

Synthesis and Molecular Structure of $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]$

Taeb, A. - Zeneyedpour, L. - Manteghi, F. - Tadjarodi, A.

Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran

Key Words : *Cadmium Complex, Molecular Structure, 1, 10 - Phenanthroline, Methylurea, Urea*

Abstract: In this research, Complex $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]$ was synthesized and the structure was determined by single-crystal X-ray diffraction method. This complex was synthesized by using 1, 10 - Phenanthroline and each of complexes $[\text{Cd}(\text{Meurea})_6](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Cd}(\text{urea})_4(\text{NO}_3)_2]$ at 50-60°C. This complex crystallizes in triclinic crystal system, space group $P(-1)(2)$ with two molecules in the unit cell. Lattice parameters of this compound are:

$$\begin{aligned} a &= 9.6008(5)\text{\AA} & b &= 9.6044(3)\text{\AA} & c &= 13.4376(11)\text{\AA} \\ \alpha &= 99.5624(4)^\circ & \beta &= 99.5564(6)^\circ & \gamma &= 105.0862(3)^\circ \\ V &= 1152.65(13)\text{\AA}^3 & D_{\text{calc}} &= 1.7221 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

After structural determination, R and R_w constants decreased to 0.0772 and 0.0935, respectively. The Cd atom in this complex was eight-coordinated. In addition, Ir and XRD studies also carried out.

پژوهشی

تهیه و شناسایی ساختار بلوری کمپلکس



عباس طائب، لونا زنیدپور، فرانک منطقی، آزاده تجردی

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: در این پژوهش، کمپلکس $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]$ تهیه و ساختار آن به روش پراش سنجی تک بلور پرتوایکس تعیین شد. این کمپلکس از ۱، ۱۰- فنانترولین و هر یک از کمپلکسهای $[\text{Cd}(\text{Meurea})_6](\text{NO}_3)_2$ و $[\text{Cd}(\text{urea})_4](\text{NO}_3)_2$ در دمای ۵۰ تا ۶۰°C تهیه شد. بلورهای این کمپلکس در سیستم بلوری سه میل (تری‌کلینیک) با گروه فضایی $P(-1)(2)$ با دو مولکول در یاخته یک‌ه متبلور می‌شود. پارامترهای یاخته یک‌ه عبارتند از:

$$a=9/60.08(5)\text{\AA} \quad b=9/60.44(3)\text{\AA} \quad c=13/43.76(11)\text{\AA}$$

$$\alpha=99/56.24(4)^\circ \quad \beta=99/55.64(6)^\circ \quad \gamma=105/0.862(3)^\circ$$

$$V=1152/65(13)\text{\AA}^3 \quad D_{\text{calc}}=1/7221 \text{ mg/m}^3$$

پس از تعیین ساختار، ثابتهای R و R_w به ترتیب تا میزان ۰/۰۷۷۲ و ۰/۰۹۳۵ کاهش یافت. اتم کادمیم در این کمپلکس هشت هماریبی است. افزون بر این، مطالعات طیفی فروسرخ (IR) و پراش سنجی نیز انجام گرفت.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس کادمیم، ساختار مولکولی، ۱، ۱۰- فنانترولین، متیل‌اوره

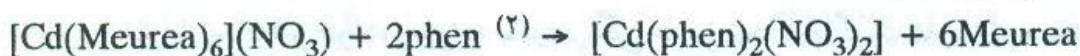
مقدمه

۱، ۱۰- فنانترولین لیگاند دو دندانه شناخته شده‌ای است که با یونهای فلزی زیادی کمپلکس تشکیل می‌دهد. بیشتر کمپلکسهای آن به عنوان شناساگر اکسایش - کاهش به کار می‌روند که معروفترین آنها کمپلکس تریس ۱، ۱۰- فنانترولین آهن (II) است.

اتمهای نیتروژن لیگاند دارای مدار هیبریدی sp^2 دهنده هستند و نیز مدار π ضد پیوندی با انرژی پایین در سیستم حلقه‌های آروماتیک شرکت می‌کنند. بنابراین، ۱، ۱۰ - فناترولین می‌تواند به عنوان دهنده و یا گیرنده الکترون عمل کند [۱-۳].

روش تهیه

با افزودن ۱، ۱۰ - فناترولین به محلول هریک از کمپلکسهای $[Cd(Meurea)_6](NO_3)_2$ [۴] و $[Cd(urea)_4](NO_3)_2$ [۵] به طور جداگانه، واکنشهای جانشینی زیر انجام شد:



روشهای تهیه این کمپلکس در قسمتهای الف تا ج شرح داده می‌شوند.

الف - استفاده از کمپلکس $[Cd(Meurea)_6](NO_3)_2$

ابتدا ۱ میلی مول (۰/۶ گرم) از کمپلکس اولیه را در ۱۰ میلی لیتر متانول حل کرده، سپس ۲ میلی مول (۰/۱۴ گرم) ۱، ۱۰ - فناترولین به آن اضافه شد. به محض حل شدن فناترولین و مخلوط شدن آن رسوب سفید رنگی ظاهر شد که با گذشت زمان به مقدار آن افزوده می‌شد. این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ تا ۶۰°C هم زده (رفلاکس) شد. سپس رسوب صاف شده با استون و متانول شسته شد و در آون ۶۰°C خشک گردید.

برای به دست آوردن بلور مناسب، از رسوب این کمپلکس، نخست مقداری از این رسوب در کمترین مقدار دی متیل سولفوکسید حل شد، سپس به آن اتانول اضافه شد. بعد از گذشت چند روز بلورهای سوزنی شکلی به دست آمد.

ب - استفاده از کمپلکس $[Cd(urea)_4](NO_3)_2$ به عنوان ماده اولیه

از ۱ میلی مول (۰/۴۷ گرم) از کمپلکس اولیه و ۲ میلی مول (۰/۴ گرم) ۱، ۱۰ -

فناترولین مشابه روش (الف)، کمپلکس جدید تهیه شد. برای به دست آوردن بلور از رسوب کمپلکس حاصل از روش ب، در ابتدا مقداری از این رسوب در کمترین مقدار آب حل شد، سپس به آن متانول اضافه شد. بعد از گذشت چند روز بلورهای سفید رنگ مناسب برای پراش سنج تک بلور به دست آمد.

ج - استفاده از نمک کادمیم نیترات و ۱، ۱۰ فئاترولین به عنوان ماده اولیه مقدار ۱/۶ میلی مول (۰/۳۲ گرم) کادمیم نیترات را در ۱۵ میلی لیتر متانول حل کرده و سپس به آن مقدار ۱/۶ میلی مول (۰/۵ گرم)، از ۱، ۱۰ - فئاترولین افزوده شد. به محض مخلوط شدن این مواد، رسوب سفید رنگی ظاهر شد که با گذشت زمان به مقدار آن اضافه می شد. این مخلوط در دمای ۵۰ تا ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت هم زده (رفلاکس) شد. سپس رسوب آن صاف شده و پس از شستشو با استون و متانول در آن ۶۰°C خشک شد.

برای به دست آوردن بلور مناسب از این کمپلکس، ابتدا مقداری از آن را در کمترین مقدار آب حل کرده و سپس به آن متانول افزوده شد. پس از گذشت چند روز بلورهای سوزنی شکلی به دست آمد که جمع آوری و برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

بررسی طیف سنجی فروسرخ

نتایج طیف سنجی فروسرخ به قرار زیرند:

IR(KBr, cm⁻¹):

۳۰۶۳(w); ۱۶۲۰(m); ۱۵۹۲(m); ۱۵۱۵(s); ۱۴۲۹(s); ۱۳۱۱(s); ۸۵۱(s); ۸۲۳(m)

تعیین ساختار

بلوری مناسب از نمونه با ابعاد ۰/۵ × ۰/۴ × ۰/۱ میلی متر انتخاب و در دستگاه پراش سنج تک بلور پرتوایکس از نوع Enraf-Nonius CAD4 تحت تابش پرتوایکس Mo-K α قرار گرفت و ساختار آن با استفاده از برنامه کامپیوتری MolEN [۶] و تابع بر (Sir)، روشهای کمترین مربعات، تعیین و تصحیح شد. داده های بلوری این کمپلکس در

جدول ۱ آورده شده‌اند. مختصات اتمها، و همچنین طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی انتخابی به ترتیب در جدولهای ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند.

بحث و برداشت

فرمول کمپلکس به صورت $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]$ است که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است. عدد هم‌آرایی کادمیم در این کمپلکس ۸ است. ۱، ۱۰ - فنانتروлін و نیترات هر دو به صورت کیلیت به کادمیم متصل شده‌اند. اتم کادمیم با چهار اتم نیتروژن از دو مولکول ۱، ۱۰ - فنانتروлін و چهار اکسیژن از دو یون نیترات احاطه شده است. بلورهای این کمپلکس در سیستم بلوری سه میل و گروه فضایی $(2) P(-1)$ با دو مولکول در یاخته‌یکه متبلور شده‌اند. پس از تعیین ساختار ثابتهای R و R_w به ترتیب تا 0.0935 و 0.0772 کاهش یافته‌اند. تصویر اورتپ (ORTEP) [۸] این کمپلکس در شکل ۲ نشان داده شده است.

طول پیوند Cd-N این کمپلکس $2.33 \text{ \AA}$ و $2.34 \text{ \AA}$ است که مشابه طول پیوند Cd-N $(2.33 \text{ \AA}$ و $2.34 \text{ \AA})$ در کمپلکس $[\text{Cd}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{PNA}$ [۹] و PNA = p-nitro aniline است. در کمپلکس جدید نیتراتها به اتم کادمیم کیلیت شده‌اند. میانگین طول پیوند Cd-O مربوط به نیتراتها $2.41 \text{ \AA}$ و $2.42 \text{ \AA}$ است. زاویه N-Cd-N مربوط به نیتروژنهای لیگاند ۱، ۱۰ - فنانتروлін (در کمپلکس جدید) به ترتیب $72/4^\circ$ و $71/2^\circ$ است، که به مقدار این زاویه $(71/7^\circ)$ در کمپلکس $[\text{Cd}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{PNA}$ بسیار نزدیک است.

جدول ۱ داده‌های بلوری کمپلکس $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]$

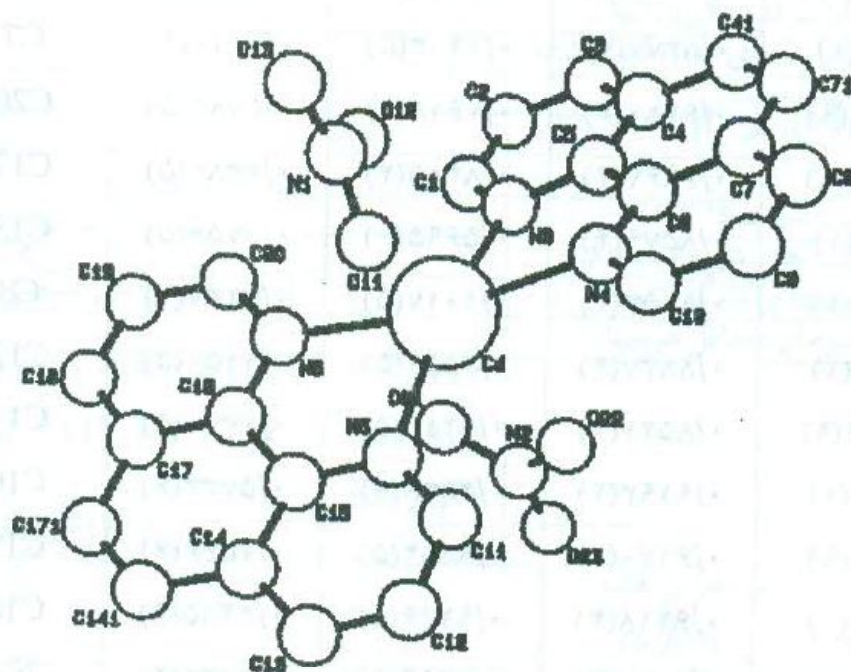
$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cd}$	فرمول شیمیایی
۵۹۶/۸۳۲	جرم مولکولی
$a=9/6008 (5) \text{ \AA}$	ثابت‌های یاخته یک‌ه
$b=9/6044 (3) \text{ \AA}$	
$c=13/4376 (11) \text{ \AA}$	
$\alpha=99/5624 (4)^\circ$	
$\beta=99/5564 (6)^\circ$	
$\gamma=105/0862 (3)^\circ$	
$V=1152/65 (13) \text{ \AA}^3$	
سه میل	سیستم بلوری
$P(-1) (2)$	گروه فضایی
۲	تعداد مولکولها در یاخته یک‌ه
۱/۷۲۲۱	چگالی محاسبه شده (mg/m^3)
$0/104 \times 0/442 \times 0/546$	ابعاد بلور (mm)
۲۹۷	دما (K)
$2/2 \leq \theta \leq 30/22 - 13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 0, -18 \leq l \leq 19$	محدوده جمع آوری داده ها
Omega Scan	شیوه پیمایش
۳/۲۰۰	نسبت تعداد بازتابهای استاندارد به تناوب اندازه گیری آنها
۷۳۵۳	تعداد بازتابهای اندازه گیری شده
۵۹۱۰	بازتابهای مستقل
۶۲۴۸	$F_o > 3\sigma F_o $
Mo-k α	پرتو
۱۰	ضریب جذب (cm^{-1})
$2/00263 \times 10^{-6}$	ضریب خاموشی (استهلاک)
[۷] جدولهای بلورشناسی (۱۹۷۴)	ضریبهای پراکندگی اتمها
۳۳۵	پارامترهای حداقل مربعها
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o = 0/0772$	
$R_w = [\sum w (F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	
$0/56652 / \sigma^2 F_o $	تابع وزن
۰/۸۰۶	قله بیشینه در آخرین نقشه
	اختلاف فوریه ($\text{e. \AA}^{-3}$)
Sir	روش تعیین ساختار
۳/۴۳	صحت تطبیق
Psi Scan	روش تصحیح جذب

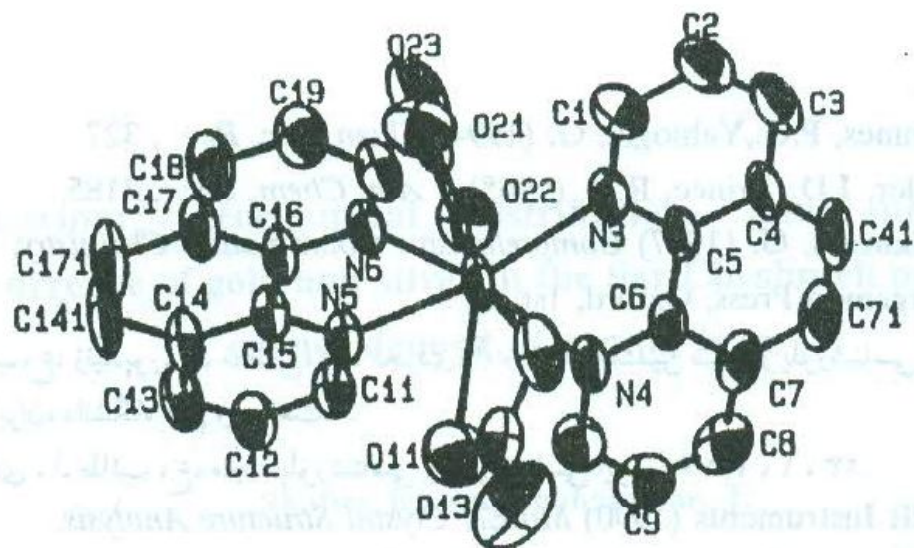
جدول ۲ مختصات اتمها

B(A2)	z	y	x	اتم
۳/۴۵۴(۵)	۰/۷۴۹۹۶(۲)	۰/۴۹۸۵۲(۳)	۰/۵۳۱۴۲(۳)	Cd
۳/۳۵(۶)	۰/۸۰۰۹ (۳)	۰/۵۰۴۱(۳)	۰/۳۲۰۹(۴)	N5
۳/۶۳(۸)	۰/۷۰۴۶(۳)	۰/۲۸۸۰(۴)	۰/۷۵۵۶(۴)	C5
۳/۳۴(۷)	۰/۷۲۳۰(۳)	۰/۷۱۴۹(۴)	۰/۳۷۵۲(۴)	C16
۳/۵۸(۸)	۰/۷۹۴۷(۳)	۰/۲۴۳۹(۴)	۰/۷۱۰۶(۴)	C6
۳/۳۵(۷)	۰/۷۷۶۵(۳)	۰/۶۲۲۶(۴)	۰/۲۸۳۶(۴)	C15
۳/۵۲(۶)	۰/۶۹۸۳(۳)	۰/۶۷۸۹(۴)	۰/۴۹۴۷(۴)	N6
۴/۸(۱)	۰/۶۶۱۲(۴)	۰/۲۲۸۰(۶)	۰/۸۵۷۵(۴)	C4
۳/۸۰(۷)	۰/۶۶۳۸(۳)	۰/۳۸۴۶(۴)	۰/۶۹۵۷(۴)	N3
۳/۷۸(۷)	۰/۸۳۶۱(۳)	۰/۳۰۳۵(۴)	۰/۶۱۵۷(۴)	N4
۶/۱(۱)	۰/۷۹۱۶(۵)	۰/۰۸۳۰(۵)	۰/۸۷۱۹(۶)	C71
۴/۱۷(۹)	۰/۸۰۱۸(۴)	۰/۶۶۰۲(۵)	۰/۱۶۰۲(۴)	C14
۶/۰(۱)	۰/۷۲۵۶(۵)	۰/۸۷۲۹(۵)	۰/۲۱۱۰(۶)	C171
۴/۸(۱)	۰/۸۳۷۷(۴)	۰/۱۴۱۳(۵)	۰/۷۷۱۰(۶)	C7
۴/۰۹(۹)	۰/۶۴۸۰(۴)	۰/۷۶۱۸(۵)	۰/۵۷۸۲(۵)	C20
۴/۲۵(۹)	۰/۶۹۶۷(۴)	۰/۸۳۸۵(۴)	۰/۳۳۸۳(۵)	C17
۴/۸(۱)	۰/۸۵۷۹(۴)	۰/۵۶۹۵(۶)	۰/۰۷۵۶(۵)	C13
۶/۰(۱)	۰/۹۲۵۳(۴)	۰/۱۰۱۷(۵)	۰/۷۲۳۷(۷)	C8
۴/۴(۱)	۰/۸۸۳۷(۴)	۰/۴۵۵۰(۵)	۰/۱۱۵۸(۵)	C12
۳/۲۹(۹)	۰/۸۵۲۱(۴)	۰/۴۲۱۳(۵)	۰/۲۳۷۷(۵)	C11
۵/۰(۱)	۰/۹۱۹۳(۴)	۰/۲۶۳۸(۶)	۰/۵۷۳۳(۶)	C10
۴/۵(۱)	۰/۶۱۷۰(۴)	۰/۸۸۵۴(۵)	۰/۴۵۶۶(۶)	C19
۴/۸(۱)	۰/۶۴۱۸(۴)	۰/۹۲۳۶(۵)	۰/۴۲۹۵(۶)	C18
۴/۳۱(۸)	۰/۵۸۴۰(۳)	۰/۲۴۵۶(۴)	۰/۲۸۳۲(۴)	N2
۴/۴۰(۸)	۰/۹۱۶۳(۳)	۰/۷۱۷۹(۴)	۰/۷۵۳۲(۴)	N1

جدول ۲ مختصات اتمها

B(A2)	z	y	x	اتم
۷/۳(۱)	۰/۸۳۱۴(۴)	۰/۶۷۰۳(۶)	۰/۷۸۰۹(۴)	O12
۹/۶(۲)	۰/۵۱۷۸(۴)	۰/۱۵۶۸(۶)	۰/۱۸۷۴(۶)	O23
۷/۳(۱)	۰/۵۷۲۶(۳)	۰/۳۷۱۰(۵)	۰/۳۵۰۸(۶)	O21
۷/۳(۱)	۰/۹۲۸۱(۳)	۰/۶۴۹۷(۶)	۰/۶۲۹۶(۵)	O11
۹/۱(۲)	۰/۹۸۲۲(۴)	۰/۸۱۲۴(۵)	۰/۸۴۴۲(۶)	O13
۶/۰(۱)	۰/۷۷۵۵(۵)	۰/۷۸۷۳(۶)	۰/۱۲۵۲(۵)	C1
۴/۹(۱)	۰/۵۷۹۶(۴)	۰/۴۲۶۰(۶)	۰/۷۳۵۸(۶)	C41
۶/۳(۱)	۰/۷۰۷۳(۵)	۰/۱۲۵۰(۶)	۰/۹۱۴۶(۵)	C141
۵/۹(۱)	۰/۵۷۳۳(۴)	۰/۲۷۶۲(۷)	۰/۸۹۸۳(۶)	C3
۵/۶(۱)	۰/۵۳۴۷(۴)	۰/۳۷۴۹(۷)	۰/۸۳۹۵(۶)	C2
۵/۷(۱)	۰/۹۶۵۷(۴)	۰/۱۵۹۴(۶)	۰/۶۲۲۵(۷)	C9

شکل ۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cd(phen)_2(NO_3)_2]$

شکل ۲ تصویر ORTEP کمپلکس $[Cd(phen)_2(NO_3)_2]$

جدول ۳ طول پیوندهای انتخابی (Å)

پیوند	طول پیوند
Cd - N ₅	۲/۳۲۷ (۴)
Cd - N ₆	۲/۳۳۳ (۴)
Cd - N ₃	۲/۳۳۱ (۴)
Cd - N ₄	۲/۳۴۰ (۴)
Cd - O ₂₂	۲/۵۸۲ (۴)
Cd - O ₁₂	۲/۵۸۸ (۴)
Cd - O ₂₁	۲/۵۷۰ (۴)
Cd - O ₁₁	۲/۵۸۱ (۴)

جدول ۴ زاویه های پیوندی انتخابی (°)

زاویه پیوندی	مقدار	زاویه پیوندی	مقدار
N ₃ -Cd-N ₄	۷۱/۴ (۱)	N ₆ -Cd-O ₁₁	۸۲/۱ (۲)
O ₁₁ -Cd-O ₁₂	۴۷/۹ (۲)	N ₃ -Cd-O ₁₁	۱۱۹/۹ (۱)
O ₂₂ -Cd-O ₂₁	۴۷/۷ (۲)	N ₃ -Cd-O ₁₂	۷۷/۱ (۱)
N ₅ -Cd-N ₆	۷۲/۴ (۱)	N ₃ -Cd-O ₂₁	۸۴/۳ (۲)
N ₅ -Cd-N ₃	۱۶۴/۷ (۱)	N ₅ -Cd-O ₂₂	۷۵/۹ (۱)
N ₅ -Cd-N ₄	۱۱۰/۲ (۱)	O ₂₂ -Cd-O ₁₂	۱۶۴/۱ (۲)

مراجع

1. Sammes, P.G., Yahioğlu, G. (1994) *Chem. Soc. Rev.* , 327.
2. Miller, J.D., Prince, R.H. (1965) *J. Am. Chem. Soc.* , 3185.
3. Wilkinson, G. (1987) *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol.3, Pergamon Press, Oxford, 1st ed.
- ۴ - طائب، ع، زیدپور، ل، منطقی، ف، تجردی، آ، ۱۳۷۸، هفتمین سمینار بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه علم و صنعت.
- ۵ - تجردی، آ، طائب، ع، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۳۷۴، ۱، ۲۳.
6. Delft Instruments (1990) *MolEN Crystal Structure Analysis*.
7. *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) Vol.4, Kynoch, Birmingham, UK.
8. Johnson, C.K. (1976) *ORTEP II, A FORTRAN thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations*.
9. Salas, J.M., Enrique, G., Romero, M.A., Takagi, K., Aoki, Mayashita, Y., Suh, IL-H. (1992) *Polyhedron*, **11**, 2903.