- سوگانو، سه نوار مجاز از نظر اسپین برای کمپلکس های کروم $+3$ انتظار می رود:
 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2 (F)$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1 (F)$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1 (P)$ که دو انتقال ناشی از شکافتگی ترم F انتقال های
 دو الکترونی نیستند. به همین دلیل انرژی آنها خیلی زیاد نیست و در طیف های الکترونی کمپلکس های کروم
 $+3$ اکثراً این انتقالات الکترونی دیده می شوند. [۲،۴،۵]

۱-۱-۲-۱- ترکیبات مهم کروم

هر چهار هالید کروم (II) شناخته شده هستند که از بین آنها $CrCl_2$ بیشترین اهمیت را دارا می باشد و یون
 Cr^{2+} در آب محلول آبی رنگی می دهد. برای کروم (III) نیز هر چهار هالید وجود دارند که باز هم $CrCl_3$
 جالب ترین آنها است. یکی از راه های تهیه آن اثر $SOCl_2$ بر کلرید هیدراته آن است. برای کروم
 تنها اکسیدهای CrO_2 , Cr_2O_3 و CrO_3 اهمیت دارند که از بین آنها Cr_2O_3 در بسیاری از موارد به عنوان
 کاتالیزور به کار می رود و CrO_3 به عنوان اکساینده در واکنش های آلی کاربردی وسیع دارد. حلال در این
 واکنش ها معمولاً اسید استیک است.

کروم (II)

محلول Cr^{2+} از کاهش الکترولیتی محلول Cr^{3+} یا اثر اسیدهای معدنی رقیق عاری از اکسیژن بر فلز خالص آن
 بدست می آید، به راحتی به حالت اکسایش $+3$ در می آید. یون هگزا آکوا کروم (II) در مطالعات سنتیکی انتقال
 الکترون، کاربرد وسیعی دارد زیرا به کمپلکس های بی اثر کروم (III) تبدیل می شود و محلول DMF آن به
 عنوان کاهنده برای ترکیبات آلی دارای کاربرد مهمی است. [۷]

کروم (II) سه نوع کمپلکس دارد. (الف) کمپلکس های هشت وجهی پر اسپین ($S=2$) با انحراف یان- تدر شدید،
 (ب) کمپلکس های کم اسپین ($S=1$) و (ج) کمپلکس های مسطح مربعی. کمپلکس های پر اسپین پایداری
 کمی دارند و از کمپلکس های کم اسپین می توان $[Cr(CN)_6]^{4-}$ و $[Cr(phen)_3]^{2+}$ را نام برد. ساختار مسطح
 مربعی بیشتر با بازهای شیف تشکیل می گردد. علت ناپایدار بودن کمپلکس های هشت وجهی Cr^{2+} آرایش
 $(e_g)^1 (t_{2g})^3$ آن هاست [۷-۸].

کروم(III)

کروم(III) پایدارترین حالت اکسایش کروم در ترکیبات آبی است و کمپلکس‌های زیادی از کروم(III) وجود دارد که ساختار هشت وجهی دارند. ویژگی کمپلکس‌های کروم(III)، بی اثری آن‌هاست. این کمپلکس‌ها از نظر سینتیکی فقط ده برابر سریع‌تر از کمپلکس‌های کبالت(III) واکنش می‌دهند [۹-۸].

کمپلکس‌های آنیونی نظیر $[\text{Cr}(\text{X}_6)]^{3-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{SCN}$) و کمپلکس‌های کاتیونی مثل $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (و سایر آمین‌ها یا مخلوطی از لیگاندها) در محیط‌های قلیایی پروتون از دست می‌دهند و به کمپلکس پل دار اکسو تبدیل می‌شوند. کلیه کمپلکس‌های کروم(III) پارامغناطیس هستند و ممان مغناطیسی آن‌ها نزدیک به مقدار ممان اسپین تنهاست. مقدار ممان اسپین - تنها برای آن 3.88 BM است [۱۱-۱۰].

حالت‌های اکسایش بالاتر

شیمی حالت‌های اکسایش IV, V محدود است. از ترکیبات IV می‌توان به Sr_2CrO_4 و CrF_4 , Na_4CrO_4 که اولی اکسید مختلط و دومی پایدار است و واحدهای CrO_4^{4-} دارد. حالت اکسایش VI نسبت به دو حالت قبلی پایداری بیشتری دارد و از جمله ترکیبات آن می‌توان به CrO_3 , CrO_2F_2 و آنیون CrO_4^{2-} اشاره کرد [۱۳-۱۲].

۲-۱-۲-۱- ساختار الکترونی و طیف‌های جذبی

کروم(II)

در این ترکیب، کروم حالت اکسایش +۲ و آرایش الکترونی d^4 دارد. نماد جمله‌های طیفی آرایش الکترونی برای آن شامل جمله 5D ، جمله‌های سه‌تایی $I, G(2), F, D(2)$ و جمله‌های یکتایی $H, G, F(2), D, P(2)$ است. بخشی از نمودار اورگل کاتیون d^4 در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. بر اساس این نمودار و با توجه به این که میدان بلور در این یون کمپلکس ضعیف است، انتظار داریم که یک جهش الکترونی مجاز از نظر اسپین یعنی $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ وجود داشته باشد که این امر با وجود یک باند جذبی در طیف الکترونی آن مطابقت دارد. در شکل (۲-۱) طیف جذبی الکترونی یون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ نشان داده شده است. با توجه به شکل، تنها جذب این یون در حدود $\nu = 14000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 713/4 \text{ nm}$) صورت می‌گیرد. از آنجایی که این جذب در ناحیه قرمز نور مرئی صورت می‌گیرد، محلول این کاتیون به رنگ آبی مایل به سبز دیده می‌شود.