

۸۷/۱/۱۰۵۸۲۳

۸۷/۱۲/۲



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتز، شناسایی و مطالعه ساختار کمپلکس
پلیمری کادمیم و کمپلکس های تک هسته ای
آهن و کبالت با لیگاند های پلی پیریدیلی

استاد راهنما:

دکتر علیرضا رضوانی

تحقیق و نگارش:

احسان محمدی

شهریوز ۱۳۸۷

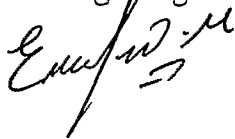
۱۰۷۹۲۸

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنتز، شناسایی و مطالعه ی ساختار کمپلکس پلیمری کادمیم و کمپلکس های تک هسته ای آهن و کبالت با لیگاند های پلی پیریدیلی. قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی توسط دانشجو احسان محمدی تحت راهنمایی دکتر علیرضا رضوانی 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)

احسان محمدی



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 علیرضا رضوانی		
استاد مشاور:		
داور ۱: دکتر علی اکبر میرزایی		
داور ۲: دکتر حمیده سراوانی		
نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حمیدرضا شاطریان		

۱۳۸۷ / ۱۹ / ۲۳



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب احسان محمدی 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: احسان محمدی

امضاء

با نام خدا

تقدیم می دارم به بهترین دوستان تمام لحظات زندگییم ، پدر و مادر مهربانم ، که علاوه بر محبت های بی دریغشان در ایجاد فضایی آرام و امن ، هم صدا با معلمین و اساتیدم مرا به تعلیم فرا خواندند. و به خواهران و برادران عزیزم.

و به تو تقدیم می کنم :

ای همسفر مهربان زندگی ام ، یار و همراه همیشگی ام ، از زحمات بی دریغت سپاسگزارم. امید که بتوانم تمام محبت هایت را پاسخ گویم.

سپاسگزاری

مراتب تشکر و امتنان خویش را از استاد ارجمند جناب آقای دکتر رضوانی ابراز می دارم که همواره دلسوزانه مزاحمت های وقت و بی وقت مرا با سعه صدر و گشاده رویی پاسخ گو بودند و همیشه امید بخش ادامه تحقیق و یاورم در حل مشکلات بوده اند و تمامی مراحل این پروژه از نظر نکته سنج ایشان گذشته، از زحمات، اندرزها و راهنمایی های ارزند شان نهایت سپاس را دارم .

همچنین از زحمات فراوان و بی دریغ دانشجوی مقطع دکترا جناب آقای قباد منصوری نهایت تشکر را دارم.

و از همه دوستان و همکاران آزمایشگاهیم که بحق دوستی را به کمال رساندند نهایت تشکر را دارم.

چکیده

در این تحقیق ابتدا کمپلکسهای Fe(III) با فرمول $[(\text{dipic})\text{Fe}(\text{phen-dion})\text{Cl}]$ و $[(\text{dipic})\text{Fe}(\text{bpy})\text{Cl}]$ ، $[(\text{dipic})\text{Fe}(\text{bpyamine})\text{Cl}]$ سنتز شد. سپس طیف های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ و UV این کمپلکسها مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

همچنین کمپلکسهای تک هسته ای کبالت (III) با فرمول $[\text{Co}(\text{phen})(\text{bpy})\text{CO}_3]\text{NO}_3$ و $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{CO}_3]\text{NO}_3$ و $[(\text{dipic})\text{Co}(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ ، $[(\text{dipic})\text{Co}(\text{phen-dion})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ و $[(\text{dipic})\text{Co}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ سنتز و شناسایی شد.

طیف الکترونی این کمپلکسها انتقالات شدید MLCT را در ناحیه مرئی نشان می دهد. همچنین انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ در این کمپلکسها در ناحیه UV واقع می شوند. $^1\text{H-NMR}$ این کمپلکسها با فرمولهای پیشنهادی سازگار است.

طیف IR این کمپلکسها ارتعاش کششی C=O برای لیگاند دایپیک و فن دایون را به خوبی نشان می دهد. رفتار الکتروشیمیایی زوج ردوکس $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ در این کمپلکسها به کمک ولتامتری چرخه ای مطالعه شد. نتایج نشان می دهد که این زوج رفتار شبه برگشت پذیر دارد.

همچنین کمپلکس پلیمری $[\text{Cd}(\text{pydcH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ با فرمول ساده ی $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cd}_1\text{N}_2\text{O}_8$ متبلور شد. سیستم بلوری این کمپلکس تری کلینیک و گروه فضایی $\text{P}\bar{1}$ می باشد. مقادیر $R_1=0.0262$ و $wR_2=0.0666$ است. ابعاد بلوری این ترکیب در زیر آمده است.

$$\begin{array}{ll} a = 6/1127(9) \text{ \AA} & \alpha = 88/137(12) \\ b = 8/5007(13) \text{ \AA} & \beta = 80/151(12) \\ c = 10/0558(14) \text{ \AA} & \gamma = 88/521(12) \end{array}$$

همچنین طیف های FT-IR و الکترونی این ترکیب مورد بحث قرار گرفت.

کلمات کلیدی: تک هسته ای، کمپلکس کادمیم(II)، دایپیک، تری کلینیک

عنوان مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ آهن
۲	۱-۱-۱ عنصر
۲	۲-۱-۱ ساختار الکترونی کمپلکس های آهن (II)
۳	۳-۱-۱ ساختار الکترونی ترکیبات آهن (III)
۴	۲-۱ کبالت
۴	۱-۲-۱ مروری بر شیمی کبالت
۴	۲-۲-۱ عنصر
۵	۳-۲-۱ کمپلکس های کبالت (II)، d^7
۶	۴-۲-۱ ساختار الکترونی ترکیبات کبالت (II)
۹	۵-۲-۱ کمپلکس های کبالت (III)، d^6
۱۰	۶-۲-۱ ساختار الکترونی کمپلکس های کبالت (III)
۱۱	۷-۲-۱ موارد استفاده از کبالت
۱۲	۸-۲-۱ اعداد اکسایش کبالت
۱۲	۹-۲-۱ شیمی کوئوردیناسیون کبالت (III)
۱۲	۱-۹-۲-۱ استریو شیمی
۱۲	۲-۹-۲-۱ کوئوردیناسیون با لیگاند های پیریدین...
۱۳	۳-۱ کادمیم
۱۴	۴-۱ شیمی کوئوردیناسیون لیگاند پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید
۱۵	۵-۱ شیمی فن دایون
۱۶	۶-۱ ولتامتری چرخه ای
۱۶	۱-۶-۱ اساس روش

۱۹	فصل دوم: بخش تجربی
۲۰	۱-۲ دستگاه ها و مواد شیمیایی
۲۰	۱-۱-۲ دستگاه ها
۲۰	۲-۱-۲ حلال ها و مواد شیمیایی
۲۰	۲-۲ سنتز
۲۰	۱-۲-۲ سنتز لیگاند فن دایون
۲۱	۲-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic) Fe (H_2O)_3]$
۲۲	۳-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic)(H_2O)Fe(\mu - OH)_2 Fe(H_2O)(dipic)]$
۲۳	۴-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (H_2O)_2]$
۲۴	۵-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (phen-dione)]$
۲۵	۶-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (bpy)]$
۲۶	۷-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (bpyamine)]$
۲۷	۸-۲-۲ سنتز کمپلکس $[Co(phen)(bpy)CO_3]NO_3$
۲۹	۹-۲-۲ سنتز کمپلکس $[Co(bpy)_2CO_3]NO_3$
۳۰	۱۰-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic) Co (phen-dione)(H_2O)]NO_3$
۳۲	۱۱-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic) Co (phen)(H_2O)]NO_3$
۳۳	۱۲-۲-۲ سنتز کمپلکس $[(dipic) Co (bpy)(H_2O)]$
۳۴	۱۳-۲-۲ سنتز کمپلکس پلیمری $[Cd(pydcH)(NO_3)(H_2O)]_n$
۳۶	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۳۷	۱-۳ بررسی کمپلکس های آهن
۳۷	۱-۱-۳ بررسی طیف FT-IR
۴۰	۲-۱-۳ بررسی طیف الکترونی
۴۲	۳-۱-۳ بررسی طیف NMR
۴۴	۴-۱-۳ بررسی ولتاموگرام چرخه ای
۴۵	۵-۱-۳ بررسی تجزیه ی عنصری

۴۵	۲-۳ بررسی کمپلکس های کبالت
۴۶	۱-۲-۳ بررسی طیف FT-IR
۴۷	۲-۲-۳ بررسی طیف الکترونی
۴۸	۳-۲-۳ بررسی طیف NMR
۴۹	۴-۲-۳ بررسی ولتاموگرام چرخه ای
۵۰	۵-۲-۳ بررسی تجزیه ی عنصری
۵۱	۳-۳ بررسی کمپلکس کادمیم
۵۱	۱-۳-۳ بررسی طیف FT-IR
۵۱	۲-۳-۳ بررسی طیف الکترونی
۵۱	۳-۲-۳ بررسی داده های X-Ray
۵۸	مراجع
۶۱	پیوست ها

فهرست جداول

صفحه	عنوان جدول
۳۸	جدول (۱-۳) شیوه های ارتعاشی مهم لیگاند دایپیک
۳۹	جدول (۲-۳) فرکانس های ارتعاشی مهم در کمپلکس های آهن
۴۱	جدول (۳-۳) داده های الکترونی برای کمپلکس های آهن
۴۵	جدول (۴-۳) نتایج تجزیه ی عنصری کمپلکس های آهن
۴۷	جدول (۵-۳) شیوه های ارتعاشی مهم در کمپلکس های کبالت
۴۷	جدول (۶-۳) طیف الکترونی کمپلکس های کبالت در حلال آب در ناحیه ی UV با غلظت 10^{-5} مولار
۴۸	جدول (۷-۳) طیف الکترونی کمپلکس های کبالت در حلال آب در ناحیه ی Visible با غلظت 10^{-3} مولار
۵۰	جدول (۸-۳) نتایج تجزیه ی عنصری کمپلکس های کبالت
۵۷	جدول (۹-۳) داده های کامل کریستالوگرافی کمپلکس $[Cd(pydcH)(NO_3)(H_2O)]_n$

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۶	شکل (۱-۱) دیاگرام انرژی برای حالت های چهارتایی یک یون d^7 در میدان O_h و T_d
۱۱	شکل (۲-۱) دیاگرام تراز های انرژی در کمپلکس های هشت وجهی کبالت
۱۵	شکل (۳-۱) الگوهای مختلف کوئوردینه شدن پیریدین-۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید
۱۵	شکل (۴-۱) لیگاند فن دایون
۱۶	شکل (۵-۱) مثال هایی از واکنش های تراکمی فن دایون
۱۷	شکل (۶-۱) نمودار پتانسیل زمان در CV
۱۷	شکل (۷-۱) نمودار شدت جریان- پتانسیل در CV
۱۸	شکل (۸-۱) نمودار شدت جریان- پتانسیل برای سیستم غیر برگشتی
۲۲	شکل (۱-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic) Fe (H_2O)_3]$
۲۳	شکل (۲-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (H_2O)_2]$
۲۴	شکل (۳-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (phen-dione)]$
۲۵	شکل (۴-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (bpy)]$
۲۷	شکل (۵-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic)(Cl) Fe (bpyamine)]$
۲۸	شکل (۶-۲) ساختار کمپلکس $[Co(phen)(bpy)CO_3]NO_3$
۲۹	شکل (۷-۲) ساختار کمپلکس $[Co(bpy)_2CO_3]NO_3$
۳۱	شکل (۸-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic) Co (phen-dione)(H_2O)]NO_3$
۳۲	شکل (۹-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic) Co (phen)(H_2O)]NO_3$
۳۳	شکل (۱۰-۲) ساختار کمپلکس $[(dipic) Co (bpy)(H_2O)]$
۳۵	شکل (۱۱-۲) ساختار بلوری کمپلکس $[Cd(pydcH)(NO_3)(H_2O)]_n$
۵۳	شکل (۱-۳) ساختار بلوری (ORTEP) کمپلکس $[Cd(pydcH)(NO_3)(H_2O)]_n$
۵۴	شکل (۲-۳) نمودار انباشتگی سلول واحد در کمپلکس $[Cd(pydcH)(NO_3)(H_2O)]_n$

۵۵

شکل (۳-۳) ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Cd}(\text{pydcH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$

شکل (۴-۳) نمایش تمامی پیوند های هیدروژنی در شبکه بلوری کمپلکس $[\text{Cd}(\text{pydcH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$

شکل (۵-۳) نمایش ساختار ضد منشور مربعی منحرف شده برای کمپلکس $[\text{Cd}(\text{pydcH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$

اختصارات

pydc	pyridine-2,6-dicarboxylic acid
dipic	pyridine-2,6-dicarboxylic acid
phen	1,10- phenanthroline
phen-dione	1,10- phenanthroline- 5,6-dione
bpy	2,2'-bipyridine
py	pyridine
bpyamine	2,2'-bipyridine amine

فصل اول

مقدمه

مقدمه

۱-۱ آهن

۱-۱-۱ عنصر

آهن بعد از آلومینیوم فراوان ترین فلز و در بین کلیه عناصر موجود در قشر زمین از نظر فراوانی چهارمین عنصر می باشد. اعتقاد بر این است که هسته زمین اساساً از آهن و نیکل تشکیل شده است. وجود آهن در سنگ های آسمانی دلالت بر این دارد که آهن در منظومه شمسی از فراوانترین عناصر است. مهمترین کانی های آهن عبارتند از:

هماتیت Fe_2O_3 ، مگنتیت Fe_3O_4 ، لیمونیت $(OH) FeO$ و سیدریت $FeCO_3$.

آهن خالص سفید رنگ و جلا دار در $1528^\circ C$ ذوب می شود. آهن خالص سخت نیست و از نظر شیمیایی کاملاً فعال است. سطح فلز در اثر هوای مرطوب به تندی اکسید شده و اکسید آبدار تولید می گردد و چون اکسید حاصل ورقه ورقه شده و می ریزد فلز را در برابر اکسید شدن حفاظت نمی کند. آهن فلزی به صورت ذرات خیلی ریز، آتش گیر است و به شدت با کلر در حرارت ملایم و همچنین با تعداد دیگری از نافلزات شامل هالوژن های دیگر، گوگرد، فسفر، بور، کربن و سیلیسیم ترکیب می شود.

فلز آهن به آسانی در اسید های معدنی رقیق حل می شود و در حضور اکسید کننده و در غیاب هوا، به آهن (II) تبدیل می شود همچنین در مجاورت هوا یا هنگامی که اسید نیتریک رقیق و گرم بکار برده شود، مقداری از آهن (II) به آهن (III) تبدیل می گردد. محیط اکسید کننده قوی مانند اسید نیتریک غلیظ یا اسید های شامل دی کرومات پتاسیم، آهن را غیر فعال می کند.

آهن تا $906^\circ C$ دارای شبکه مکعبی مرکز پر است، از $906^\circ C$ تا $1401^\circ C$ دارای شبکه انباشته مکعبی است و در $1401^\circ C$ مجدداً به شبکه مکعبی مرکز پر تبدیل می شود. پائینتر از درجه حرارت کوری یعنی $768^\circ C$ آهن فرومگنتیک است و در این درجه حرارت و دما های بالاتر به صورت پارامگنتیک در می

آید. [۱]

۱-۱-۲- ساختار الکترونی کمپلکس های آهن (II)

ترم حالت پایه ی (^5D) آرایش d^6 ، بوسیله میدان های لیگاند هشت وجهی و چهاروجهی به ترم های طیفی 5E و 5T_2 شکافته می شود. بدین ترتیب هم ترازوی اوربیتال های d از بین رفته و یک انتقال الکترونی $d-d$ مجاز از نظر اسپین صورت می گیرد. تمامی کمپلکس های چهار وجهی پراسپین هستند و نوار

${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ در ناحیه ی مرئی قرار می گیرد. ممان های مغناطیسی معمولاً به علت اسپین های چهار الکترون منفرد و سهم کوچک ممان اوربیتالی، در حدود $5/2 - 5/0$ B.M است. کمپلکس های پراسپین هشت وجهی، به عنوان مثال $Fe(H_2O)_6^{2+}$ ، دارای انتقال الکترونی ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ در ناحیه ی مرئی یا زیر قرمز نزدیک ($\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ در مورد یون آکوئو) می باشند.

برای آهن (II)، میدان لیگاند کاملاً قوی لازم است تا باعث زوج شدن اسپین ها شود. تنها چند کمپلکس کم اسپین مانند $[Fe(CN)_6]^{-4}$ ، $[Fe(CNR)_6]^{+2}$ و $[Fe(phen)_3]^{+2}$ شناخته شده اند.

یون d^6 با تقارن کاملاً هشت وجهی نمی تواند دارای یک حالت پایه با دو الکترون منفرد باشد (فقط ۴ یا صفر الکترون منفرد) ولی، این موضوع ممکن است در کمپلکس های با کوئوردیناسیون شش که در آنها انحرافات قابل ملاحظه ای از تقارن O_h در میدان لیگاند وجود دارد، امکان داشته باشد. بهترین مثال ها در این مورد، کمپلکس هایی از نوع $[Fe(LL)_2 OX]$ می باشد، که در آنها LL نشان دهنده ی یک لیگاند دی آمین دو دندانه مانند o-phen یا bipy و ox و mal است. تاثیر پذیری مغناطیسی در این نوع کمپلکس از قانون کوری - وایس پیروی می کند و در یک دامنه وسیع از درجه حرارت، دارای مقدار $B. M. \approx 3/90 \mu$ می باشند. (قسمتی از این ممان مربوط به پارامگنیسم مستقل از درجه حرارت است). [۲].

۱-۳ ساختار الکترونی ترکیبات آهن (III)

آهن (III) با منگنز (II) هم الکترون است، ولی جزییات طیف های آهن (III) کمتر شناخته شده است و علت آن تمایل خیلی زیاد یون سه ظرفیتی به داشتن نوارهای انتقال بار در ناحیه فرابنفش نزدیک است که دارای دنباله های بسیار قوی هستند و این دنباله های کم انرژی در ناحیه مرئی ظاهر شده و موجب می شوند نوارهای ضعیف d-d که از نظر اسپین غیر مجاز هستند، در بسیاری از موارد بطور کامل پوشیده شوند. در هر حال آنچه تاکنون شناخته شده است، این است که مشخصات طیفی یون های آهن (III) در محیط های هشت وجهی با پیش بینی های تئوری تطبیق می کند. از نظر مغناطیسی، آهن (III)، مانند منگنز (II) تقریباً در تمام کمپلکس ها بجز در آنهایی که با قوی ترین لیگاند ها پیوند شده است مانند $[Fe(phen)_3]^{+2}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ که مثال های مشهوری هستند، پراسپین می باشد. ممان مغناطیسی در کمپلکس های پراسپین خیلی نزدیک به مقدار اسپین تنها، $0/9$ بورمگنتون است. چون که حالت پایه آن (مشتق شده از حالت 5S یون آزاد) ممان زاویه ای اوربیتالی ندارد و مکانیسم موثری هم برای وارد کردن

۱-۲-۳ کمپلکس های کبالت (II)، d^7

کبالت دو ظرفیتی کمپلکس های متعددی با شکل های فضایی مختلف تشکیل می دهد. کمپلکس های هشت وجهی و چهار وجهی متداول ترین آنها است، ولی تعدادی کمپلکس های مربع و تعدادی نیز کمپلکس های با کوئوردیناسیون پنج مشاهده شده است. کبالت (II) آسان تر از هر یون فلز واسطه دیگر کمپلکس های چهاروجهی تشکیل می دهد. این موضوع با این واقعیت مطابقت می کند که در مورد یون d^7 میزان نامساعد بودن انرژی های پایداری میدان لیگاند برای تشکیل آرایش چهاروجهی نسبت به آرایش هشت وجهی در مقایسه با این وضع برای هر آرایش الکترونی دیگر d^n ($1 < n < 9$) کمتر می باشد. اگر چه باید توجه داشت که این استدلال فقط در مقایسه رفتار یک یون فلز با یون فلز دیگر اعتبار دارد و برای ارزیابی پایداری مطلق آرایش های فضایی در مورد هیچ یونی معتبر نیست. Co^{2+} تنها یون d^7 است که بطور متداول وجود دارد.

به علت اختلاف کمی که در پایداری کمپلکس های چهاروجهی و هشت وجهی کبالت (II) وجود دارد، مواردی مشاهده شده که در آنها با یک لیگاند معین هر دو نوع کمپلکس شناخته شده اند و ممکن است با یکدیگر در حال تعادل باشند. به طور مثال می توان از وجود مقداری کمپلکس $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ در تعادل با $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ اشاره کرد.

کمپلکس های چهاروجهی از نوع $[CoX_4]^{2-}$ معمولاً بالیگاندهای آنیونی یک دندانه مانند OH^- , N_3^- , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- تشکیل می شوند. از مجموع دولیگاند آنیونی یک دندانه و دو لیگاند خنثی (L)، کمپلکس های چهاروجهی از نوع CoL_2X_2 تشکیل می گردند.

بسیاری از کمپلکس های کبالت (II)، مانند $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ، به آسانی بوسیله O_2 اکسید می شوند و کمپلکس های کبالت (III) مانند $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ به عنوان محصولات نهایی تشکیل می گردند. عمل اکسیداسیون بوسیله زغال فعال کاتالیز می شود. در غیاب کاتالیست ترکیبات جالب توجه دو هسته ای پراکسی تشکیل می شوند که می توان آنها را مشاهده و جدا کرد. اولین مرحله از مراحل اکسیداسیون ممکن است شامل افزایش اکسیدکننده O_2 باشد که منجر به تشکیل ترکیبات ناپایدار از کبالت (IV) می شود و آنگاه این ترکیبات با یک ترکیب کبالت (III) دیگر وارد عمل شده و ترکیبات دو هسته ای با پل پراکسی تولید می کنند.

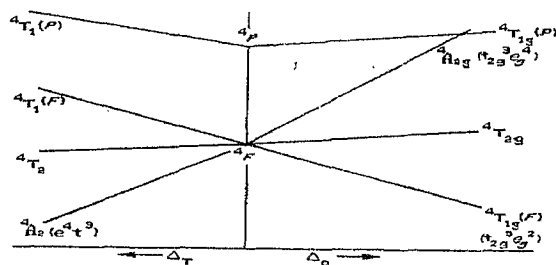
کبالت (II) با ایزوسیانیید ها کمپلکس های با کوئوردیناسیون پنج و شش و همچنین کمپلکس های دو هسته ای با پیوند Co-Co تشکیل می دهند. وضعیت هندسی ترکیبات $\text{Co}(\text{CNR})^{2+}$ در محلول مشخص نشده است. اگر R یک الکیل باشد این ترکیبات در حالت جامد دیمریزه شده و یون های $[\text{Co}(\text{CNR})_6 - \text{Co}(\text{CNR})_6]^{2+}$ که در آنها بین اتمهای فلز یک پیوند ساده وجود دارد تشکیل می دهند. در محلول در مجاورت مقدار اضافی RNC کاتیون های با کوئوردیناسیون شش $\text{Co}(\text{CNR})_6^{2+}$ تشکیل می شوند. طیف E.s.r این ترکیبات نشان می دهد که از نوع کم اسپین $(t_{2g}^5 e_g^1)$ هستند و طبق قضیه یان - تلر در امتداد محور منحرف می شوند.

کبالت (II) علاوه بر کمپلکس هایی که در بالا ذکر شده کمپلکس هایی با کوئوردیناسیون پنج با بعضی از لیگاند های چند دندانه تشکیل می دهد. وضعیت هندسی این کمپلکس ها متغیر است، بعضی از آنها به دو هرمی با قاعده مثلث، برخی دیگر هرمی با قاعده مربع نزدیک هستند و حال آنکه بسیاری از آنها یک آرایش حد واسط (C_{2v}) دارند. مطالعه این کمپلکس ها بیشتر روی ارتباط دادن ساختار الکترونی آنها با تقارن مولکولی و اتم هایی که مجموعه لیگاند را تشکیل می دهند متمرکز شده است.

۱-۲-۴ ساختار الکترونی ترکیبات کبالت (II)

همانطور که در قبل ذکر شد کبالت (II) دارای ساختار های متفاوتی است و به همین دلیل ساختار الکترونی و در نتیجه خواص مغناطیسی و طیفی یون کبالت (II) فوق العاده متنوع است. در اینجا هریک از حالات ساختار اصلی به همراه مشخصات مغناطیسی و طیفی مهم آنها ذکر خواهد شد و به مثال هایی که نشانگر این حالت ها باشند اشاره خواهد شد.

کمپلکس های چهاروجهی و هشت وجهی پراسپین - برای بررسی بهتر، قسمتی از دیاگرام تراز انرژی که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است سودمند است.



شکل (۱-۱): دیاگرام تراز انرژی برای حالت های چهارتایی یک یون d^7 در میدان T_d و O_h