

Synthesis and Crystal Structure Identification of $[Cd(H_2O)(CrO_4)_3(en)_2]_n$

Manteghi, F. & Taeb, A.

Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran

Keyword : Synthesis , Crystal Structure , Ethylenediamine, Cadmium Chromate.

Abstract : A new complex of cadmium was synthesized by the reaction of cadmium nitrate, potassium dichromate, and ethylenediamine. Its crystal structure was determined by X-ray diffractometry. It is Crystallized in a monoclinic system, with $P21/n(14)$ point group and 4 molecules of the complex in the unit cell. The crystal parameters are:

$$a = 7.4615(7)\text{\AA} , b = 7.1480(2)\text{\AA} , c = 14.8485(10)\text{\AA}$$

$$\beta = 92.096, V = 791.41(10)\text{\AA}^3$$

Because of the unusual bridge ligands of ethylenediamine and chromate, the complex has an interesting structure, which is 3-dimensional and polymeric.

پژوهشی

تهیه کمپلکس پلی آکواتریس کروماتویس (اتیلن دی آمین) کادمیم (II) و تعیین ساختار بلوری آن

فرانک منطقی، عباس طائب

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: در این پژوهش، کوشش برآن بود که کمپلکسی از کادمیم دی کرومات و اتیلن دی آمین تهیه و ساختار بلوری آن تعیین شود. با استفاده از نمکهای کادمیم نیترات و پتاسیم دی کرومات و اتیلن دی آمین به عنوان لیگاند، کمپلکس جدیدی تهیه شد. ساختار بلوری این کمپلکس به روش پراش سنجی تک بلور پرتو ایکس تعیین شد. تبلور آن در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی $P2_1/n$ (14) چهار مولکول در یاخته یکه صورت گرفته است. پارامترهای یاخته یکه به قرار زیرند:

$$a = ۷۴۶۱۵(۷)\text{\AA} \quad b = ۷۱۴۸۰(۲)\text{\AA} \quad c = ۱۴۸۴۸۵(۱۰)\text{\AA}$$

$$\beta = ۹۵\text{°}۰\text{۹۶}\text{°} \quad V = ۷۹۱\text{۴}۱(۱۰)\text{\AA}^3$$

جالب است که هر یک از لیگاندهای اتیلن دی آمین برخلاف معمول که به صورت کی لیت^(۱) عمل می‌کند، در اینجا به صورت پل به دواتم کادمیم متصل شده است. همچنین سه اکسیژن از هر کرومات به سه کادمیم هم‌آراسته^(۲) شده و اکسیژن چهارم آزاد است. به این ترتیب عدد هم‌آرایی کادمیم ۶ است. بنابراین پلهایی که در این ساختار وجود دارند، به یک شبکه پلیمری سه بعدی منجر می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: تهیه، ساختار مولکولی، اتیلن دی آمین، کادمیم کرومات، کمپلکس

مقدمه

یکی از اولین گزارشها درباره دی کروماتهای فلزات واسط و کمپلکسها آنها در سال ۱۹۰۷ میلادی منتشر شد [۱]. پیش از آن شیمیدانها دریافته بودند که دی کروماتهای فلزی عموماً در محلول تشکیل می شوند. و نمی توان آنها را در فاز بلوری نگهداری کرد، و مقاله ای نیز در خصوص تجزیه دی کرومات مس، روی، و کادمیم در سال ۱۸۹۵ انتشار یافت [۲]. پس از آن در سال ۱۹۵۵ پژوهشایی در زمینه شیمی رنگدانه های روی - کروم و کادمیم - کروم به منظور حفاظت آلیاژهای منیزیم صورت گرفت [۳].

تهیه و بررسی کمپلکسها کادمیم دی کرمات، به شکل وسیع خود از سالهای دهه ۷۰ میلادی آغاز شده است. در سالهای ۱۹۷۳ و ۱۹۷۴ کمپلکسها دی کرمات چندین کاتیون بالیگاندهایی نظیر اورتونترولین، ۲ و ۲^۱-بی پیریدیل تهیه شده و آنالیز گرمایی آنها مورد بررسی قرار گرفت [۴ و ۵].

در بررسی کمپلکسها کادمیم با اتیلن دی آمین به روش طیف سنجی پرتوایکس مشاهده شده است که یونهای $[Cd(en)_3]^{2+}$ و $[Cd(en)_2]^{2+}$ در محلول آبی به ترتیب دارای شکل هندسی هشت وجهی و چهار وجهی هستند. بیشترین توجه به کمپلکسها اتیلن دی آمین بر مبنای توانایی آنها در تشکیل ترکیبات اندرون گیر^(۱) است که در جداسازی هیدروکربنها ایزومر به کار می روند [۶].

در این پژوهش کمپلکس پلی آکواتریس کروماتوبیس (اتیلن دی آمین) کادمیم (II) از تأثیر اتیلن دی آمین بر محلولی از نمکهای کادمیم نیترات و پتابسیم دی کرمات حاصل شد و تک بلور آن به وسیله پراش پرتوایکس مورد مطالعه قرار گرفت.

روش تهیه

برای سنتز این کمپلکس، محلول اشباع شده ای از مقدار ۱۵ میلی مول کادمیم نیترات و ۱۵ میلی مول پتابسیم دی کرمات تهیه شد. سپس محلول را به تدریج گرم کرده مقدار ۴۵ میلی مول اتیلن دی آمین قطره قطره به آن افزودیم. با افزایش قطرات اولیه اتیلن دی آمین، رسوب زرد رنگی حاصل شد که به مرور مقدار آن افزایش یافت، و در مراحل آخر با گرم شدن محلول تا دمای ۶۸°C تمام رسوبات حل شد و رنگ محلول به رنگ نارنجی تیره درآمد. سپس محلول را به آرامی سرد کردیم به طوری که پس از یک ساعت به دمای اتاق رسید. در این شرایط و پس از گذشت چهار شبانه روز بلورهای زرد رنگ درشتی در محلول تشکیل شد. بلورهای صاف شده را در دمای ۵۰°C خشک کردیم.

طیف فروسرخ

با استفاده از دستگاه IR از نوع پرکین - المر ۵۹۸، قرص KBr کمپلکس تهیه شده در گسترۀ Cm^{-1} ۴۰۰۰-۶۲۵ مورد تابش قرار گرفت. از مقایسه بسامد های جذبی اتیلن دی آمین آزاد با اتیلن دی آمین در کمپلکس، چنین نتیجه می شود که به علت هم آراسته شدن این لیگاند، جذب H-N به ناحیه ای با بسامد کمتر منتقل شده است. نتایج حاصل به شرح زیر است:

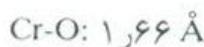
3100-3000(S) , 3000-2800(VS) , 2600(VS) , 1600(S) ,
1450(m) , 1100-1000(W) , 1100-700(S)

پراش سنجی تک بلور

بلور مناسبی از نمونه با ابعاد حدود ۱/۰ میلی متر انتخاب و در دستگاه پراش سنج تک بلور پرتوایکس از نوع Enraf-Nonius CAD-4 قرار گرفت. تحت تابش پرتوایکس Mo-K α و برنامه VAX 3100 کامپیوتری MOIEN [۷]، محاسباتی انجام شد. نوع یاخته یکه و ابعاد آن و سایر اطلاعات به دست آمده در جدول ۱، و مختصات اتمها، ضریب گرمایی، فاصله پیوندها، و زاویه های پیوندی در جدولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ مشاهده می شوند.

نتیجه

فرمول کمپلکس به صورت $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{CrO}_4)_3(\text{en})_2]$ است که ساختار آن در شکل ۱ داده شده است. عدد هم آرایی کادمیم در این کمپلکس ۶ و هر مولکول اتیلن دی آمین از دو سربه دو کادمیم و هر مولکول کرومات به سه کادمیم متصل است، به این ترتیب، سهم هر کادمیم دو نیم مولکول اتیلن دی آمین، دو اکسیژن از دو کرومات مختلف، و یک اکسیژن و یک کروم از کرومات سوم، و یک اکسیژن از آب است. در شکل ۲ تصویر سه بعدی کمپلکس رسم شده است. در یاخته یکه چهار مولکول از این ماده وجود دارند. طول پیوندها و نیز زاویه های پیوندی که در جدولهای ۳ و ۴ داده شده، به خوبی با طول پیوندها و زاویه های پیوندی در یون کرومات و اتیلن دی آمین سازگاری دارند [۸ و ۹]

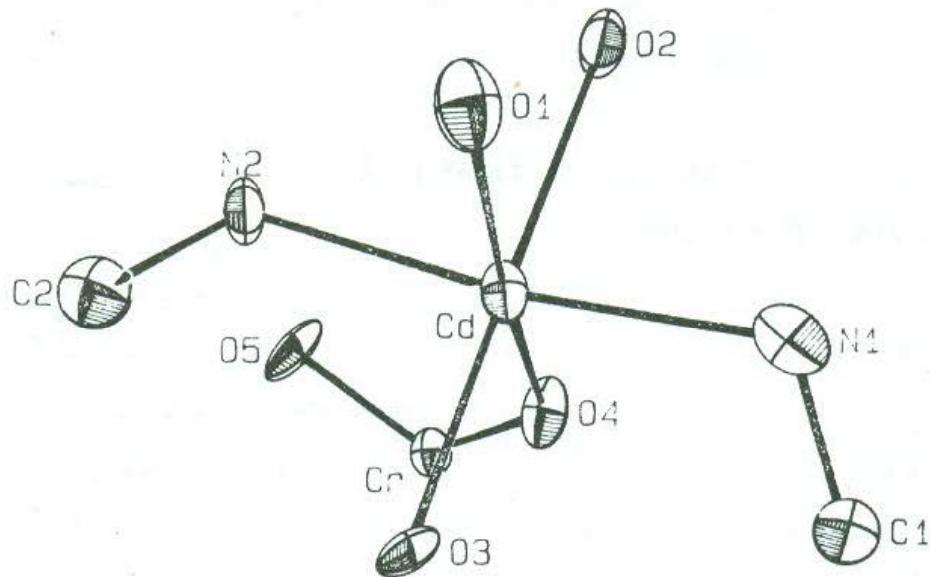


زاویه پیوندی یون کرومات که $107/7^{\circ}$ گزارش شده است، با زاویه چهار وجهی سازگار است. مقدارهای R نهایی برای ۱۵۴۹ بازتاب اندازه گیری شده به قرار زیرند:

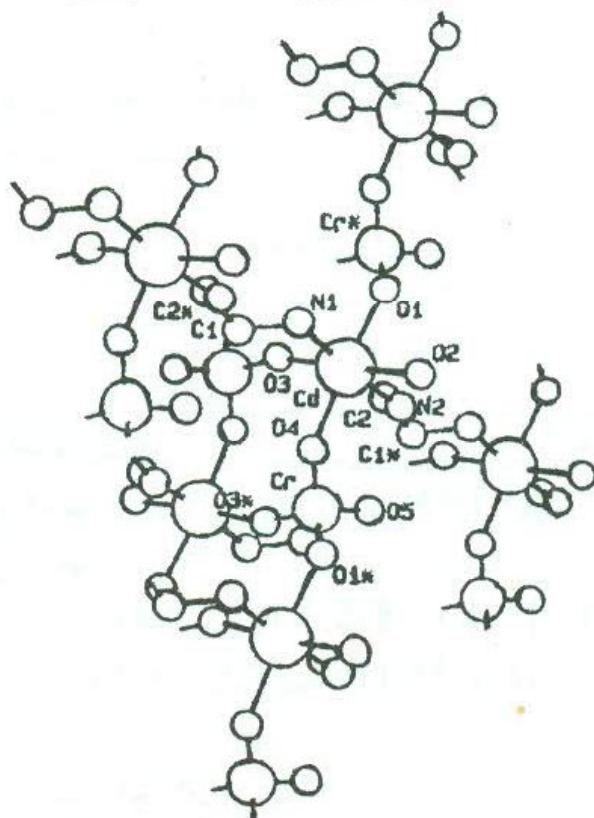
$$R_w = 0.75 \quad R = 0.62$$

جدول ۱ پارامترها و داده های تجربی کمپلکس

$[Cd(H_2O)(CrO_4)_3(en)_2]$	فرمول شیمیایی
$306/45\text{ n}$	جرم مولکولی
$a=7.4615(7)\text{\AA}, b=7.1480(2)\text{\AA}, c=14.8485(10)\text{\AA}$	ثابت‌های یاختهٔ یکه
$V=791.41\text{\AA}^3, \beta=92.096^\circ$	
تک میل	نوع یاختهٔ یکه
$P2_1/n (14)$	گروه فضایی
۴	تعداد مولکولها در یاختهٔ یکه
$2/421\text{ mg/m}^3$	چگالی محاسبه شده
$0/2\times 0/2\times 0/1\text{ mm}$	ابعاد بلور
$293+2K$	دما
محدوده جمع آوری داده ها	
$-8 < h < 0, 0 < k < 8, -17 < l < 16,$	$4.22 < 2\theta < 71.82$
ω/θ scan	شیوهٔ پیمایش
$30/200$	نسبت تعداد بازتابهای استاندارد به تناوب اندازه گیری آنها
۱۵۴۹	تعداد بازتابهای اندازه گیری شده
۱۵۱۹	بازتابهای مستقل
۹۸۲	$F_o > 3\sigma F_o $
MoK α	پرتو
$39/9\text{ cm}^{-1}$	ضریب جذب
$4/68993 \times 10^{-4}$	ضریب خاموشی (استهلاک)
International Tables (1974)	ضریبهای پراکندگی اتمها
۹۱	پارامترهای حداقل مربعها
$R_l = \sum \ F_c \ - \ F_o \ / \sum \ F_o \ = 0.062$	
$R_w = [\sum_{hkl} W (\ F_o \ - \ F_c \)^2 / \sum_{hkl} F_o^2]^{1/2} = 0.075$	
$3.30211/\sigma^2 F_o $	تابع وزن
1.435 e/A^3	قلهٔ بیشینه در آخرین نقشه اختلاف فوریه
Multan	روش تعیین ساختار



شكل ۱ تصویر ORTEP کمپلکس.



شكل ۲ تصویر بر جسته نگاری کمپلکس.

جدول ۲ پارامترهای مکانی و انحراف معیار تقریبی آنها

B(A2)	Z	Y	X	اتم
۱/۲۴(۲)	۰/۱۴۶۱۴(۸)	۰/۲۴۵۳(۲)	۰/۵۶۰(۲)	Cd
۱/۴۰(۵)	۰/۱۱۳۳(۲)	۰/۷۴۰۶(۴)	۰/۴۵۶۴(۳)	Cr
۲/۳(۳)	۰/۱۳۵(۱)	۰/۵۶۸(۲)	۰/۶۰۱(۲)	O ₄
۲/۲(۳)	۰/۳۱۰۴(۸)	۰/۲۷۴(۲)	۰/۲۸۰(۱)	O ₂
۲/۴(۳)	۰/۱۷۴۱(۹)	-۰/۰۷۵(۲)	۰/۵۲۵(۲)	O ₁
۲/۳(۳)	-۰/۰۰۷۶(۸)	۰/۲۰۲(۲)	۰/۵۵۰(۱)	O ₃
۲/۵(۳)	۰/۱۴۴(۱)	۰/۶۷۲(۲)	۰/۲۶۰(۲)	O ₅
۲/۴(۳)	۰/۱۵۵(۱)	۰/۱۹۹(۲)	۰/۸۶۲(۲)	N ₁
۱/۹(۳)	۰/۱۵۵(۱)	۰/۲۷۳(۲)	۰/۲۵۶(۲)	N ₂
۲/۶(۴)*	۰/۰۷۶(۱)	۰/۲۰۳(۲)	۰/۱۵۴(۳)	C ₂
۲/۰(۳)*	۰/۰۷۴(۱)	-۰/۰۲۷۰(۳)	۰/۹۶۱(۲)	C ₁

اتمهای ستاره دار را به صورت ابزوتروب محاسبه شده‌اند.

جدول ۳ فاصله پیوندها بر حسب انگستروم

فاصله	اتم ۲	اتم ۱	فاصله	اتم ۲	اتم ۱
۲/۲۹(۱)	N ₂	Cd	۲/۳۳(۱)	O ₄	Cd
۱/۶۶(۱)	O ₄	Cr	۲/۴۵(۱)	O ₂	Cd
۱/۶۲(۱)	O ₅	Cr	۲/۳۵(۱)	O ₁	Cd
۱/۵۱(۲)	C ₁	N ₁	۲/۳۰(۱)	O ₃	Cd
۱/۴۷(۲)	C ₂	N ₂	۲/۲۷(۲)	N ₁	Cd

اعداد درون پرانتز انحراف معیارهای تقریبی با کمترین ارقام با معنی هستند.

جدول ۴ زاویه‌های پیوندی بر حسب درجه

زاویه	اتم ۳	اتم ۲	اتم ۱	زاویه	اتم ۳	اتم ۲	اتم ۱
۸۸/۱(۵)	N ₁	Cd	O ₁	۸۹/۰(۵)	O ₂	Cd	O ₄
۸۷/۳(۵)	N ₂	Cd	O ₁	۱۷۳/۸(۵)	O ₁	Cd	O ₄
۹۲/۰(۵)	N ₁	Cd	O ₃	۹۳/۱(۵)	O ₃	Cd	O ₄
۹۴/۲(۴)	N ₂	Cd	O ₃	۹۱/۱(۵)	N ₁	Cd	O ₄
۱۷۲/۵(۵)	N ₂	Cd	N ₁	۹۲/۸(۵)	N ₂	Cd	O ₄
۱۰۷/۷(۷)	O ₅	Cr	O ₄	۸۴/۸(۵)	O ₁	Cd	O ₂
۱۳۱/۷(۷)	Cr	O ₄	Cd	۱۷۷/۳(۵)	O ₃	Cd	O ₂
۱۱۵/۱(۱)	C ₁	N ₁	Cd	۸۶/۲(۵)	N ₁	Cd	O ₂
۱۱۴/۱(۱)	C ₂	N ₂	Cd	۸۷/۵(۴)	N ₂	Cd	O ₂
				۹۳/۱(۵)	O ₃	Cd	O ₁

اعداد داخل پرانتز انحراف معیارهای تقریبی با کمترین ارقام با معنی هستند.

جدول ۵ پارامترهای جابجایی عمومی - U

U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)	U(3,3)	U(2,2)	U(1,1)	Name
.//...۲(V)	-./...۳V(F)	-./...۱(۶)	./.۲۴۶(۶)	./.۱۸۷(۵)	./.۱۵۳(۵)	Cd
-./...۱(۱)	-./...۲(۱)	-./...۰(۱)	./.۲۲(۱)	./.۱۵(۱)	./.۱۶(۱)	Cr
-./...۳(V)	-./...۱(۶)	-./...۲(۶)	./.۲۴(۸)	./.۲۵(۶)	./.۱۶(۶)	O ₄
-./...۳(V)	./.۰۰(۵)	-./...۲(۶)	./.۰۳۰(۶)	./.۴۰(V)	./.۱۴(۵)	O ₂
-./...۰(۶)	-./...۸(۶)	./.۰۰(۶)	./.۰۳۸(V)	./.۲۵(V)	./.۲۶(V)	O ₁
-./...۲(۶)	./.۱۱(۵)	-./...۲(۶)	./.۰۱۷(۶)	./.۰۵۴(۹)	./.۱۶(۶)	O ₃
./.۰۰۵(V)	./.۰۱۸(۶)	./.۰۰۳(۶)	./.۰۵۲(۸)	./.۰۳۳(V)	./.۱۳(۶)	O ₅
./.۰۰(V)	-./...۶(V)	./.۰۰۱(V)	./.۰۲۷(۸)*	./.۰۲۵(۸)	./.۰۳۸(۹)	N ₁
-./...۳(۸)	-./...۰(۶)	-./...۰(۵)	./.۰۲۷(V)	./.۰۳۳(۸)	./.۱۳(۶)	N ₂

مراجع

- 1 - Parravano, P. (1907) *Gazz. Chim. Ital.*, **3**, 252.
- 2 - Schulz, Z. (1895) *Anorg. Chem.*, **10**, 148.
- 3 - Cole, L. (1955) *J. Appl. Chem.*, **5**, 149, .
- 4 - Lorant, B. (1973) *Thermochim. Acta*, **6**, 205.
- 5 - Lorant, B. (1974) *Themochim. Acta*, **9**, 67.
- 6 - Wilkinson, G. (1987) *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. **2**, ligands, Pergamon Press, New York, 1s ed.
- 7 - Delft Instruments (1990) *MOIEN Crystal Structure Analysis* .
- 8 - Cotton, A.F. and Wilkinson, G. (1980) *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons , New York, 4th ed.
- 9 - *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol.3 D. Riedel Publishing Company, 1983.