دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پنجم، شماره‌ی ۱۹
تابستان ۱۳۹۳، صفحات ۵۴-۴۹

سنتز و بررسی خواص اکسندگی کمپلکس تری پنتوکسی هیدروکسی فسفونیوم کلرو تری اکسوکرومات $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$

خدامعلی اوجی مغانلو
اردبیل- دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل- ساختمان دانش- گروه شیمی
khodamali.oji1972@gmail.com

چکیده

واکنش ترکیب تری اکسید کروم (VI) با ماده تری پنتیل فسفات (TPP) با حضور کلریدریک اسید در حلال استونیتریل (CH_3CN) منجر به تشکیل کمپلکس تری اتوکسی هیدروکسی فسفونیوم کلروتری‌اکسوکرومات، $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$ گردید. این کمپلکس پس از سنتز به‌وسیله روش‌های اسپکتروسکوپی UV، IR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. کمپلکس سنتز شده خاصیت اکسیدکنندگی دارد و مواد آلی، به ویژه الکل‌های نوع اول و دوم را به خوبی اکسید می‌کند.

کلیدواژه: تری اکسید کروم، تری پنتیل فسفات (TPP)، خاصیت اکسیدکنندگی، کمپلکس و الکل‌های نوع اول و دوم

مقدمه

توسعه عوامل اکسیدکننده، بر پایه مشتقات اکسیدی فلزات واسطه با ظرفیت بالا، یک موضوع تحقیقی در بسیاری از آزمایشگاه‌ها می‌باشد. یک دسته از این معرف‌ها دارای فلزاتی نظیر روتنیم، اسمیم، روی، منگنز، مولیبدن، وانادیم و کروم می‌باشند که همگی توانایی اکسیداسیون کامل الکل‌ها را دارند. در این میان علاقه خاصی به توسعه ترکیبات جدید کروم (VI) برای اکسیداسیون انتخابی و مؤثر مواد آلی مخصوصا الکل‌ها، تحت شرایط ملایم وجود دارد. موضوع این کار تحقیقی در این راستا می‌باشد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های قابل‌توجهی با استفاده از عوامل اکسیدکننده‌ی جدید به دست آمده است که اکسیدکننده‌هایی نظیر ۳- کربوکسی پیریدینیوم کلروکرومات، ایزو کینولینیوم فلوئورو کرومات و تترامتیل آمونیوم فلوئورو کرومات از این دست می‌باشند [۱].

یافته‌ها و بحث

مقدار ۰/۱۲۴۵ گرم نمک تری اکسید کروم (VI)، در ۱۰ میلی‌لیتر حلال استونیتریل حل شد و پس از به هم زدن و حل شدن کامل، به محلول حاصل چند قطره کلریدریک اسید غلیظ (حدود ۱ میلی‌لیتر) اضافه شد. سپس ۷ قطره (به نسبت استوکیومتری محاسبه شده) تری پنتیل فسفات (TPP) اضافه شد. به مدت ۲ ساعت باهمزن مغناطیسی به هم‌زده شد. سپس مقداری از کمپلکس به دست آمده را بر روی شیشه ساعت ریخته و پس از چند بار شستشو با هگزان، خشک گردید. این واکنش در شمای ۱ نشان داده شده است.

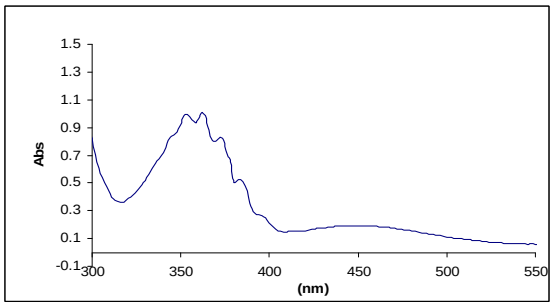
$$CrO_3 + HCl + TEP \longrightarrow [(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$$

کمپلکس سنتزشده مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت. این کمپلکس دارای نقطه ذوب بالای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در حلال‌هایی مانند کلروفرم، آب، اتانول،استون،THF و DMSO محلول بوده ولی در بنزن، تولوئن، سیکلوهگزان و دی اتیل اتر نامحلول می‌باشد [۱].

طیف IR و UV-Vis کمپلکس سنتز شده ثبت گردید. بااستفاده از شناساگرهای مرسوم فلز کروم، کربن، فسفر، فسفات، کلر در کمپلکس سنتز شده به اثبات رسید. درصد کربن، هیدروژن و اکسیژن موجود در کمپلکس به وسیله تجزیه عنصری مشخص گردید. به وسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی درصد فلز کروم موجود درکمپلکس تعیین گردید. با استفاده از روش تیتراسیون نمک اورانیل آمونیوم فسفات، مقدار و درصد فسفات موجود در کمپلکس مشخص گردید. نتایج آنالیز عنصری و در عناصر موجود در کمپلکس سنتز شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

داده‌های ارتعاشی طیف IR کمپلکس سنتز شده، در جدول ۲ آورده شده است. سیگنال‌های مربوط به آنیون و کاتیون مشاهده شدند که با ترکیبات مشابه در مراجع هم‌خوانی کامل دارد. نوارهای ظاهرشده در نواحی $۱۰۶۶cm^{-1}$ و ۹۰۴ که دارای شدت زیادی هستند، به ترتیب حرکات ارتعاشی نامتقارن و متقارن پیوند Cr = O را نشان می‌دهد.

طیف UV-Vis کمپلکس سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است [۳ و ۲].



شکل ۱: طیف UV-Vis کمپلکس $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$ (در حلال استونیتریل و $C=10^{-3}M$)

جدول ۱- نتایج آنالیز عنصری و درصد عناصر موجود در کمپلکس $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$

$[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$	کمپلکس / عناصر	
11/69	نظری	درصد Cr
11/55	تجربی	
25/16	نظری	درصد O
25/32	تجربی	
6/97	نظری	درصد P
6/82	تجربی	
40/50	نظری	درصد C
40/64	تجربی	
7/70	نظری	درصد H
7/78	تجربی	
7/97	نظری	درصد Cl
8/06	تجربی	

جدول ۲: داده‌های طیف ارتعاش کمپلکس $[(EtO)_3POH(CrO_3Cl)]$

شدت	ارتعاش	$\nu(cm^{-1})$	شدت	ارتعاش	$\nu(cm^{-1})$
$(CrO_3Cl)^-$			$(PanO)_3PO$		
			(s)	P=O	۱۰۱۵
(s)	ν_{as} Cr = O (E)	۱۰۶۶	(s)	C-O	۱۲۵۵
(s)	ν_{s} Cr = O (A_1)	۹۰۴	(m)	CH_3(asym.str)	۲۹۸۰

جدول ۳- مشخصات طیف الکترونی $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$

$\lambda_{C.T}$(LMCT) (ε,$M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{C.T}$(LMCT) (ε,$M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{C.T}$(LMCT) (ε,$M^{-1}cm^{-1}$)
$12a_1 \rightarrow 9e$	$8e \rightarrow 9e$	$1a_1 \rightarrow 9e$
۲۸۳ (۱۵۰۶)	۳۶۳ (۹۴۲)	۴۵۵ (۱۵۶)

این کمپلکس فقط دارای انتقالات بار است که تعدادی از آن‌ها کم انرژی می‌باشند و تا نواحی مرئی امتداد می‌یابد، در انتقال دوم پدیده کوپلاژ ارتعاش انتقال الکترونی دیده شد که در ترکیبات مشابه با فرمول عمومی CrO_3X^- نظیر CrO_3F^-[۱]، CrO_3Br^- و... گزارش شده است [۵ و ۴]. مشخصات طیف الکترونی کمپلکس سنتز شده در جدول ۳ نشان داده شده است و هم‌چنین مشخصات مربوط به کوپلاژ ارتعاش- انتقال الکترونی آن در جدول ۴ آورده شده است.

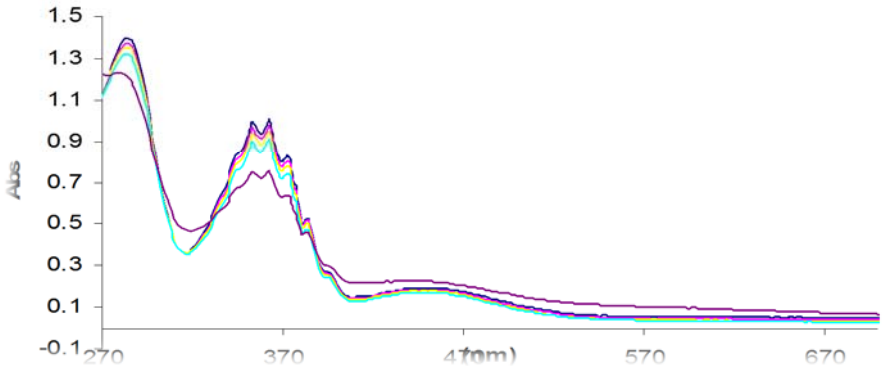
بررسی خواص اکسندگی کمپلکس $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$

برای به دست آوردن طول موجی که بیش‌ترین تغییر را در حین اکسیداسیون مواد آلی نشان بدهد، ۲- پنتانول با

کمپلکس سنتز شده، اکسیدشده و طیف الکترونی ترکیب در فواصل معین زمانی رسم شده است که در شکل ۲ نشان داده شده است. اکسایش این کمپلکس با استفاده از تعدادی الکل‌های نوع اول و نوع دوم بررسی شد. در تمام واکنش‌ها از حلال استونیتریل استفاده شد و در زمان‌های مختلف مقدار جذب کمپلکس سنتز شده[$(EtO)_3POH(CrO_3Cl)$] ، در ۳۶۳ نانومتر ثبت گردید. نتایج به دست آمده در جدول ۵ آورده شده است

جدول ۴- مشخصات مربوط به کوپلاژ ارتعاش- انتقال الکترونی در [$(PanO)_3POH(CrO_3Cl)$]

Number	λ	Assigument	(ν cm^{-1})	($\Delta\nu$ cm^{-1})	۲۸۳۲۸/۶۲ =۱.$\nu_{max\pm}$
۱	۳۶۱	⟶ 0	۲۷۷۰۰/۸۴	۳۵۸/۳۲	
۲	۳۵۷	⟶ 1	۲۸۰۱۱/۲۰	۳۱۰/۳۶	$\nu_{vib\pm 20}$ =
۳	۳۵۳	⟶ 2	۲۸۳۲۸/۶۲	۳۱۷/۴۲	
۴	۳۵۰	⟶ 3	۲۸۵۷۱/۴۲	۲۴۲/۸۰	
۵	۳۴۵	⟶ 4	۲۸۹۸۵/۵۰	۴۱۴/۰۸	$\nu_{00\pm 50}$= ۲۷۷۰۰/۸۴
۶	۳۴۱	⟶ 5	۲۹۳۲۵/۵۲	۳۴۰/۰۲	
۷	۳۳۵	⟶ 6	۲۹۸۵۰/۷۴	۵۲۵/۲۲	



شکل ۲: تغییرات طیف UV-Vis کمپلکس [$(PanO)_3POH(CrO_3Cl)$] موقع اکسیداسیون ۲- پنتانول در ۵۵۰-۳۰۰ نانو متر

جدول ۵- اکسایش مواد آلی (الکل‌ها با $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$

ردیف	ماده آلی	زمان واکنش (ثانیه)	بازده (درصد)
۱	n-پروپانول	۹	۷۵
۲	n-بوتانول	۹	۷۵
۳	n-پنتانول	۱۰	۷۵
۴	n-هگزانول	۹	۸۵
۵	۲-متیل پروپانول	۹	۸۰
۶	n-اکتانول	۱۱	۸۰
۷	n-اون دکانول	۱۰	۷۵
۸	بنزیل الکل	۱۰	۹۰
۹	۲-پروپانول	۱۰	۸۵
۱۰	۳-هپتانول	۱۰	۸۵
۱۱	۲-اکتانول	۹	۸۰
۱۲	سیکلوهگزانول	۹	۸۰
۱۳	سیکلوهپتانول	۱۱	۷۵
۱۴	سیکلودودکانول	۱۰	۷۵

نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی کمپلکس $[(PanO)_3POH(CrO_3Cl)]$ سنتز شد و با استفاده از روش‌های اسپکتروسکوپی UV و IR، آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. سپس خاصیت اکسیدکنندگی آن بر روی مواد آلی به ویژه الکل‌های نوع اول و دوم به اثبات رسید.

منابع

[1] H. H. Sisler, Inorg, Synth, 2 (1964) 208.
[2] U. Klaning and M. C. R. Symony, J. Chem. Soc, (1960) 973.
[3] R. M. Miller, D.S. Tiniti and D. A. Gase, Inorg. Chem, (1968) 87.
[4] U. Klaning and M. C. R. Symony, J. Chem. Soc, (1961) 3204.
[5] D. C. McCain, J. Phys. Chem, 79 (1975) 1102.