

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٠٧٥٢٤



دانشگاه بولو  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش معدنی

عنوان:

# سنتز، شناسایی و مطالعه الکتروشیمیایی پورفیرین های آهن (III) با لیگاند های بازی نیتروژن دار

استاد راهنما:

دکتر مژگان خراسانی مطلق

استاد مشاور:

دکتر میثم نوروزی فر

تحقیق و نگارش:

آتنا نعیمی باغینی

شهریور ۸۷

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

۱۰۷۵۲۴

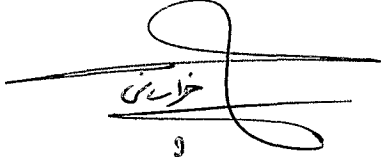
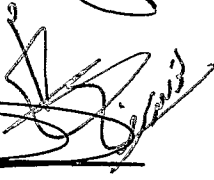


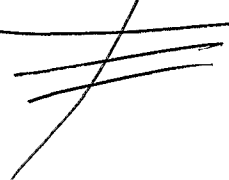
بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی نظری سنتز و مطالعه مشتقات جدید هم با لیگاندهای بازی نیتروژن دار قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی توسط دانشجو آتنا نعیمی باغینی تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر مژگان خراسانی مطلق تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

آتنا نعیمی باغینی

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۸۷/۶/۳۱ توسط هیئت داوران بررسی و درجه عالی به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما: دکتر مژگان خراسانی مطلق	 خراسانی	۸۷/۶/۳۱
استاد مشاور: دکتر میثم نوروزی فر		
داور ۱: دکتر حسن منصوری ترشیزی		
داور ۲: دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی		
نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حمید رضا شاطریان		



دانشگاه سیستان و بلوچستان

### تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب آتنا نعیمی باغینی تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: آتنا نعیمی باغینی

امضاء

تقدیم به:

با تمام اخلاص و احساسات خالصانه ام تقدیم می دارم به:

اولین و عزیزترین استادم، پدرم

و فرشته جاودان زندگیم، مادرم

که اشتیاق نگاهشان و تعالی روح بزرگ مهربانشان در سراسر زندگانییم، خاطرهم را آرام و عزمم را طولانی می کند.

## سپاسگزاری

با عرض ادب و احترام و سپاس بی پایان از پیشگاه استاد ارجمند و بزرگوارم سرکار خانم دکتر مژگان خراسانی مطلق که خالصانه، تمامی اندوخته های علمی و عملی خود را در اختیار من قرار دادند و مرا در تهیه این پایان نامه راهنمایی و همراهی کردند.

با تشکر فراوان از محضر استاد فرزانه ام جناب آقای دکتر میثم نوروزی فر که با رهنمودها و تلاش های ارزنده و بی دریغشان، مرا در تعالی راهی که در پیش داشتم یاری نمودند و انجام کارهای اجرایی بدون همکاری صمیمانه ایشان میسر نبود.

از جناب آقای دکتر حسن منصوری ترشیزی و جناب آقای دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی که زحمت داوری پایان نامه و هدایت مرا به عهده داشتند صمیمانه تشکر می کنم.

از زحمات همکاران گرامی سرکار خانم ژیلا صفاری و جناب آقای هاشم شهروس وند متشکرم.

توفیق و بهروزی تمامی این سروران را از صمیم قلب از خداوند متعال خواستارم.

در پایان از تمامی دوستان و عزیزانی که در این دوره از کمکهایشان برخوردار بوده ام کمال امتنان را دارم.

## چکیده

اثر پیرازین و ۴ و ۴'-بی پیریدین، به عنوان لیگاند محوری، در تشکیل و کثوردینه شدن به هم مورد مطالعه قرار گرفته شده است. مقداری از مشتقات جدید و پایدار هم،  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  (۳) و  $[(\text{OEPFe})_2\text{bipy}](\text{ClO}_4)_2$  (۴) و  $[\text{OEPFe}(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4$  (۵) که OEP، اکتا اتیل پورفیرین و Pz، پیرازین و bipy، ۴ و ۴'-بی پیریدین می باشد) جداسازی شده است. ترکیبات توسط روش های اسپکتروسکوپی مختلف IR, UV-Vis,  $^1\text{HNMR}$  و نیز آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفته شده است.

طیف  $^1\text{HNMR}$  نشان می دهد که این کمپلکس ها پارامغناطیس اند و آهن در ترکیبات (۳) و (۵)، شش کثوردینه و در ترکیب (۴)، پنج کثوردینه است. بررسی مغناطیس پذیری ترکیب (۳) به روش ایوانس در محلول کلروفرم و در دمای  $27^\circ\text{C}$  انجام شده است. ممان مغناطیسی موثر آن،  $1/73$  بور مگنتون است که این میزان با آرایش الکترونی کم اسپین ( $S=1/2$ ) برای این کمپلکس مطابقت دارد.

الکتروشیمی (۳) و (۴) بر روی الکترودهای مختلفی مانند پلاتین و کربن شیشه ای در دی کلرومتان مورد بررسی قرار گرفته شده است. بر اساس مطالعات الکتروشیمی، مکانیسم واکنش های ردوکس پیشنهاد شده است.

کلمات کلیدی: آهن (III)، پورفیرین، پیرازین، لیگاند محوری، ۴ و ۴'-بی پیریدین و الکتروشیمی سپاسگزاری

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه .....
۲	۱-۱ آهن .....
۲	۱-۱-۱ آهن موجود در طبیعت .....
۶	۲-۱-۱ ایزوتوپ های آهن .....
۷	۳-۱-۱ انرژی یونیزاسیون .....
۷	۴-۱-۱ حالت های اسپین آهن .....
۸	۵-۱-۱ حالت های اکسایش مختلف آهن .....
۸	۱-۵-۱-۱ حالت اکسایش (II) .....
۹	۲-۵-۱-۱ حالت اکسایش (I) .....
۹	۳-۵-۱-۱ حالت اکسایش (۰) .....
۹	۴-۵-۱-۱ حالت اکسایش (I) .....
۹	۵-۵-۱-۱ حالت اکسایش (II) .....
۱۰	۶-۵-۱-۱ حالت اکسایش (III) .....
۱۱	۷-۵-۱-۱ حالت اکسایش (IV) .....
۱۱	۸-۵-۱-۱ حالت اکسایش (V) .....
۱۱	۹-۵-۱-۱ حالت اکسایش (V I) .....
۱۲	۱۰-۵-۱-۱ حالت اکسایش (VIII) .....



۱۲	
۱۵	۶-۱-۱ ترکیبات آلی فلزی آهن.....
۱۸	۲-۱ شیمی زیست شناختی آهن.....
۱۸	۱-۲-۱ پروتئین های هم.....
۳۱	۱-۲-۱ هموگلوبین و میو گلوبین.....
۳۵	۲-۱-۲-۱ سیتوکرم C.....
۳۶	۳-۱-۲-۱ سیتوکرم P۴۵۰.....
۳۷	۳-۱ شکافتگی اوربیتال های d در کمپلکس های فلزی پورفیرین ها.....
۳۸	۴-۱ اصول عمومی کئوردینه شدن لیگاند های محوری به پورفیرین ها.....
۳۸	۱-۴-۱ پایداری ترمودینامیکی و سینتیکی ترکیبات کئوردینه شده محوری.....
	۲-۴-۱ هندسه ترکیبات کئوردینه شده محوری.....
۴۱	
۴۲	فصل دوم: بخش تجربی.....
۴۲	۱-۲ مواد شیمیایی و دستگاه ها.....
۴۳	۱-۱-۲ مواد شیمیایی.....
۴۴	۲-۱-۲ دستگاه ها.....
۴۴	۲-۲ تهیه کمپلکس ها.....
۴۵	۱-۲-۲ تهیه کمپلکس (۱) $OFeClO_4$ .....
	۲-۲-۲ تهیه کمپلکس (۳) $[(OEPFe^{III})_2(bipy)](ClO_4)_2$ .....

۴۶	..... [(OEPFe <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> (Pz)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (۴) تهیه کمپلکس	۳-۲-۲
۴۷	..... [(OEPFe <sup>III</sup> ) (bipy)] <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (۵) تهیه کمپلکس	۴-۲-۲
۴۸	..... فصل سوم: بحث و بررسی نتایج	
	UV- بررسی واکنش کمپلکس (۱) OEPFeClO <sub>4</sub> با پیرازین توسط اسپکتروسکوپی	۱-۳
۴۹	..... Vis	
	UV-Vis سکو پی	
	۲-۳- بررسی واکنش کمپلکس (۱) OEPFeClO <sub>4</sub> با ۴و۴ بی پیریدین توسط اسپکترو	
۵۵	..... شناسایی کمپلکس های (۱) تا (۵)	۳-۳
۵۷	..... بررسی طیف الکترونی کمپلکس های (۱) تا (۵)	۱-۳-۳
۶۷	..... بررسی طیف IR کمپلکس های (۲) تا (۵)	۲-۳-۳
۶۷	..... بررسی طیف <sup>1</sup> HNMR کمپلکس های (۳) (۴) (۵)	۳-۳-۳
۷۲	..... آنالیز عنصری کمپلکس های (۳) و (۴)	۴-۳-۳
۸۳	..... محاسبه ممان مغناطیسی موثر ترکیبات به روش ایوانس	۵-۳-۳
۸۴	..... روش ایوانس برای محاسبه مغناطیس پذیری مواد	۱-۵-۳-۳
۸۴	..... محاسبه ممان مغناطیسی موثر کمپلکس های (۲) و (۵) به روش ایوانس	۲-۵-۳-۳

۸۶	..... فصل چهارم: بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس های (۲) تا (۵).....
۸۷	..... ۱-۴ کاربرد ولتامتری چرخه ای در شیمی معدنی.....
۹۰	..... ۲-۴ سیستم حلال.....
۹۲	..... ۳-۴ الکتروولیت حامل.....
۹۴	..... ۴-۴ بررسی الکتروشیمیایی کمپلکس های (۳) و (۴).....
	..... ۱-۴-۴ رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس (۳) روی الکتروود کربن شیشه ای در حلال دی
۹۴	..... کلرومتان.....
۱۰۱	..... ۲-۴-۴ رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس (۴) روی الکتروود پلاتین در حلال دی کلرومتان
	..... ۳-۴-۴ رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس (۴) روی الکتروود کربن شیشه ای در حلال دی
۱۰۵	..... کلرومتان.....

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳	جدول ۱-۱. برخی کانی های مهم آهن دار
۴	جدول ۱-۲. غلظت آهن در زیست محیط
۵	جدول ۱-۳. بعضی خواص فیزیکی آهن
۶	جدول ۱-۴. ایزوتوپ های آهن
۷	جدول ۱-۵. انرژی یونیزاسیون آهن
۸	جدول ۱-۶. حالات اسپین الکترونی آهن
۱۳	جدول ۱-۷. حالات اکسایش و هندسه آهن در ترکیبات
۱۶	جدول ۱-۸. مثالهایی از پروتئن های آهن دار و عملکرد آنها در بدن
۱۷	جدول ۱-۹. مشخصات کامل پروتئن های آهن
۳۲	جدول ۱-۱۰. ویژگی های فیزیکی سیتوکروم ها
۶۶	جدول ۱-۳. داده های طیف الکترونی کمپلکس های (۱) تا (۵)
۶۷	جدول ۳-۲. تعداد و نوع شیوه های ارتعاشی مهم لیگاند پورفیرین
۶۷	جدول ۳-۳. شیوه های ارتعاشی مهم لیگاند پورفیرین
۸۳	جدول ۳-۴. نتایج آنالیز عنصری کمپلکس های (۲) تا (۵)
۹۱	جدول ۱-۴. محدوده پتانسیلی تعدادی از حلال ها در مطالعات الکتروشیمیایی پورفیرین
۹۳	جدول ۲-۴. محدوده پتانسیل تعدادی از الکترولیت های حامل متداول
۱۰۰	جدول ۳-۴. پتانسیل امواج کاهشی بر حسب ولت کمپلکس (۳)
۱۰۰	جدول ۴-۴. پتانسیل امواج اکسایشی بر حسب ولت کمپلکس (۳)

صفحه

عنوان جداول

۱۱۲

جدول ۴-۵. پتانسیل امواج اکسایشی بر حسب ولت کمپلکس (۴)

۱۱۲

جدول ۴-۶. پتانسیل امواج کاهش بر حسب ولت کمپلکس (۴)

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۱۵	شکل ۱-۱. فروسن
۱۹	شکل ۲-۱. پروتوپورفیرین IX و کمپلکس های آهن II در هم
۲۱	شکل ۳-۱. (۱) هموگلوبین و (۲) نحوه اتصال هم به ایمیدازول یک زنجیر پروتئین
۲۴	شکل ۴-۱. ساختار چهارم هموگلوبین که نشان دهنده جهت نسبی پلی پپتیدی و واحد هم است
۲۵	شکل ۵-۱. منحنی اکسیژن دار کردن هموگلوبین و میوگلوبین در فشار جزئی اکسیژن
۲۷	شکل ۶-۱. تغییرات حالت اسپینی که در اثر پیوند دی اکسیژن به یک پورفیرین آهن رخ می دهد
۲۸	شکل ۷-۱. ساختار الکترونی اکسی هموگلوبین
۲۹	شکل ۸-۱. الگو های ساختاری پیشنهاد شده برای پیوند اکسیژن در $\text{MbO}_2$ و $\text{HbO}_2$
۳۰	شکل ۹-۱. همپوشانی اوربیتال $3d_{xy}$ فلزی پر جدد با اوربیتال $2 P_y \pi^*$ خالی جدید
۳۴	شکل ۱۰-۱. فرمول ساختاری هم C در حالیکه نشان دهنده اتصال پروتئین از حلقه های ۱ و ۲ است
۳۴	شکل ۱۱-۱. سیتوکرم C
۳۶	شکل ۱۲-۱. مقایسه الگو های شکافتگی اوربیتال ها در تراز در چند نمونه ترکیب کمپلکس
۳۷	شکل ۱۳-۱. ساختار عمومی پورفیرین های فلزی و لیگاند هایش
۳۸	شکل ۱۴-۱. نمایش هندسه متنوع کمپلکس های فلزی آهن
۳۹	شکل ۱۵-۱. شماتیک پورفیرین ها با لیگاند های تک دندان ای نیتروژن دار

شکل ۱-۱۶. نحوه آرایش دایمر و پلیمر پورفیرین ها

۵۲ شکل ۳-۱. (a) طیف UV-Vis کمپلکس (۱)  $OEFcClO_4$  و (b) نیم ساعت بعد از افزایش ۲۰ برابر پیرازین به کمپلکس (۱)

۵۳ شکل ۳-۲. (a) طیف UV-Vis کمپلکس (۱)  $OEFcClO_4$  و (b) دو ساعت بعد از افزایش ۲۰ برابر پیرازین به کمپلکس (۱)

۵۴ شکل ۳-۳. (a) طیف UV-Vis کمپلکس (۱)  $OEFcClO_4$  و (b) نیم ساعت بعد از افزایش ۲۰ برابر پیرازین به کمپلکس (۱) و (c) دو ساعت بعد از افزایش ۲۰ برابر پیرازین به کمپلکس (۱)

۵۸ شکل ۳-۴. (a) طیف UV-Vis کمپلکس (۱)  $OEFcClO_4$  و (b) نیم ساعت بعد از افزایش ۲۰ برابر ۴-۴ پیپیدین به کمپلکس (۱)

۵۹ شکل ۳-۵. (a) طیف UV-Vis کمپلکس (۱)  $OEFcClO_4$  و (b) نیم ساعت بعد از افزایش ۴۰ برابر ۴-۴ پیپیدین به کمپلکس (۱)

۶۰ شکل ۳-۶. اوربیتال مولکولی مربوط به محدوده دو انتقال  $\pi$  به  $\pi^*$  پورفیرین

۶۱ شکل ۳-۷. الگوهای ترازهای انرژی در پورفیرین ها و انتقالات الکترونی بار و باند Q, B

۶۲ شکل ۳-۸. طیف UV-Vis کمپلکس  $OEPFeCl$  در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق

۶۳ شکل ۳-۹. طیف UV-Vis کمپلکس (۱)  $OEFcClO_4$  در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق

۶۴ شکل ۳-۱۰. طیف UV-Vis کمپلکس (۲)  $[(OEPFe^{III})_2(Pz)](ClO_4)_2$  در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق

۶۵ شکل ۳-۱۱. طیف UV-Vis کمپلکس (۳)  $[OEPFe^{III}(Pz)_2]ClO_4$  در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق

۶۹ شکل ۳-۱۲. طیف UV-Vis کمپلکس (۴)  $[(OEPFe^{III})_2(bipy)](ClO_4)_2$  در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق

- ۷۰ شکل ۳-۱۳. طیف UV-Vis کمپلکس (۵)  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4$  در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق
- ۷۱ شکل ۳-۱۴. طیف IR کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  توسط قرص KBr
- ۷۲ شکل ۳-۱۵. طیف FT-IR کمپلکس (۴)  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$  توسط قرص KBr
- ۷۴ شکل ۳-۱۶. طیف FT-IR کمپلکس (۵)  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4$  توسط قرص KBr
- ۷۵ شکل ۳-۱۷. ساختارهای پیشنهادی برای پورفیرین آهن با عدد اکسایش پنج و شش
- ۷۴ شکل ۳-۱۸. طیف  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای اتاق
- ۷۵ شکل ۳-۱۹. طیف منطقه (۰-۱۰ ppm)  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای اتاق
- ۷۵ شکل ۳-۲۰. طیف منطقه (۴-۲۰ ppm)  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای اتاق
- ۷۶ شکل ۳-۲۱. طیف  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس (۴)  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای اتاق
- ۷۸ شکل ۳-۲۲. طیف منطقه (۰-۱۰ ppm)  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای اتاق
- ۷۹ شکل ۳-۲۳. طیف منطقه (۰-۱۰ ppm)  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای اتاق
- ۸۱ شکل ۳-۲۴. طیف  $^1\text{H NMR}$  منطقه (۰-۶۰ ppm) کمپلکس (۵)  $(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای اتاق
- ۸۲ شکل ۴-۱. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) در



- ۹۵ حلال دی کلرو متان و الکتروود کربن شیشه ای در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در گستره پتانسیل ۰/۵ تا ۲/۰ ولت .
- ۹۶ شکل ۴-۲. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود کربن شیشه ای در گستره پتانسیل ۰/۶ تا ۲/۰ ولت. در سرعت‌های روبش (۱) ۵۰، (۲) ۱۰۰، (۳) ۲۰۰، (۴) ۵۰۰، (۵) ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه
- ۹۷ شکل ۴-۳. منحنی تغییرات جریان‌های کاتدی و آندی نسبت به  $v^{1/2}$  برای این (۱) موج اول (۲) موج دوم اکسایشی برای کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$
- شکل ۴-۴. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود کربن شیشه ای در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در گستره پتانسیل ۰/۲ تا ۱/۰ ولت.
- ۹۹ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس (۳)  $[\text{OEPFe}^{\text{III}}(\text{Pz})_2]\text{ClO}_4$  ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود کربن شیشه ای در گستره پتانسیل ۰/۲ تا ۰/۶۰ ولت. در سرعت‌های روبش (۱) ۵۰، (۲) ۱۰۰، (۳) ۲۰۰، (۴) ۵۰۰، (۵) ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه
- ۱۰۰ شکل ۴-۵. منحنی تغییرات جریان کاتدی نسبت به  $v^{1/2}$  برای این موج اول اکسایشی
- شکل ۴-۶. ولتاموگرام چرخه‌های کمپلکس (۴)  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود پلاتین در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در گستره پتانسیل ۰/۶۰ تا ۲/۰ ولت.
- ۱۰۲ شکل ۴-۷. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس (۴)  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود پلاتین در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در گستره پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۰ ولت
- ۱۰۳ شکل ۳-۸. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس (۴)  $[(\text{OEPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود پلاتین در گستره پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۰ ولت در سرعت‌های روبش (۱) ۵۰، (۲) ۱۰۰، (۳) ۲۰۰، (۴) ۵۰۰، (۵) ۱۰۰۰، (۶) ۲۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه.
- ۱۰۴

- شکل ۴-۹. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس  $(\text{ClO}_4)_2(\text{OEPPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})$  ( $1 \times 10^{-3}$ )  
مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود کربن شیشه ای در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر  
ثانیه در گستره پتانسیل ۰/۴ تا ۲/۰۰ ولت  
۱۰۶
- شکل ۴-۱۰. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس  $(\text{ClO}_4)_2(\text{OEPPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})$  ( $1 \times 10^{-3}$ )  
مولار) در حلال دی کلرومتان و الکتروود کربن شیشه ای در گستره پتانسیل ۰/۴ تا ۲/۰۰  
ولت. در سرعت‌های روبش (۱، ۵۰، ۲، ۱۰۰، ۳، ۲۰۰، ۴، ۵۰۰، ۵، ۱۰۰۰، ۶) میلی ولت  
بر ثانیه  
۱۰۷
- شکل ۴-۱۱. منحنی تغییرات جریانهای کاتدی و آندی نسبت به  $V^{1/2}$  برای (۱ موج اول ۲)  
موج دوم اکسایشی کمپلکس  $(\text{ClO}_4)_2(\text{OEPPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})$  ( $1 \times 10^{-3}$ )  
شکل ۴-۱۲. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس  $(\text{ClO}_4)_2(\text{OEPPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})$  ( $1 \times 10^{-3}$ )  
مولار) در حلال دی کلرومتان و الکتروود کربن شیشه ای در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر  
ثانیه در گستره پتانسیل ۰/۰۰ تا ۱/۰۰- ولت .  
۱۱۰
- شکل ۴-۱۳. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس  $(\text{ClO}_4)_2(\text{OEPPFe}^{\text{III}})_2(\text{bipy})$  ( $1 \times 10^{-3}$ )  
مولار) در حلال دی کلرو متان و الکتروود کربن شیشه ای در گستره پتانسیل ۰/۰۰ تا ۱/۰۰-  
ولت در سرعت‌های روبش (۱، ۵۰، ۲، ۱۰۰، ۳، ۲۰۰، ۴) میلی ولت بر ثانیه.  
۱۱۱
- شکل ۴-۱۴. منحنی تغییرات جریانهای کاتدی و آندی نسبت به  $V^{1/2}$  برای (۱ موج اول  
کاهشی کمپلکس (۴)  
۱۱۲

فصل اول

مقدمه

۱-۱-۱ آهن موجود در طبیعت [۳-۱]

آهن پیشینه ای بسیار کهن دارد، انسان احتمالاً از نزدیک به ۶۰۰۰ سال پیش از آهن استفاده کرده است. تولید آهن از ۱۲۰۰ سال پیش از میلاد مسیح آغاز شده است. هسته آهن، پایداری خاصی دارد و از این رو فراوانی کیهانی آن نسبتاً بالاست. آهن همچنین جزء اصلی سنگهای آسمانی است. در سفرهای فضایی به کره ماه معلوم شده که حدود ۵/۰ درصد خاک ماه، آهن فلزی است و چون ضخامت این خاک به طور متوسط ۱۰ متر است، باید حدود  $۱۰^{۱۲}$  تن آهن در سطح ماه وجود داشته باشد.

آهن فراوانترین عنصر زمین بوده و ۳۰ درصد از جرم کل و بیش از ۸۰ درصد هسته زمین از این عنصر تشکیل شده است. آهن چهارمین عنصر فراوان (بعد از اکسیژن، سیلیسیم و آلومینیم) در قشر زمین است و کمتر به صورت آزاد یافت می شود، اما ترکیبات اکسید، کربنات، سیلیکات و سولفید این عنصر در جهان بسیار رایج است. آهن به شکل اکسیدی و در کانی های سولفید مانند پیریت<sup>۱</sup> ( $FeS_2$ )، فراوانی بیشتری دارد. در واقع به تقریب می توان گفت تمام کانیهای سیلیکاتی مقدار قابل توجهی آهن دارند که ممکن است جانشین منیزیم و آلومینیم شده باشد، جدول (۱-۱) برخی کانی های آهن دار را نشان می دهد.

در زمان پیدایش زمین آهن در حالت انحلال پذیر  $Fe^{2+}$  بوده و غلظت آن در آب دریا نسبت به زمان حال بسیار بیشتر بوده است، ولی با افزایش اکسیژن در جو چند تغییر بر روی آن رخ داد: اول، بسیاری از پروتئین های آهن دار در درون سلول ها متمرکز شدند، که این باعث شد آهن در پتانسیل های ردوکس کم به کار خود ادامه داده و از شرایط اکسنده محافظت شود. دوم،  $Fe^{2+}$  در محیط بیرونی به  $Fe^{3+}$  انحلال ناپذیر اکسید می شود. تنها برخی از باکتری ها توانایی کاتالیز کردن این واکنش اکسایشی را داشتند، از جمله این باکتریها می توان گونه های کموسینتتیک<sup>۱</sup> را نام برد که در بستر دریا زندگی می کردند و از راه اکسید کردن سولفیدهای آهن می توانستند انرژی کاهش  $CO_2$  به ترکیب های آلی را به دست آورده و بنابراین بدون یک منبع غذایی آلی زندگی کنند.

جدول (۱-۱) برخی کانیهای مهم آهن دار

1.pyrite  
1.chemosynthetic