

Synthesis and Crystal Structure Identification of $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{CrO}_4)_3(\text{en})_2]_n$

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:

$$a = 7.4615(7)\text{\AA} , \quad b = 7.1480(2)\text{\AA} , \quad c = 14.8485(10)\text{\AA} \\ \beta = 92.096, \quad V = 791.41(10)\text{\AA}^3$$

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 کروماتوبیس (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 بر آن 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 یک صورت گرفته است. پارامترهای یاخته یک به قرار زیرند:

$$a = 7,4615(7) \text{ \AA}, b = 7,1480(2) \text{ \AA}, c = 14,8485(10) \text{ \AA}$$

$$\beta = 95,096^\circ, V = 791,41(10) \text{ \AA}^3$$

جالب است که هر یک از لیگاندهای اتیلن دی آمین برخلاف معمول که به صورت کی لیت^(۱) عمل می کند، در اینجا به صورت پل به دو اتم کادمیم متصل شده است. همچنین سه اکسیژن از هر کرومات به سه کادمیم هم آراسته^(۲) شده و اکسیژن چهارم آزاد است. به این ترتیب عدد هم آرای کادمیم ۶ است. بنابراین پلهایی که در این ساختار وجود دارند، به یک شبکه پلیمری سه بعدی منجر می شوند.

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

مقدمه

یکی از اولین گزارشها درباره دی کروماتهای فلزات واسط و کمپلکسهای 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 پژوهشهایی در زمینه شیمی رنگدانه های روی - کروم و کادمیم - کروم به منظور حفاظت آلیاژهای منیزیم صورت گرفت [۳].

تهیه و بررسی کمپلکسهای کادمیم دی کرومات، به شکل وسیع خود از سالهای دهه ۷۰ میلادی آغاز شده است. در سالهای ۱۹۷۳ و ۱۹۷۴ کمپلکسهای دی کرومات چندین کاتیون با لیگاندهایی نظیر اورتوفناترولین، ۲ و ۲- بی پیریدیل تهیه شده و آنالیز گرمایی آنها مورد بررسی قرار گرفت [۴ و ۵].

در بررسی کمپلکسهای 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 کمپلکسهای اتیلن دی آمین بر مبنای توانایی آنها در تشکیل ترکیبات اندرون گیر^(۱) است که در جداسازی هیدروکربنهای ایزومر به کار می روند [۶].

در این پژوهش کمپلکس پلی آکواتریس کروماتویس (اتیلن دی آمین) کادمیم (II) از تأثیر اتیلن دی آمین بر محلولی از نمکهای کادمیم نترات و پتاسیم دی کرومات 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 نترات و ۱۵ میلی مول پتاسیم دی کرومات 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 $68^{\circ}C$ 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 $50^{\circ}C$ خشک کردیم.

طیف فرو سرخ

با استفاده از دستگاه IR از نوع پرکین - المر ۵۹۸، قرص KBr کمپلکس تهیه شده در گستره $4000-625 \text{ cm}^{-1}$ مورد تابش قرار گرفت. از مقایسه بسامدهای جذبی اتیلن دی آمین آزاد با اتیلن دی آمین در کمپلکس، چنین نتیجه می شود که به علت هم آراسته شدن این لیگاند، جذب N-H 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 ۰/۱ میلی متر انتخاب و در دستگاه پراش سنج تک بلور پرتوایکس از نوع Enraf-Nonious CAD-4 تحت تابش پرتوایکس Mo-K α قرار گرفت. روی اطلاعات به دست آمده، با استفاده از کامپیوتر VAX 3100 و برنامه کامپیوتری MOIEN [۷]، محاسباتی انجام شد. نوع یاخته یک 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 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{CrO}_4)_3(\text{en})_2]_n$ است که ساختار آن در شکل ۱ داده شده است. عدد هم آرایایی 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 یک 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]

Cr-O: ۱٫۶۶ Å

C-N: ۱٫۴۸ Å

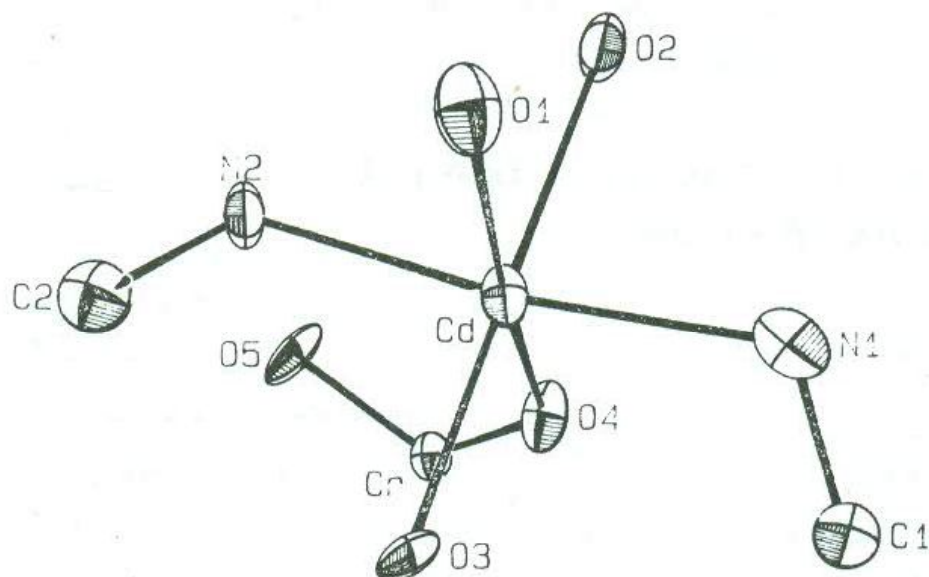
زاویه پیوندی یون کرومات که $107^\circ/7^\circ$ گزارش شده است، با زاویه چهار وجهی سازگار است. مقدارهای R نهایی برای ۱۵۴۹ بازتاب اندازه گیری شده به قرار زیرند:

$R_w = 0.075$

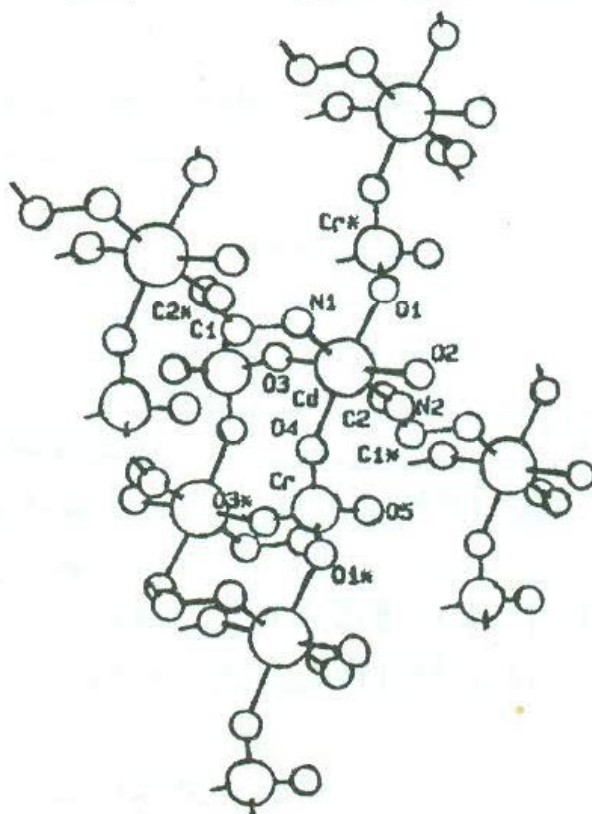
$R = 0.062$

جدول ۱ پارامترها و داده های تجربی کمپلکس

$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{CrO}_4)_3(\text{en})_2]$	فرمول شیمیایی
۳۰۶/۴۵ n	جرم مولکولی
$a=7.4615(7)\text{\AA}$, $b=7.1480(2)\text{\AA}$, $c=14.8485(10)\text{\AA}$	ثابت های یاخته یکه
$V=791.41\text{\AA}^3$, $\beta=92.096^\circ$	نوع یاخته یکه
تک میل	گروه فضایی
$P2_1/n$ (14)	تعداد مولکولها در یاخته یکه
۴	چگالی محاسبه شده
$2/421 \text{ mg/m}^3$	ابعاد بلور
$0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$	دما
۲۹۳+۲K	محدوده جمع آوری داده ها
$-8 < h < 0$, $0 < K < 8$, $-17 < l < 16$, $4.22 < 2\theta < 71.82$	شیوه پیمایش
ω/θ scan	نسبت تعداد بازتاب های استاندارد به تناوب اندازه گیری آنها
۳۰/۲۰۰	تعداد بازتاب های اندازه گیری شده
۱۵۴۹	بازتاب های مستقل
۱۵۱۹	$F_o > 3\sigma F_o $
۹۸۲	پرتو
MoK α	ضریب جذب
$39/9 \text{ cm}^{-1}$	ضریب خاموشی (استهلاک)
$4/68993 \times 10^{-7}$	ضریب های پراکندگی اتمها
International Tables (1974)	پارامترهای حداقل مربعها
۹۱	
$R_1 = \sum F_c - F_o / \sum F_o = 0.062$	تابع وزن
$R_w = [\sum_{hkl} W (F_o - F_c)^2 / \sum_{hkl} F_o^2]^{1/2} = 0.075$	قله بیشینه در آخرین نقشه اختلاف فوریه
$3.30211/\sigma^2 F_o $	روش تعیین ساختار
1.435 e/ $\text{\AA}^3$	
Multan	



شکل ۱ تصویر ORTEP کمپلکس.



شکل ۲ تصویر برجسته نگاری کمپلکس.

جدول ۲ پارامترهای مکانی و انحراف معیار تقریبی آنها

اتم	X	Y	Z	B(A2)
Cd	۰/۵۶۰۶(۲)	۰/۲۴۵۳(۲)	۰/۱۴۶۱۴(۸)	۱/۵۴(۲)
Cr	۰/۴۵۶۴(۳)	۰/۷۴۰۶(۴)	۰/۱۱۳۳(۲)	۱/۴۰(۵)
O ₄	۰/۶۰۱(۲)	۰/۵۶۸(۲)	۰/۱۳۵(۱)	۲/۳(۳)
O ₂	۰/۵۸۰(۱)	۰/۲۷۴(۲)	۰/۳۱۰۴(۸)	۳/۲(۳)
O ₁	۰/۵۲۵(۲)	-۰/۰۷۵(۲)	۰/۱۷۴۱(۹)	۲/۴(۳)
O ₃	۰/۵۵۰(۱)	۰/۳۰۵(۲)	-۰/۰۰۷۶(۸)	۲/۳(۳)
O ₅	۰/۲۶۰(۲)	۰/۶۷۲(۲)	۰/۱۴۴(۱)	۲/۵(۳)
N ₁	۰/۸۶۲(۲)	۰/۱۹۹(۲)	۰/۱۵۵(۱)	۲/۴(۳)
N ₂	۰/۲۵۶(۲)	۰/۲۷۳(۲)	۰/۱۵۵(۱)	۱/۹(۳)
C ₂	۰/۱۵۴(۳)	۰/۲۰۳(۳)	۰/۰۷۶(۱)	۲/۶(۴)*
C ₁	۰/۹۶۱(۲)	۰/۲۷۰(۳)	۰/۰۷۴(۱)	۲/۰(۳)*

اتمهای ستاره دار را به صورت ایزوتروپ محاسبه شده‌اند.

جدول ۳ فاصله پیوندها برحسب انگستروم

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

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

جدول ۴ زاویه های پیوندی برحسب درجه

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

اعداد داخل پرانتز انحراف معیارهای تقریبی با کمترین ارقام یا 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
۰/۰۰۰۲(۷)	-۰/۰۰۳۷(۴)	-۰/۰۰۰۱(۶)	۰/۰۲۴۶(۶)	۰/۰۱۸۳(۵)	۰/۰۱۵۳(۵)	Cd
-۰/۰۰۱(۱)	-۰/۰۰۲(۱)	-۰/۰۰۰(۱)	۰/۰۲۲(۱)	۰/۰۱۵(۱)	۰/۰۱۶(۱)	Cr
-۰/۰۰۳(۷)	-۰/۰۰۱(۶)	۰/۰۰۲(۶)	۰/۰۴۴(۸)	۰/۰۲۵(۶)	۰/۰۱۶(۶)	O ₄
-۰/۰۰۳(۷)	۰/۰۰۰(۵)	-۰/۰۰۲(۶)	۰/۰۳۰(۶)	۰/۰۴۰(۷)	۰/۰۱۴(۵)	O ₂
-۰/۰۰۵(۶)	-۰/۰۰۸(۶)	۰/۰۰۰(۶)	۰/۰۳۸(۷)	۰/۰۲۵(۷)	۰/۰۲۶(۷)	O ₁
-۰/۰۰۲(۶)	۰/۰۱۱(۵)	-۰/۰۰۲(۶)	۰/۰۱۷(۶)	۰/۰۵۴(۹)	۰/۰۱۶(۶)	O ₃
۰/۰۰۵(۷)	۰/۰۱۸(۶)	۰/۰۰۳(۶)	۰/۰۵۲(۸)	۰/۰۳۳(۷)	۰/۰۱۳(۶)	O ₅
۰/۰۰۰(۷)	-۰/۰۰۶(۷)	۰/۰۰۱(۷)	۰/۰۲۷(۸)	۰/۰۲۵(۸)	۰/۰۳۸(۹)	N ₁
-۰/۰۰۳(۸)	-۰/۰۰۵(۶)	-۰/۰۰۳(۷)	۰/۰۲۷(۷)	۰/۰۳۳(۸)	۰/۰۱۳(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) *Thermochim. 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.