

وَاللَّهُ أَكْبَرُ

وَاللَّهُ أَكْبَرُ

وَاللَّهُ أَكْبَرُ



دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش معدنی)

تهیه و اسپکتروسکوپی کمپلکس‌های یون کبالت دو ظرفیتی با  
آنیون‌های مختلف و لیگاندهای پیکولین

پژوهشگر

ساره نجمی نیا

استاد راهنما

دکتر سعید امانی

دانشگاه اراک

شهریور ۱۳۹۱

بسم ... الرحمن الرحيم

عنوان پایان نامه

تهیه و اسپکتروسکوپی کمپلکس های یون کبالت دو ظرفیتی با  
آنیون های مختلف و لیگاند های پیکولین

توسط:

ساره نجمی نیا

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی

لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی ( شیمی معدنی )

از

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه ...

دکتر سعید امانی (استاد راهنما و رئیس کمیته) .....

دکتر مژگان زنده دل (مدعو داخلی) .....

دکتر جواد ذوالقرنین (مدعو خارجی) .....

تابستان ۱۳۹۱

تقدیم به او به پاس لطف عنایات بی‌پایانش

تقدیم به خطوط مبهم‌پیشانی پدر فداکارم، غزل ناب، هستی ام، استوارترین کوه بودنم، به رسم

بوسیدن دستان باوفایش

تقدیم به مادرم، این بهانه جاری برای واژه زیست، او که وجودش برایم همه نیاز است و

نیاز است و نیاز...

و تقدیم به برادر و خواهرانم، به پاس درخت سایه سار دلسوزیشان و آسمان بلند، همراهی و مهربانی

شان که محطه‌ایم با بودنشان معنی می‌گیرد.

## سپاس‌گذاری

خداوند منان را شاکریم که ما را توفیق داد که در مسیر علم و دانش گامی هر چند کوچک برداریم، تا بدین وسیله به نشانه‌های خود پی ببریم. این مسیر، میسر نمی‌شود مگر به لطف معلمینی دلسوز و فداکار که چراغ راه پر حادثه علم شوند.

از جناب آقای پروفیسور سعید امانی استاد مهربان دلسوزی که راهنمایی‌هایشان روشنگر مسیر این پایان نامه شد و همیشه با صبر و حوصله اینجانب را تحمل می‌کردند کمال تشکر و قدردانی دارم.

همچنین از تمامی اساتید گروه شیمی دانشگاه اراک سپاس‌گذاری می‌کنم و برای همه آرزوی موفقیت می‌کنم.

از خانواده عزیزم به خاطر تمامی کمک‌ها و دلگرمی‌هایشان در تمام لحظات زندگی نهایت تشکر را دارم.

در پایان از دوستان خوبم که در این مدت با حضور گرمشان همراهی ام کرده‌اند و در پیشبرد اهداف یاری‌گرم بودند

ممنونم.

## چکیده :

در این پایان نامه به شرح روش تهیه و بررسی خواص طیفی و مغناطیسی ۹ کمپلکس از کبالت دو ظرفیتی با تعدادی از مشتقات پیریدین از قبیل : ۴-پیریدین متانول، ۳-پیریدین متانول و ۲-پیریدین متانول به عنوان لیگاند می پردازیم.

همه کمپلکس ها با روش های اسپکتروسکوپی IR, UV-Vis, AAS مورد بررسی قرار گرفتند. به علاوه، آنالیز عنصری و تعیین ممان مغناطیسی برای آن ها انجام شد که ساختارهای پیشنهاد شده برای کمپلکس ها، منطبق با نتایج به دست آمده از بررسی ها می باشند.

در طیف FT-IR ارتعاشات مهم مربوطه Co-O و Co-N در ناحیه  $400-800\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. در طیف UV-Vis کمپلکس های کبالت جذب های d-d،  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  مربوط به لیگاند مشاهده می شود. همچنین ممان مغناطیسی تمامی کمپلکس ها پر اسپین بودن آن ها را اثبات می کند.

این پایان نامه در سه فصل تنظیم شده است؛ فصل اول شامل مباحث نظری در مورد عنصر کبالت و پیریدین و کمپلکس های مربوط به آن می باشد. فصل دوم شامل عملیات تجربی تهیه و سنتز ۹ کمپلکس مربوطه می باشد، همچنین روش های شناسایی آن ها به طور خلاصه بیان شده است. در فصل سوم نیز به نتایج تجزیه عنصری، جذب اتمی، طیف های الکترونی، طیف های مادون قرمز و ممان های مغناطیسی اشاره شده است.

فصل اول: مقدمه و تئوری

۲	۱-۱ بخش اول
۲	۱-۱-۱ تاریخچه و کشف عنصر کبالت
۳	۲-۱-۱ ویژگی‌های منحصر بفرد عنصر کبالت
۵	۳-۱-۱ اعداد اکسایش عنصر کبالت
۵	۱-۳-۱-۱ حالت اکسیداسیون (IV)
۶	۲-۳-۱-۱ حالت اکسیداسیون (III)
۷	۳-۳-۱-۱ حالت اکسیداسیون (II)
۸	۴-۳-۱-۱ حالت اکسیداسیون (I)
۹	۴-۱-۱ کانی‌ها و ترکیبات مهم عنصر کبالت
۱۰	۵-۱-۱ ترکیبات آلی فلزی عنصر کبالت
۱۰	۶-۱-۱ ایزوتوپ‌های عنصر کبالت

۱۱	۷-۱-۱ کاربردهای عنصر کبالت
۱۴	۸-۱-۱ نقش بیولوژیکی عنصر کبالت
۱۶	۹-۱-۱ هشدارها
۱۸	۲-۱ بخش دوم
۱۸	۱-۲-۱ هتروسیکل ها
۱۸	۲-۲-۱ طبقه بندی هتروسیکل ها
۱۸	۱-۲-۲-۱ هتروسیکل های غیر آروماتیک
۱۹	۲-۲-۲-۱ هتروسیکل های آروماتیک
۱۹	۳-۲-۱ پیریدین
۲۰	۱-۳-۲-۱ روش های سنتز پیریدین
۲۱	۲-۳-۲-۱ ترکیبات مرتبط با پیریدین
۲۱	۳-۳-۲-۱ کاربرد پیریدین و مشتقاتش در داروها
۲۲	۴-۳-۲-۱ مضرات استفاده از پیریدین
۲۴	۳-۱ بخش سوم
۲۴	۱-۳-۱ منشأ ممان های مغناطیسی
۲۵	۲-۳-۱ اهمیت مغناطیس در شیمی عناصر واسطه



۲۶	۱-۲-۳-۱ مواد پارا مغناطیس
۲۶	۲-۲-۳-۱ مواد دیا مغناطیس
۲۸	۳-۲-۳-۱ مواد فرو مغناطیس
۲۹	۴-۲-۳-۱ مواد آنتی فرو مغناطیس
۳۰	۵-۲-۳-۱ مواد فری مغناطیس
۳۰	۶-۲-۳-۱ روش‌های اندازه‌گیری قابلیت مغناطیسی

### فصل دوم: بخش تجربی

۳۲	۱-۲ مقدمه
۳۲	۱-۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
۳۲	۲-۱-۲ مواد شیمیایی استفاده شده
۳۳	۲-۲ سنتز کمپلکس‌ها
۳۳	۱-۲-۲ کمپلکس شماره (۱)
۳۴	۲-۲-۲ کمپلکس شماره (۲)
۳۴	۳-۲-۲ کمپلکس شماره (۳)
۳۵	۴-۲-۲ کمپلکس شماره (۴)
۳۵	۵-۲-۲ کمپلکس شماره (۵)

۳۶	۶-۲-۲ کمپلکس شماره (۶)
۳۶	۷-۲-۲ کمپلکس شماره (۷)
۳۶	۸-۲-۲ کمپلکس شماره (۸)
۳۶	۹-۲-۲ کمپلکس شماره (۹)
۳۷	۳-۲ شناسایی لیگاندها و کمپلکس ها
۳۷	۱-۳-۲ طیف سنجی مادون قرمز
۳۹	۱-۱-۳-۲ تهیه نمونه برای طیف مادون قرمز
۳۹	۱-۱-۳-۲ نمونه های مایع
۳۹	۲-۱-۳-۲ نمونه های جامد
۴۰	۲-۳-۲ طیف الکترونی نمونه ها
۴۱	۱-۲-۳-۲ منشأ طیف های UV-Vis کمپلکس ها
۴۴	۲-۲-۳-۲ دستگاه طیف سنج ماوراءبنفش-مرئی
۴۵	۳-۲-۳-۲ قانون جذب بیر-لامبرت
۴۶	۳-۳-۲ اندازه گیری مقدار فلز موجود در کمپلکس ها
۴۷	۱-۳-۳-۲ روش کار
۴۸	۲-۳-۳-۲ استفاده از دستگاه جذب اتمی برای تعیین درصد فلز

۵۰	۴-۳-۲ آنالیز C.H.N نمونه‌ها
	<b>فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری</b>
۵۲	۱-۳ بخش اول
۵۲	۱-۱-۳ نتایج تجزیه عنصری و جذب اتمی کمپلکس‌ها
۵۴	۲-۳ بخش دوم
۵۴	۱-۲-۳ بررسی خواص مغناطیسی کمپلکس‌های ساخته شده
۵۶	۳-۳ بخش سوم
۵۶	۱-۳-۳ طیف الکترونی کمپلکس‌ها و لیگاندها
۵۶	۱-۱-۳-۳ طیف میدان لیگاند انتقال d-d
۵۶	۲-۱-۳-۳ طیف انتقال بار LMCT
۵۶	۳-۱-۳-۳ طیف الکترونی لیگاند
۵۷	۲-۳-۳ بررسی طیف الکترونی لیگاندها
۵۷	۱-۲-۳-۳ بررسی طیف الکترونی لیگاند <sub>۱</sub> L
۵۷	۲-۲-۳-۳ بررسی طیف الکترونی لیگاند <sub>۲</sub> L
۵۷	۳-۲-۳-۳ بررسی طیف الکترونی لیگاند <sub>۳</sub> L
۵۷	۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌ها

- ۵۷ ۱-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۱)
- ۵۷ ۲-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۲)
- ۵۸ ۳-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۳)
- ۵۸ ۴-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۴)
- ۵۸ ۵-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۵)
- ۵۸ ۶-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۶)
- ۵۹ ۷-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۷)
- ۵۹ ۸-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۸)
- ۵۹ ۹-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس شماره (۹)
- ۵۹ ۴-۳ بخش چهارم
- ۵۹ ۱-۴-۳ بررسی طیف‌های IR FT-کمپلکس‌ها و لیگاندها
- ۶۰ ۱-۱-۴-۳ بررسی طیف مادون قرمز لیگاند  $L_1$
- ۶۰ ۲-۱-۴-۳ بررسی طیف مادون قرمز لیگاند  $L_2$
- ۶۱ ۳-۱-۴-۳ بررسی طیف مادون قرمز لیگاند  $L_3$
- ۶۱ ۴-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های IR FT-کمپلکس شماره (۱)
- ۶۲ ۵-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های IR FT-کمپلکس شماره (۲)

- ۶۲ ۶-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های FT-IR کمپلکس شماره (۳)
- ۶۲ ۷-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های FT-IR کمپلکس شماره (۴)
- ۶۳ ۸-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های FT-IR کمپلکس شماره (۵)
- ۶۳ ۹-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های FT-IR کمپلکس شماره (۶)
- ۶۴ ۱۰-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های FT-IR کمپلکس شماره (۷)
- ۶۴ ۱۱-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های FT-IR کمپلکس شماره (۸)
- ۶۴ ۱۲-۱-۴-۳ بررسی طیف‌های FT-IR کمپلکس شماره (۹)

۶۵ ۵-۳ بخش پنجم

۶۵ بحث و نتیجه‌گیری

۶۶ ضمیمه طیف‌ها

۱۰۱ منابع

### فهرست شکل‌ها

۱۵ شکل (۱-۱-۱) کبالامین

۲۰ شکل (۱-۲-۱) کوآنزیم نیکوتین آدنین دی نوکلئوتید (NADP)

۲۳ شکل (۲-۲-۱) آملودیپین

۲۳ شکل (۳-۲-۱) نیفدیپین

شکل (۴-۲-۱) پیریدوکسین ۲۳

شکل (۵-۲-۱) پیروکسیکام ۲۳

شکل (۶-۲-۱) پنیاسیدیل ۲۳

شکل (۷-۲-۱) نیمودیفین ۲۳

شکل (۱-۳-۱) نمایش خطوط نیروی مغناطیسی در حضور دو جسم دیا مغناطیس و پارا مغناطیس ۲۸

شکل (۲-۳-۱) تأثیر میدان مغناطیسی اعمال شده بر جهت یابی حوزه‌های الکترون یک ماده فرومغناطیس ۲۹

شکل (۳-۳-۱) تأثیر میدان مغناطیسی بر جهت یابی حوزه‌های الکترونی یک ماده آنتی فرومغناطیس و تبدیل آن به حالت پارامغناطیسی معمولی ۳۰

شکل (۱-۳-۳-۲) منحنی درجه‌بندی کالیبراسیون ۴۹

### شکل‌های فصل ضمیمه

شکل (۱) طیف UV لیگاند ۴-پیریدین متانول ( $L_1$ ) ۶۷

شکل (۲) طیف UV لیگاند ۳-پیریدین متانول ( $L_2$ ) ۶۷

شکل (۳) طیف UV لیگاند ۲-پیریدین متانول ( $L_3$ ) ۶۷

شکل (۴) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۱ ۶۸

شکل (۴-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۱ ۶۸

۶۹	شکل (۵) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۲
۶۹	شکل (۵-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۲
۷۰	شکل (۶) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۳
۷۰	شکل (۶-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۳
۷۱	شکل (۷) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۴
۷۱	شکل (۷-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۴
۷۲	شکل (۸) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۵
۷۲	شکل (۸-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۵
۷۳	شکل (۹) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۶
۷۳	شکل (۹-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۶
۷۴	شکل (۱۰) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۷
۷۴	شکل (۱۰-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۷
۷۵	شکل (۱۱) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۸
۷۵	شکل (۱۱-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۸
۷۶	شکل (۱۲) طیف UV-Vis کمپلکس شماره ۹
۷۶	شکل (۱۲-a) طیف Vis کمپلکس شماره ۹

- ۷۷ شکل (۱۳) طیف FT-IR لیگاند ۴-پیریدین متانول ( $L_1$ )
- ۷۸ شکل (۱۳-۱) طیف گسترده FT-IR لیگاند  $L_1$
- ۷۹ شکل (۱۴) طیف FT-IR لیگاند ۳-پیریدین متانول ( $L_2$ )
- ۸۰ شکل (۱۴-۱) طیف گسترده FT-IR لیگاند  $L_2$
- ۸۱ شکل (۱۵) طیف FT-IR لیگاند ۲-پیریدین متانول ( $L_3$ )
- ۸۲ شکل (۱۵-۱) طیف گسترده FT-IR لیگاند  $L_3$
- ۸۳ شکل (۱۶) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۱
- ۸۴ شکل (۱۶-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۱
- ۸۵ شکل (۱۷) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۲
- ۸۶ شکل (۱۷-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۲
- ۸۷ شکل (۱۸) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۳
- ۸۸ شکل (۱۸-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۳
- ۸۹ شکل (۱۹) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۴
- ۹۰ شکل (۱۹-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۴
- ۹۱ شکل (۲۰) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۵
- ۹۲ شکل (۲۰-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۵



- ۹۳ شکل (۲۱) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۶
- ۹۴ شکل (۲۱-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۶
- ۹۵ شکل (۲۲) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۷
- ۹۶ شکل (۲۲-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۷
- ۹۷ شکل (۲۳) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۸
- ۹۸ شکل (۲۳-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۸
- ۹۹ شکل (۲۴) طیف FT-IR کمپلکس شماره ۹
- ۱۰۰ شکل (۲۴-۱) طیف گسترده FT-IR کمپلکس شماره ۹

### فهرست جداول

- ۴ جدول (۱-۱-۱) برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی کبالت
- ۴۷ جدول (۱-۳-۳-۲) طرز ساخت محلول استاندارد 0.5-3.5 ppm کبالت
- ۸۴ جدول (۲-۳-۳-۲) نتایج جذب محلول‌های استاندارد کبالت
- ۵۲ جدول (۱-۱-۳) درصد کبالت به دست آمده از جذب اتمی کمپلکس‌های مربوط
- ۵۳ جدول (۲-۱-۳) نتایج حاصل از تجزیه عنصری کمپلکس‌ها
- ۵۵ جدول (۱-۲-۳) مقادیر ممان مغناطیسی کمپلکس‌ها

# فصل اول

## مقدمه و تئوری

## ۱-۱- بخش اول:

## ۱-۱-۱- تاریخچه و کشف عنصر کبالت:

کبالت و ترکیبات آن در دوران باستان شناخته شدند که برای آبی کردن رنگ شیشه و سرامیک، از آن‌ها استفاده می‌شد. اولین و قدیمی‌ترین شیشه‌های کبالت آبی رنگ، مربوط به ۵۰۰۰ سال پیش، در مصر باستان بود که در آن زمان ترکیبات کبالت هنوز شناخته نشده بودند [۱-۳]. جی برانت<sup>۱</sup> شیمیدان سوئدی، این فلز را به صورت بسیار ناخالص جدا کرد، تاریخ کشف این عنصر در منابع مختلف، متفاوت است اما این کشف بین سال‌های ۱۷۳۰ تا ۱۷۳۷ اتفاق افتاده است [۴،۵]. او موفق به اثبات این نکته شد که منبع رنگ آبی شیشه‌ها کبالت است، که قبل از آن بیسموت همراه کبالت را عامل رنگ آبی شیشه‌ها می‌دانستند [۶]. کلمه کبالت از واژه آلمانی کبالت<sup>۲</sup> یا کوبولد<sup>۳</sup>، به معنی روح شیطان گرفته شده که این نام را کارگران معدن به علت سمی و دردسرساز بودن (کبالت سایر عناصر معدن را آلوده و کم عیار می‌کرد) این عنصر، برای آن انتخاب کردند [۷]. این کانی ظاهری بسیار نزدیک به کانه نقره داشت اما همه‌ی تلاش‌ها برای تولید نقره از آن بی‌نتیجه ماند [۳].

در خلال قرن نوزدهم کبالت آبی رنگ (یک رنگ ترکیب شامل کبالت و آلومینیوم) و اسمالت<sup>۴</sup> (شیشه‌ای که در اثر اضافه شدن ترکیبات کبالت، دارای رنگ آبی تیره می‌باشد)، به رهبری صنعتگر پروسی<sup>۵</sup> در نروژ تولید شدند [۸]. کبالت همراه با نیکل، در شهاب‌سنگ‌ها دیده شده

---

<sup>۱</sup> - George Brandt

<sup>۲</sup> - kobalt

<sup>۳</sup> - kobold

<sup>۴</sup> - Smalt

<sup>۵</sup> - Benjamin Wegner

است. در سال ۱۸۱۹، اف. اشترومایر<sup>۱</sup> شیمیدان آلمانی کشف کبالت را از یک شهاب سنگ گزارش داد و کمی بعد اس. تنانت<sup>۲</sup> نیز، نیکل را در همان شهاب سنگ پیدا کرد [۹].

### ۱-۲-ویژگی های منحصر بفرد عنصر کبالت :

کبالت عنصر شیمیایی است که با نشان Co و عدد اتمی ۲۷، در گروه VIII B و در دوره چهارم جدول تناوبی قرار دارد. کبالت یک عنصر فرومغناطیس به رنگ سفید-نقره‌ای، دارای سختی زیاد، براق و ترد است. این عنصر در قشر زمین نسبتاً کمیاب است (حدود ۰/۰۰۲۹٪ یا ۲۹ppm) و بیشتر همراه با نیکل و آرسنیک یافت می‌شود. این عنصر از لحاظ خواص فیزیکی شبیه به آهن و نیکل می‌باشد. نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب  $1493^{\circ}\text{C}$  و  $3100^{\circ}\text{C}$  و دارای درجه حرارت کوری  $1121^{\circ}\text{C}$  می‌باشد و پتانسیل زوج برای  $\text{Co}/\text{Co}^{2+}$  برابر با  $-0.277\text{V}$  ولت است. برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۱-۱ آورده شده است.

کبالت فلز مغناطیسی سختی است که از نظر ظاهری مشابه نیکل است ولی رنگ آن تمایل به صورتی دارد. قدرت مغناطیسی کبالت به طور متوسط کمتر از  $2/3$  آهن است و لیکن وقتی با آهن و نیکل به صورت آلیاژ درآید، خواص مغناطیسی استثنائی برای آن ایجاد می‌شود. کبالت مانند آهن، می‌تواند مغناطیسی شود ولی در مقایسه با آهن، عنصری است که کمتر فعال است و فقط در اسیدهای معدنی به آهستگی حل شده و  $\text{Co}^{2+}$  در محلول را می‌دهد. مقادیر کمی از کبالت در خاک‌ها، سنگ‌ها، گیاهان و حیوانات وجود دارد [۱۰-۱۳].

کبالت فلزی، عموماً دارای مخلوطی از دو ساختار شکل بلورین hcp و fcc می‌باشد [۱۴، ۱۵].

<sup>1</sup>- F. Stromeyer

<sup>2</sup>- S. Tennant

<sup>3</sup>-Curie temperature