

تحضير وتشخيص معقدات أيونات عناصر انتقالية: Co(II), Rh(III), Ni(II), Hg(II), Pt(IV), Cu(II), Pd(II), Zr(IV) باستخدام الكاشف حامض أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA)

م.م. هيثم دلول حنون م.م. حيدر حميد محسن م.م. احمد فاضل خضير م.كيميائي سعد ياسر رفيث
(جامعة كربلاء - كلية العلوم - قسم الكيمياء)

الخلاصة:

تم تحضير معقدات لأيونات [Co(II), Rh(III), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Pt(IV), Hg(II) و Zr(IV)] مع الكاشف حامض أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) ، الصيغة العامة لتلك المعقدات إما M_3L أو M_2L . شخّصت المعقدات بالطرق الطيفية كالاشعة ما فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء بإضافة إلى التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية ومن خلال تلك القياسات تم اقتراح الصيغة الهندسية للمعقدات المحضرة بالصيغ الثمانية السطوح أو المربع المستوي أو ثنائي الهرم المثلي.

Abstract:

The complexes of [Co(II), Rh(III), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Pt(IV), Hg(II) and Zr(IV)] ions with aurintricarboxylic acid (ATA) of the general formula M_3L or M_2L . The prepared complexes were characterized by spectrophotometric methods [Uv-Visible and FT-IR] as well as the molar conductivity and magnetic measurement. These measurement suggested the geometry around the metal ion, the solid state of these complexes an octahedral or square planer or square pyramidal geometric.

المقدمة:

شهدت المعقدات الثنائية النواة للفلز تطوراً واسعاً في هذه الأيام في عدة مجالات الطب والصناعة أو كمحفزات في التفاعلات الكيميائية وأغلب تلك المعقدات مشتقة من أمينات اروماتية مثل اورثو- او ميتا- فنيولين ثنائي الأمين أو مشتقات البنزين (1-3). حضيت معقدات الحوامض الكربوكسيلية باهتماماً واسعاً من قبل الباحثين فلقد تم تحضير معقدات ثنائية النواة للحديد الثلاثي (III) حيث يعمل الحامض الكاربوكسيلي 6- مثيل-4,2- بردين ثنائي حامض الكاربوكسيل كجسر بين أيوني حديد (III) مرتبطان مع الكاشف ثنائي سالالدين (أثلين ثنائي الأمين) تم تشخيص تلك المعقدات بواسطة مطياف الأشعة ما فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للعناصر إضافة إلى القياسات المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية (4). استخدم الكاشف أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) كطريقة فصل انتقائية لفصل أيون النحاس (II) من محاليل مائية حيث تم استخدام الكاشف أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) مع هلام السليكا (ATA-SG), نتائج دراسة pH-meter بينت حدوث تعقيد قوي بين النحاس والكاشف إضافة إلى ثابت الاستقرارية العالي المحسوب (5). تم تحضير معقدات الكاشف أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) مع كل من أيوني Ti(III) و Cr(III) كل على انفراد وتم تشخيص المعقدتين بالطرق الطيفية واقتُرحت الأشكال الثمانية السطوح حول الأيون المركزي وتم تطبيق دراسة فيزيولوجية-بيولوجية على هذين المعقدتين باستخدام خمس مكونات للدم بينت تلك الدراسة ان لهذه المعقدات القدرة على امتزاز مكونات الدم وكذلك القدرة على إزالة الامتزاز (الابتزاز) لتلك المكونات (6,7). استناداً للأدبيات الحديثة المتناولة للكاشف أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) وخصوصيته في تحضير معقدات عالية الاستقرار لذا ارتأينا تحضير ثمان معقدات جديدة لأيونات عناصر انتقالية مع الكاشف أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) ودراسة الارتباط الحاصل بين الذرات المانحة والأيونات الفلزية ويؤمل منها الفائدة في الجانب الحياتي أو في المجال الصناعي أو مجالات أخرى.

الجزء العملي:

1- المواد الكيميائية والأجهزة المستخدمة:

جميع المواد الكيميائية والمذيبات المستخدمة كانت من قبل شركتي BDH و Fluka وتم التأكد من نقاوة تلك المواد من معرفة درجات انصهارها حيث كانت حادة ومطابقة لما هو منشور في الأدبيات. تم قياس درجات الانصهار للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز Gallen kamp melting point بينما قياس أطيف FT-IR فكان باستخدام جهاز Shimadzu FT-IR-8000S, وقياس أطيف Uv-Vis باستخدام جهاز Shimadzu 160A و Centra5. التوصيلية المولارية قيست للمعقدات بدرجة 25[°]م ومذيب DMSO بتركيز (0.001) مولاري باستخدام جهاز WTW-Terminal740 , الحساسية المغناطيسية للمعقدات قيست باستخدام جهاز Bruker BM6 .

2- تحضير المعقدات:

(أ) تحضير معقدات [H6]-Cu(II)-[H5]-Pd(II)-[H4]-Ni(II)-[H3]-Rh(III)-[H2]-Co(II)-[H1]-Pt(IV) باستخدام الكاشف ATA :

مزج (1mmole) من حامض أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) الذائب بأقل كمية من الايثانول المطلق مع (3mmole) لكل من أملاح العناصر [الكوبلت(II)، الراديوم(III)، النيكل(II)، البلاديوم(II)، النحاس(II) و البلاتين(IV)] المذابة بالايثانول المطلق في بيكر سته 50 ml وحرك المزيج لمدة عشرة دقائق عند درجة حرارة الغرفة، ثم أضيف الماء المقطر كعامل مرسب، وبعد تكون الرواسب رشحت وجففت وقيست لها القياسات الفيزيائية. الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة مبينة في الجدول (1).

(ب) تحضير معقدات [H8]-Hg(II)-[H7]-Zr(IV) باستخدام الكاشف ATA :

أذيب (1mmole) من حامض أيرون ثلاثي الكربوكسيل (ATA) في كمية من الايثانول إذابة كاملة، أعقبها إضافة محلول (2mmole) من ملح كلوريد الزنك في الايثانول وملح كلوريد الزركونيوم في الميثانول، بعدها حرك المزيج بشدة حتى تم الحصول على محلول كثيف وترك لمدة 24 ساعة تكونت الرواسب بعد هذه الفترة وفصلت بالترشيح وقيست لها القياسات الفيزيائية. الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة مبينة في الجدول (1).

جدول (1) الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

المركب	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	اللون	درجة الانصهار	نسبة المنتج %
H1	$C_{22}O_{15}H_{26}Cl_6Co_3$	919.49	احمر	> 300	74
H2	$C_{22}O_{12}H_{20}Cl_9Rh_3$	1103.75	بنفسجي	> 300	82
H3	$C_{22}O_{17}H_{30}Cl_4Ni_3$	883.93	بني	> 300	80
H4	$C_{22}O_9H_{14}Cl_6Pd_3$	953.90	احمر غامق	> 300	75
H5	$C_{22}O_{16}H_{28}Cl_5Cu_3$	915.87	احمر غامق	> 300	78
H6	$C_{22}O_{12}H_{17}Cl_9Pt_3$	1377.32	برتقالي	> 300	88
H7	$C_{22}O_{13}H_{22}Cl_4Hg_2$	1036.98	احمر	> 300	64
H8	$C_{22}O_{11}H_{14}Cl_4Zr_2$	778.24	وردي	> 300	59

النتائج والمناقشة:

1) أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR:

أظهر طيف الليكند ATA شكل (1) قمة امتصاص عريضة من مدى (3600-2800) سم⁻¹ والعائدة إلى مط الأصرة - OH بالإضافة إلى موقع التاصر الهيدروجيني والذي يقع ضمن هذا المدى أيضاً⁽⁸⁾. لوحظ أيضاً في طيف الليكند حزمة امتصاص مجموعة (-CO-) الكيونية في الموقع 1670 سم⁻¹ والتي تزاح عند التناسق إلى ترددات أقل، أظهر طيف الليكند أيضاً حزم امتصاص مجاميع الكربوكسيل المتماثلة والغير متماثلة في المواقع 1440 سم⁻¹ و 1610 سم⁻¹ على التوالي والتي تتأثر مواقعها عند التناسق⁽⁸⁾.

في حال تكوين المعقدات الفلزية مع المركب ATA سوف تتغير الكثير من المواقع العائدة للمجاميع الفعالة وخاصة مجموعة الكيونون والمجاميع الكربوكسيلية. فقد لوحظ في معقدات ايونات Co^{+2} , Rh^{+3} , Pt^{+4} , Cu^{+2} , Pd^{+2} , Ni^{+2} الأشكال [2-7] تغيرات واضحة في القمة العائدة لمجموعة الكيونون ومجاميع الكربوكسيل حيث أوضحت مجموعة كيونون إلى ترددات أقل⁽¹⁾ بينما نلاحظ مجموعة الكربوكسيل -COOH تزاح إلى ترددات أعلى⁽⁶⁾، كما موضحة في الجدول (2) تشير تلك النتائج إلى احتمالية ارتباط ثلاث مراكز فلزية مع المركب ATA أي بنسبة مول واحد من ATA إلى ثلاث مولات من ايون الفلز.

بينما عند ملاحظة أطياف FT-IR بالنسبة إلى معقدات الايونات Zr^{+4} , Hg^{+2} الأشكال [8,9] فلا نلاحظ تغيرات في مواقع حزمة الكيونون وتغيرات واضحة لمجموعة الكربوكسيل مما يشير هذا إلى ارتباط مولين من الايون الفلزي الى مول واحد من المركب ATA.

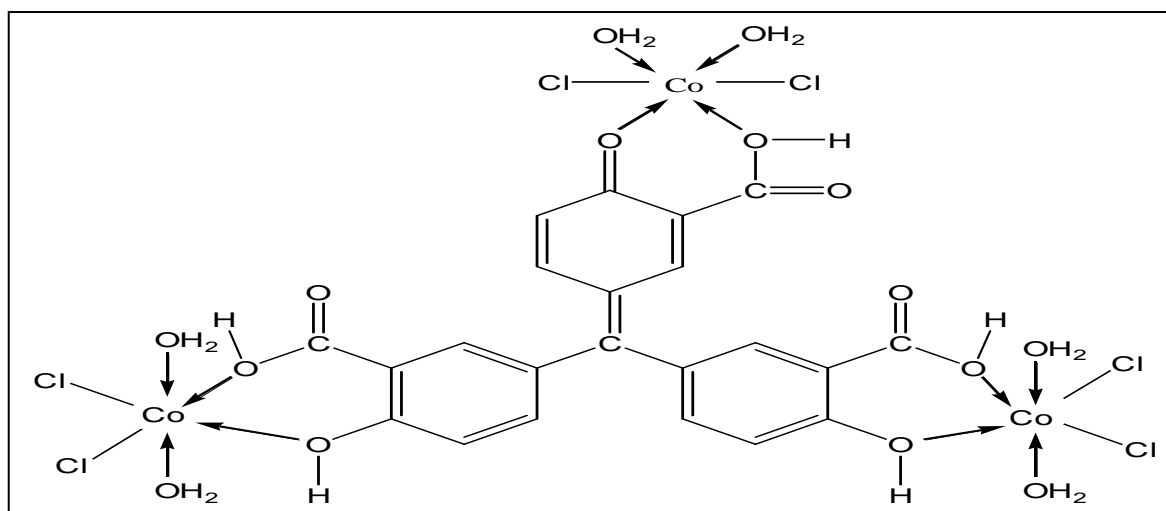
وبإضافة إلى التغيرات الواضحة في إزاحة مواقع المجاميع الفعالة فقد لوحظ في جميع المعقدات المحضرة ظهور قمم جديدة لم تلاحظ في طيف الليكند ATA وتعود إلى ارتباط الماء البلوري والتناسقي⁽⁹⁾. في هذه المعقدات إضافة إلى الأصرة بين الايون الفلزي وذرات الأوكسجين أي الأصرة M-O⁽⁹⁾. ومما يجدر الإشارة إليه أن مواقع الأواصر M-Cl لم تلاحظ في أطياف المعقدات بسبب مدى الجهاز لان مواقعها تظهر دون 400 سم⁻¹⁽⁹⁾.

جدول (2) مواقع أهم المجاميع في أطياف FT-IR للمعقدات المحضرة

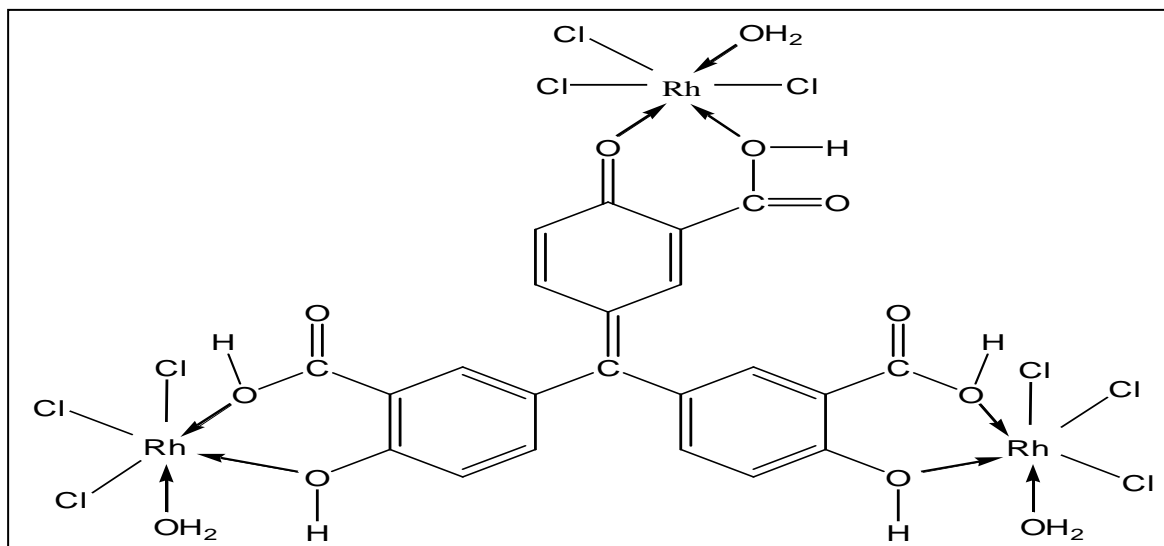
ν M-O	ν H ₂ O البلوري (التناسقي)	ν_{as} -COOH	ν_s -COOH	ν C=O (الكربونون)	ν -OH (الفنيل)	المركب
-	-	1610	1440	1670	3200-2800	ATA
530	3400 (660)	1622	1440	1650	2931	H1
520	3398 (670)	1620	1450	1620	2900	H2
510	3425 (670)	1624	1427	1640	2900	H3
540	3425 (670)	1606	1436	1662	2905	H4
540	3423 (600)	1606	1430	1660	2900	H5
520	3425 (590)	1614	1450	1662	2905	H6
515	3435 (670)	1614	1450	1670	2905	H7
530	3400 (650)	1620	1460	1670	3200	H8

(2) أطياف الأشعة فوق البنفسجية:

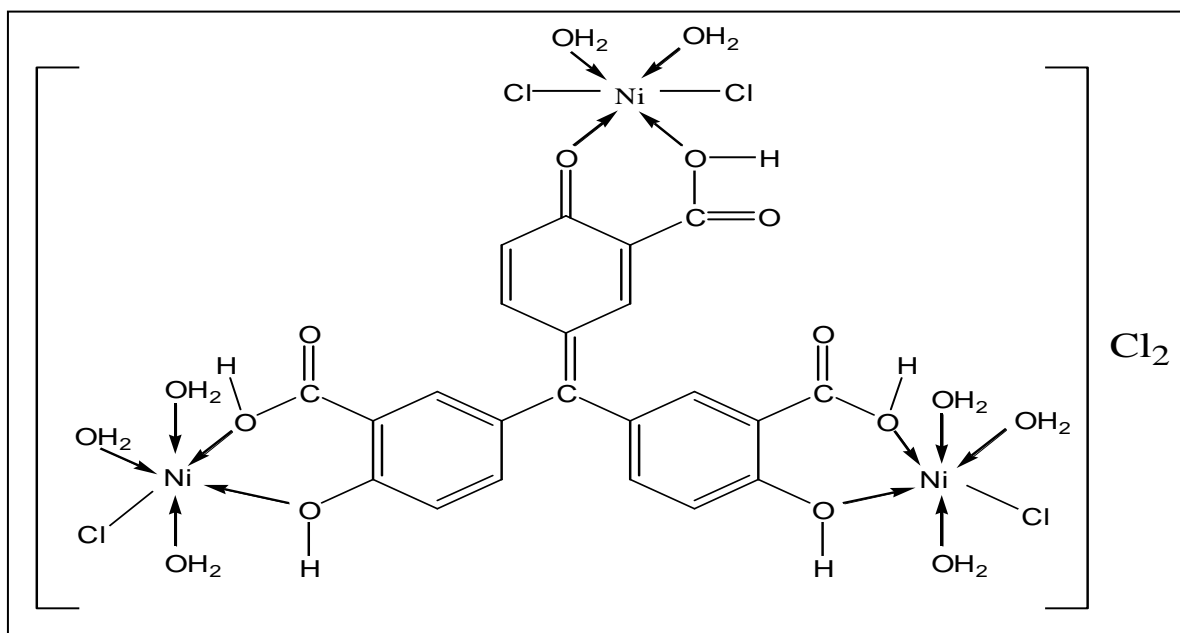
الأطياف الالكترونية هي إحدى الطرق التشخيصية لمعرفة التراكيب الهندسية للمعقدات (10,11,12)، وبما إن معقدات ايونات العناصر الانتقالية تحتوي على تراكيب الكترونية غير ممتلئة للغلاف d، لذا فإننا نلاحظ انتقالات الكترونية في المنطقة المرئية من الطيف وتظهر هذه الانتقالات بشكل حزم غير قوية تسمى هذه الانتقالات بـ d-d. أظهر طيف معقد الكوبلت (II) شكل (10) قمتي امتصاص عند 559 nm و 676 nm والعائدة إلى الانتقالات الالكترونية ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ و ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ في نظام الثماني السطوح للكوبلت (12,13). تشير قياسات التوصيلية المولارية إن المعقد غير موصل للكهربائية وبالتالي تم اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد بالشكل الآتي:



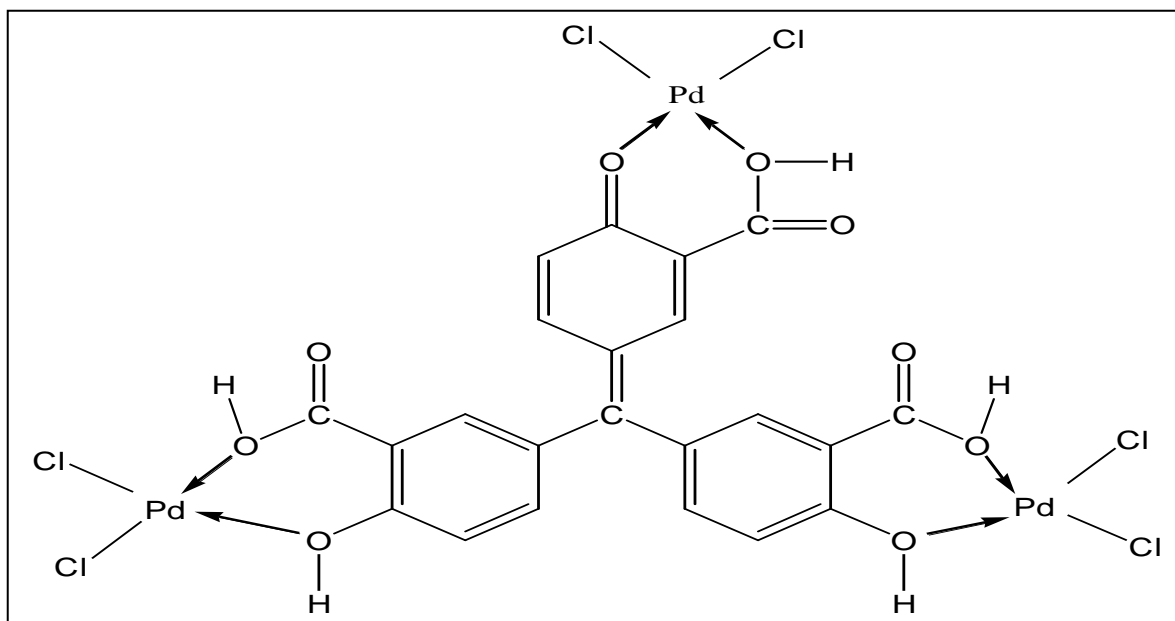
لوحظ في طيف معقد الراديوم (III) شكل (11) قمة امتصاص عند 307 nm والعائدة إلى الترتيب الالكتروني $t_{2g}^5 e_g^1$ في المعقدات الثمانية السطوح ذات رمز التيرم ${}^1T_{2g}$. ومن الملاحظ أن أغلب معقدات الراديوم تحصل لها امتصاصات في المنطقة فوق البنفسجية أو القريبة من المرئية (12)، بينت نتائج التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية إن المعقد غير موصل ودايمغناطيسي. باستناد إلى هذه النتائج ونتائج FT-IR اقترحت الصيغة التركيبية للمعقد بالشكل الآتي:



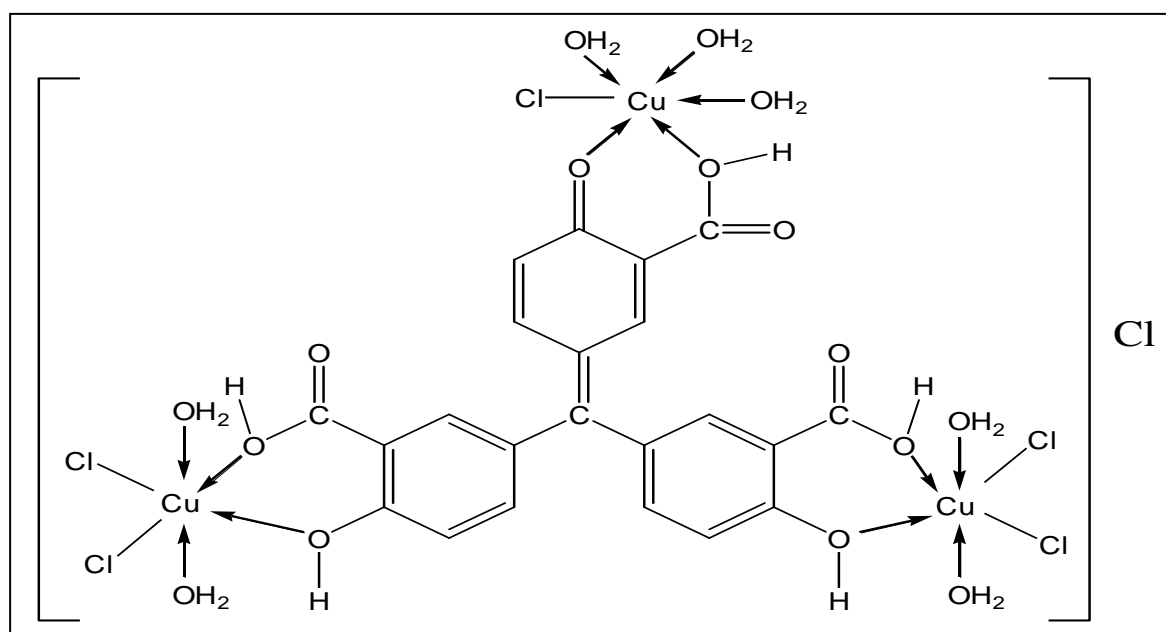
اظهر طيف معقد النيكل (II) شكل (12) قمة امتصاص عريضة في المنطقة المرئية من الطيف عند 560nm والعائدة الى الانتقال الالكتروني ${}^3A_2g(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ضمن مجالات الثماني السطوح لمعقدات النيكل ${}^{(12,13)}$, التوصيلية الكهربائية بينت ان المعقد موصل بنسبة (1:2) لذا اقترحت الصيغة التركيبية الآتية:



اما طيف معقد البلاديوم (II) شكل (13) لوحظ فيه قمة امتصاص عند 549 nm والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ${}^3A_{1g} \longrightarrow {}^3A_{2g}$ في معقدات البلاديوم المربعة المستوي ${}^{(1)}$. وبالاعتماد على نتائج التوصيلية والتي بينت ان المعقد غير موصل وقياس IR , Uv-Vis اقترحت الصيغة التركيبية للمعقد بالشكل الآتي:

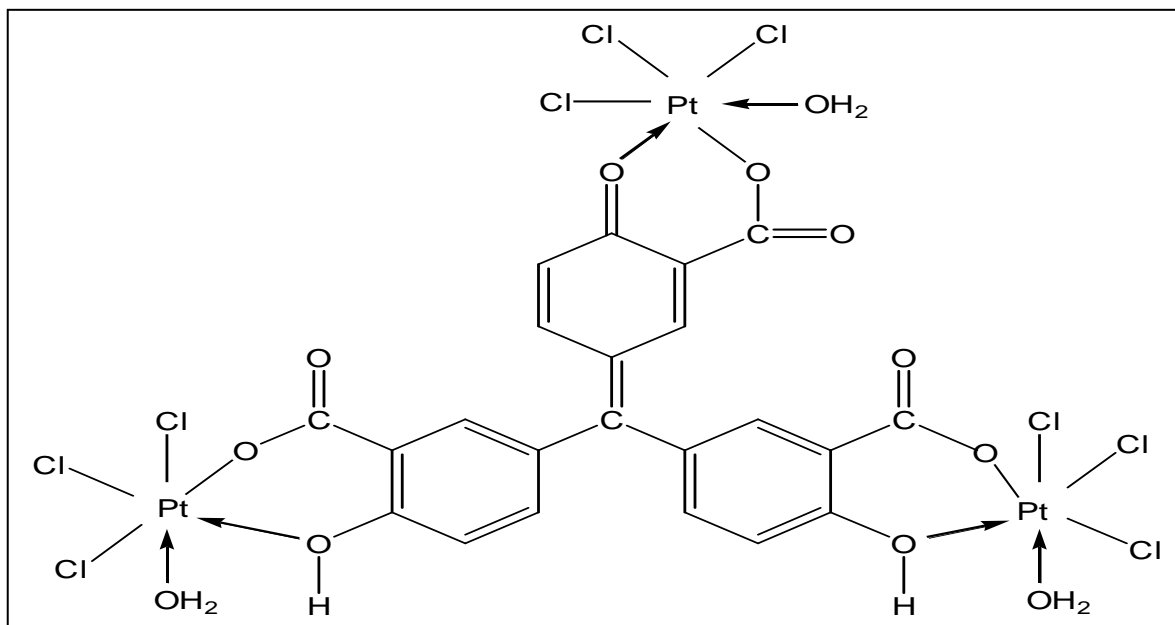


أظهر طيف معقد النحاس (II) شكل (14) قمتي امتصاص الأولى عند 552 nm والثانية ضعيفة عند 700 nm والعائدتين إلى الانتقاليين الإلكترونيين 2E_g و $^2B_{1g}$ و $^2B_{2g}$ على التوالي في مجالات الثماني السطوح المستوي (15,12) وباعتماد على هذه النتائج ونتائج IR والتوصيلية المولارية التي بينت إن المعقد موصل بنسبة (1:1) اقترحت الصيغة التركيبية الآتية:

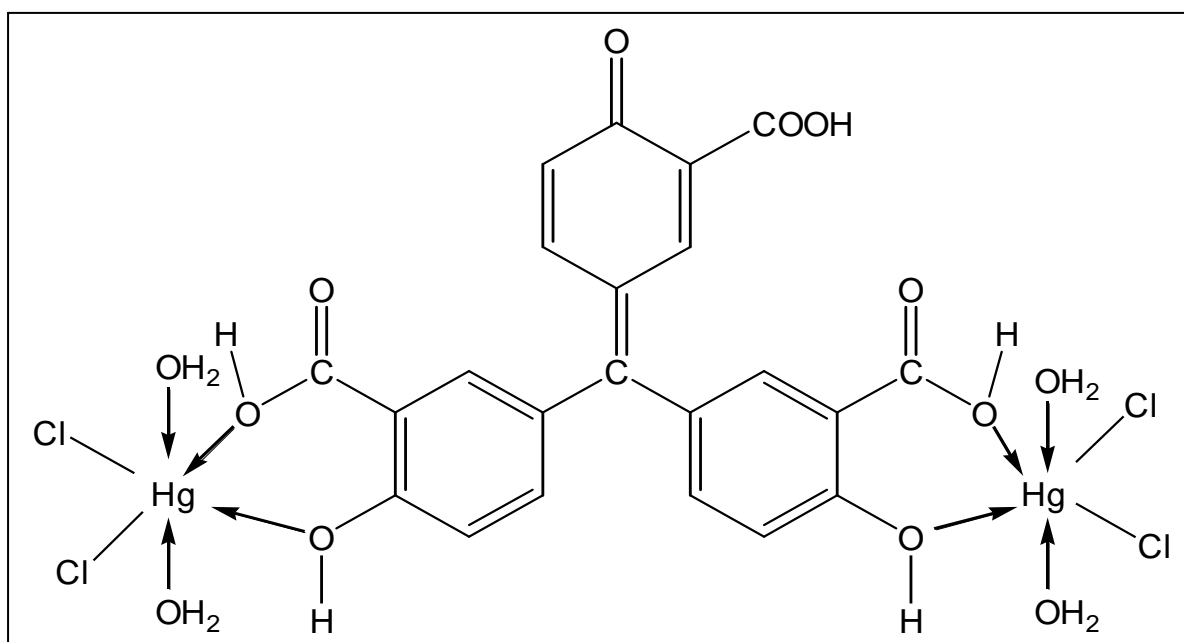


أما بالنسبة لمعقد البلاتين (IV) والذي تكون اغلب معقداته مستقرة وذات بنية الثماني السطوح حيث يكون البلاتين ذات ميل شديد لأن يكون سداسي التناسق ومن النادر أن يكون رباعي التناسق (17). أظهر طيف البلاتين مع الكاشف ATA حزمة امتصاص عند 565 nm والتي تعود إلى الانتقال الإلكتروني $^3T_{1g}(t_{2g})^5(eg)^1 \rightarrow ^1A_{1g}(t_{2g})^6$ في مجال الثماني السطوح لمعقد البلاتين (12).

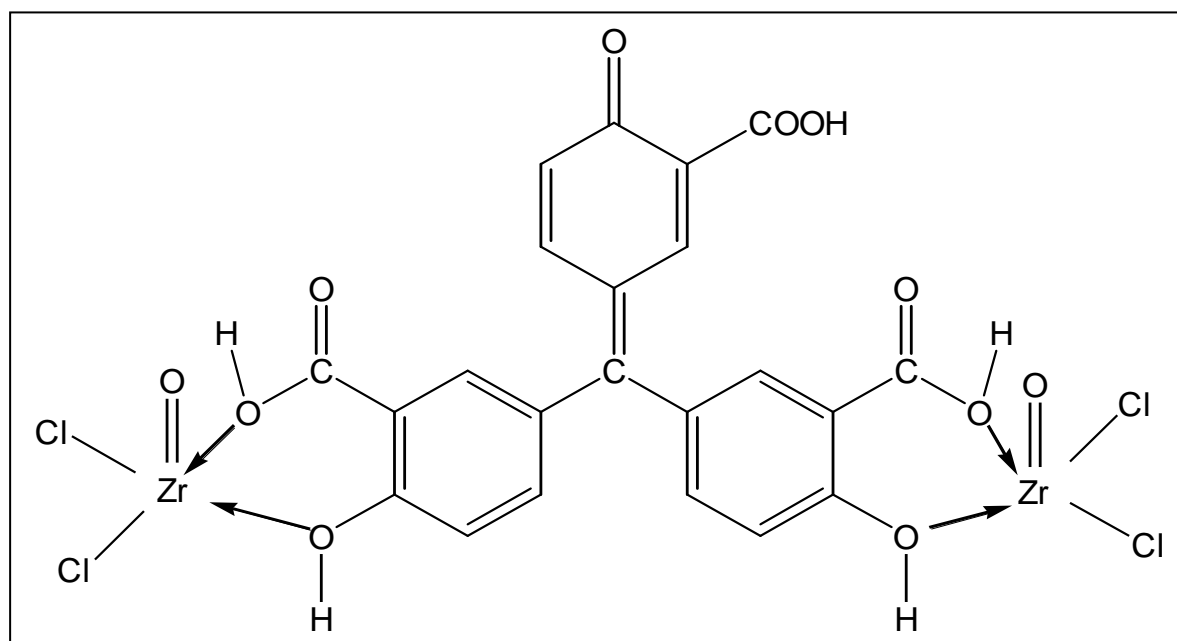
كانت قيمة العزم المغناطيسي المقاسة مساوية إلى الصفر مما يدل على أن المعقد ديامغناطيسي. أما قياسات التوصيلية المولارية بينت إن المعقد غير موصل وبلاستناد إلى هذه النتائج ونتائج IR اقترحت الصيغة التركيبية للمعقد بالشكل الآتي:



أظهر طيف معقد الزئبق (II) قمة امتصاص عند 575 nm والتي تشير إلى حزم انتقال الشحنة بين الفلز والليكند⁽¹⁷⁾، قياسات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية أثبتت إن المعقد دايامغناطيسي وغير موصل بالاعتماد على هذه النتائج ونتائج طيف IR التي أثبتت ارتباط نواتين من الفلز إلى نواة واحدة من الليكند لذلك اقترحت الصيغة التركيبية الثمانية السطوح للمعقد بشكل الآتي:



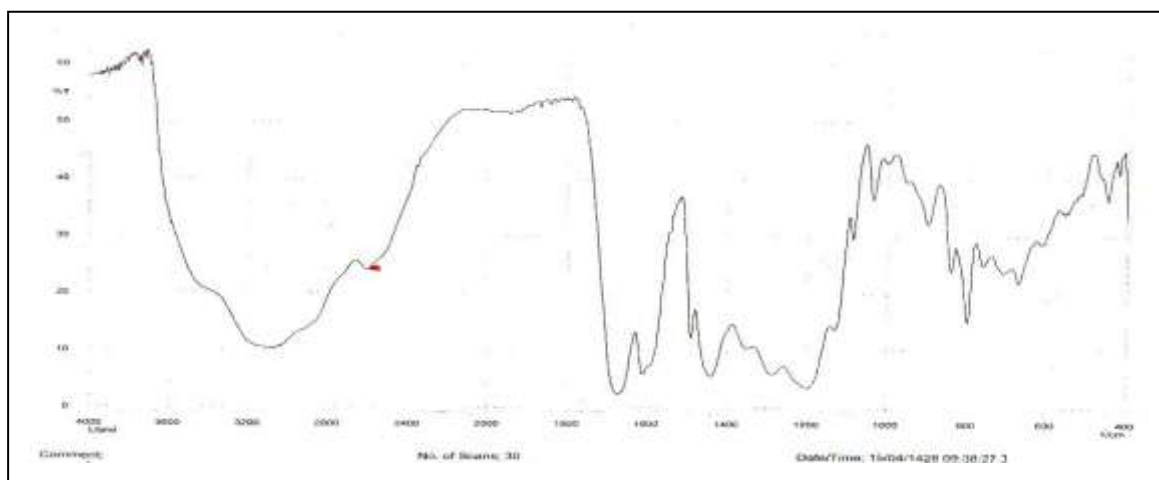
أما طيف معقد الزركونيوم (IV) شكل (15) فقد أظهر قمة امتصاص عند 555 nm والتي تشير إلى حزم انتقال الشحنة بين الفلز والليكند⁽¹⁷⁾. قياسات التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية أثبتت إن المعقد غير موصل ودايمغناطيسي وبالاعتماد على هذه النتائج ونتائج IR اقترحت صيغة ثنائي الهرم المثلي للمعقد بالشكل الآتي:



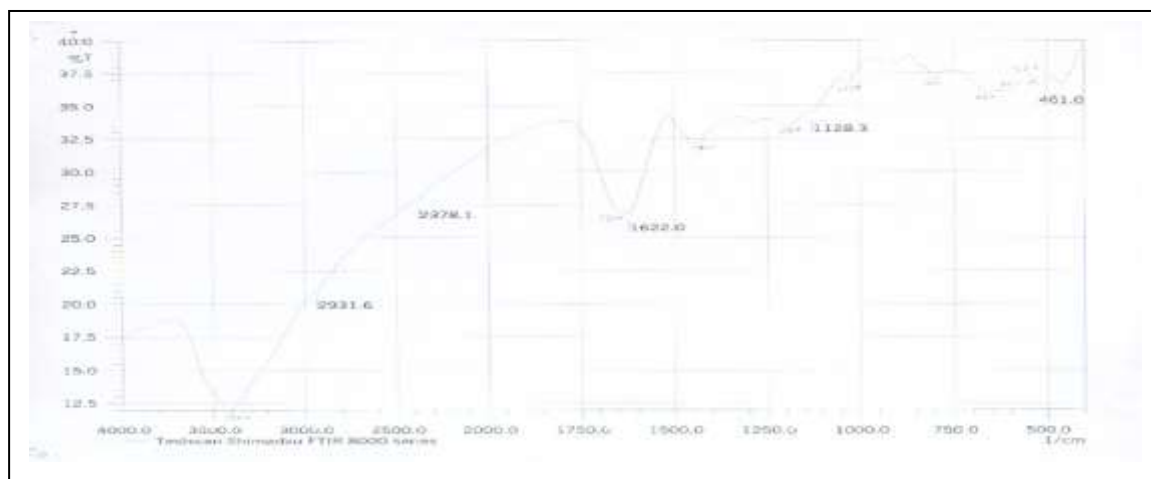
المصادر:

1. M. A. Ali, H. A. Ahmed, A. T. Mohamed and B. H. Mohamed: J. App. Scie. Res., 2007, **3**(2): 109-118.
2. M. Lashanizadegan and D. M. Boghaei: Synth. React. Inorg. Met. –org. chem., 2002, **32**(2), 345-355.
3. D. M. Boghaei. And S. Mohebi.: J. Chem. Res., 2002, (5)72-75,.
4. P. Kopel, M. Biler, Z. Travnicka and M. Nadvornik: ChemicA, 1998, (37)17-22,.
5. R. K. Sharma: Pure Appl. Chem., 2001, **73**(1), 181-186.
6. H. H. Al-Hmedawi: J. of Babylon University, 2008, **15**(3).
7. H. D. Al-Shebly: J. of Kerbala University, 2007, **5**(4),65-76.
8. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Marrill, “ Spectrometric identification of organic chemistry ”, John wiley and sons, 1981.
9. K. Nakamoto, “ Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds ”, John wiley and sons, Inc., 1998.
10. D. Kumar, P. K. Gupta and A. Syamal: J. chem. Sci., 2005, **117**(3), 247-253,.
11. باسم ابراهيم مهدي و حيدر حميد الحميداوي, مجلة جامعة كربلاء العلمية, 2007, **5**(4), 692-682.
12. A. B. P. lever, “ Inorganic electronic spectroscopy ”, Elsevier publishing company Amsterdam London-New York, 1968.
13. R. H. Molina, A. Mederos, P. Gili, S. Domminguez, F. Lioret, J. Cano, M. Julve, C. R. Perez and S. Solans: J. chem.. soc. Palton trans, 1997, 4327-4334,.
14. K. Sahu, R. K. Behera, R. C. Patnaik, A. Nayak and G. B. Behera, Indian, J. chem., 1979, **18B**, 557,.
15. B. N. Keskari and L. K. Mishra, J. Indion soc., 1980, LV II ,279.
16. J. E. Huhey, “ Inorganic chemistry principles of structure and reactivity ”, Harper International edition Harper and Row, New York, 1972.
17. M. Gerloch and E. C. Constable, “ Transition Metal Chemistry ”, Weinheim. New York. Basel. Cambrige. Tokyo., 1994.

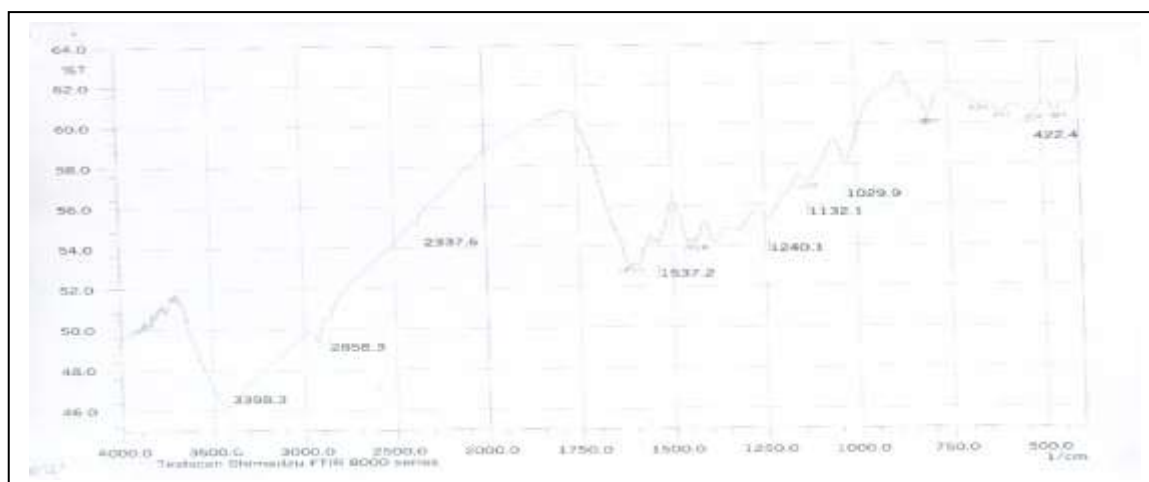
الأشكال:



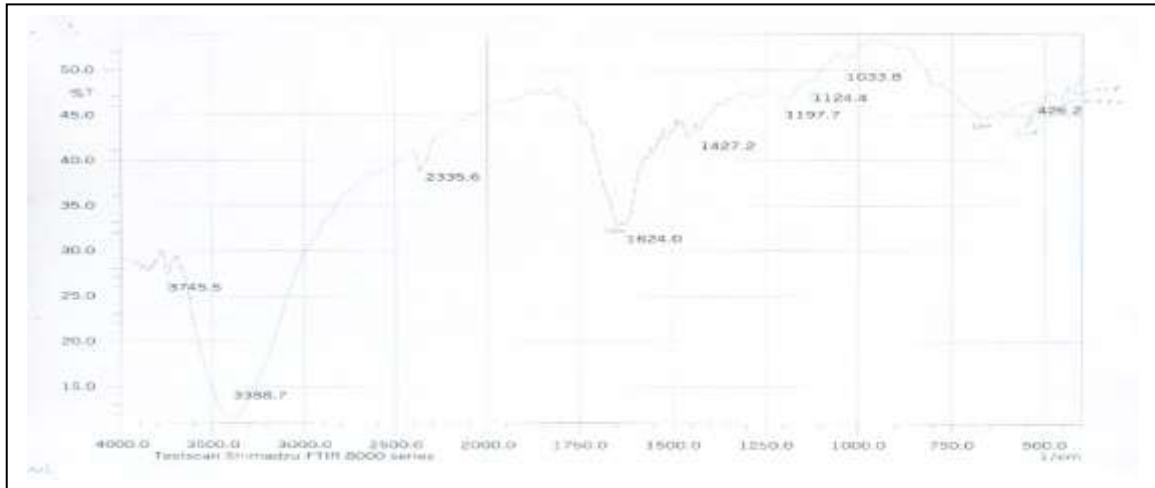
شكل (1) طيف FT-IR للكاشف ATA



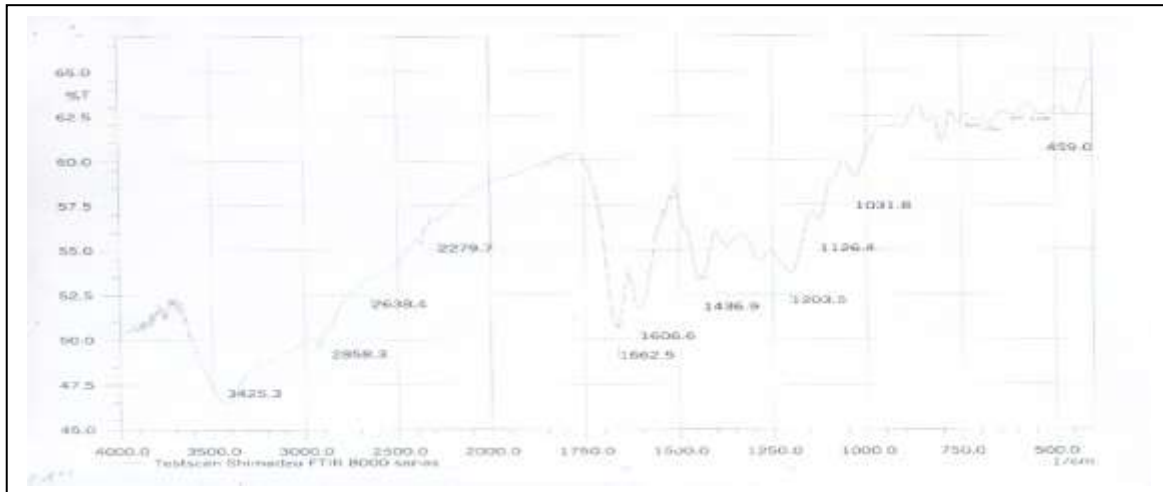
شكل (2) طيف FT-IR لمعد H1



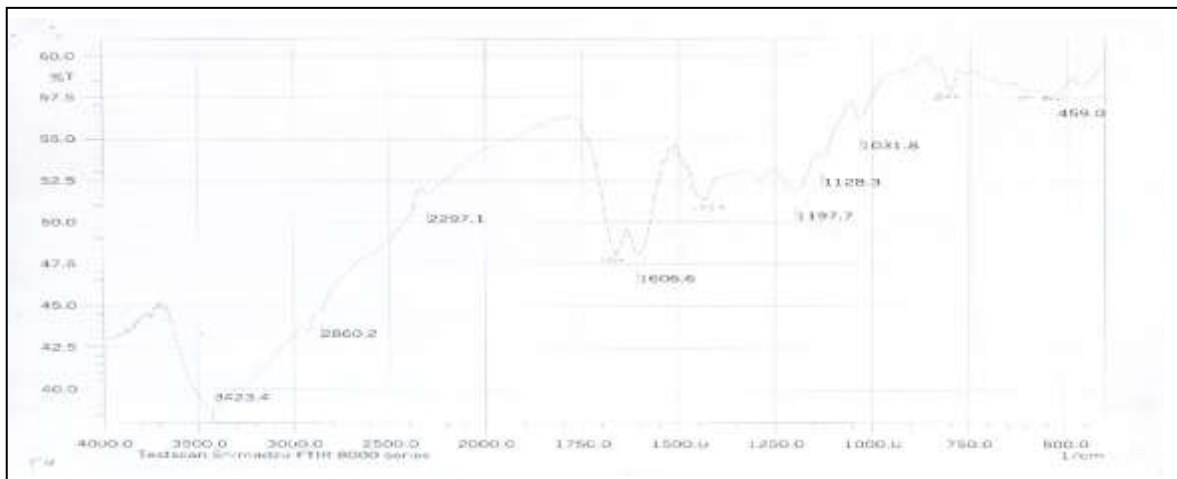
شكل (3) طيف FT-IR لمعد H2



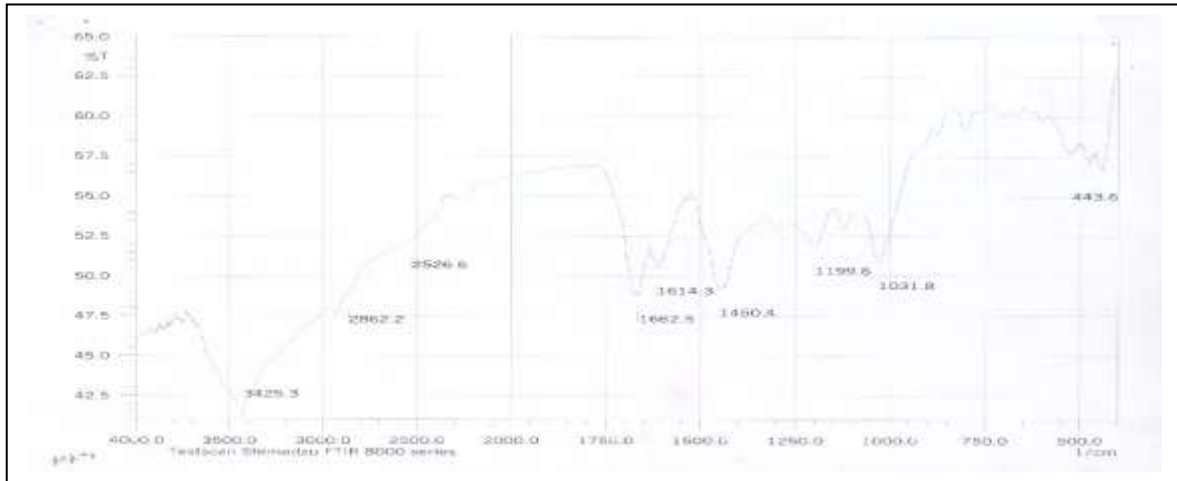
شكل (4) طيف FT-IR لمعد H3



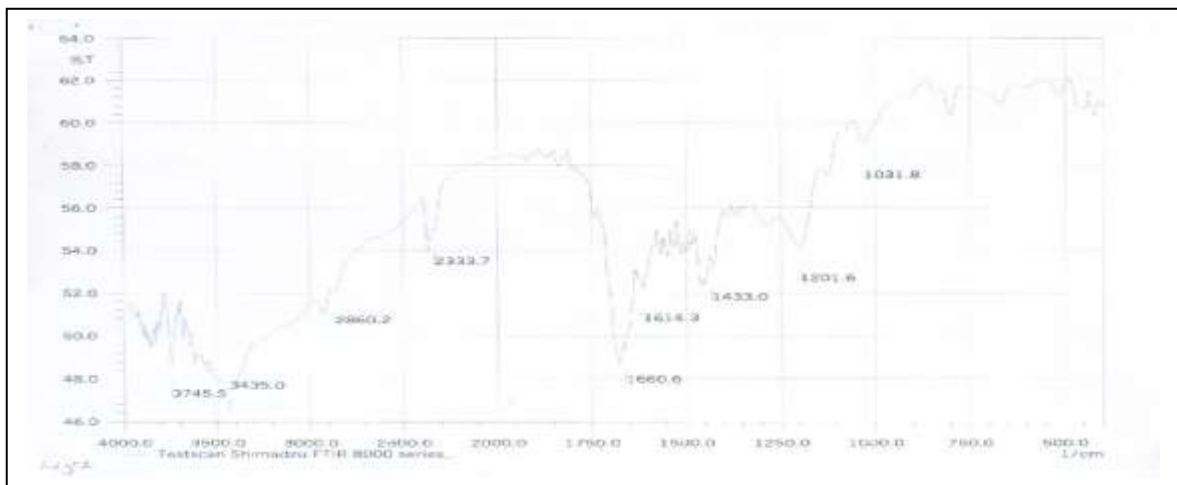
شكل (5) طيف FT-IR لمعد H4



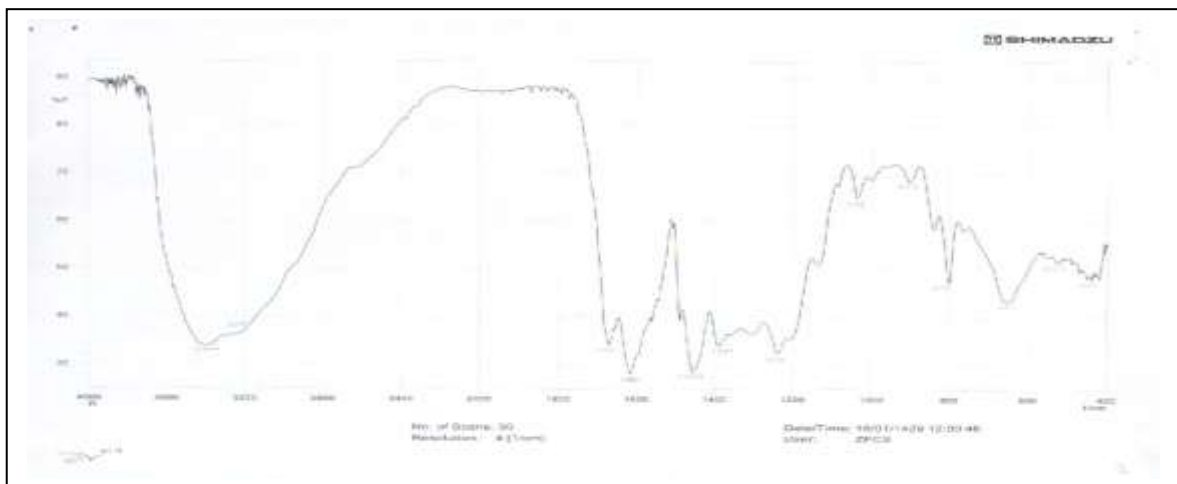
شكل (6) طيف FT-IR لمعد H5



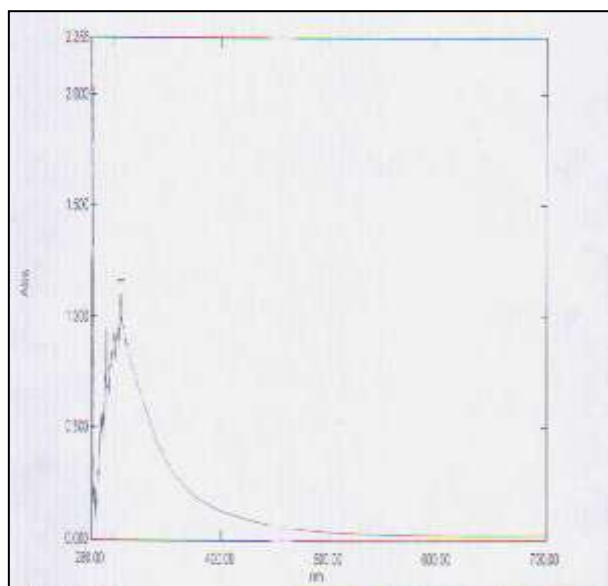
شكل (7) طيف FT-IR لمعقد H6



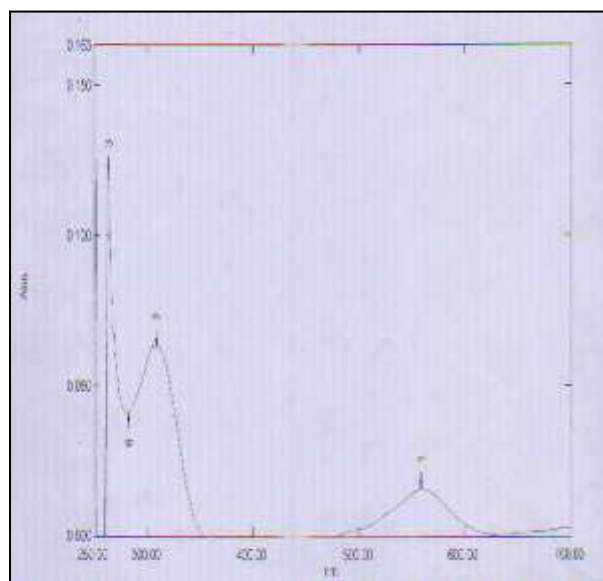
شكل (8) طيف FT-IR لمعقد H7



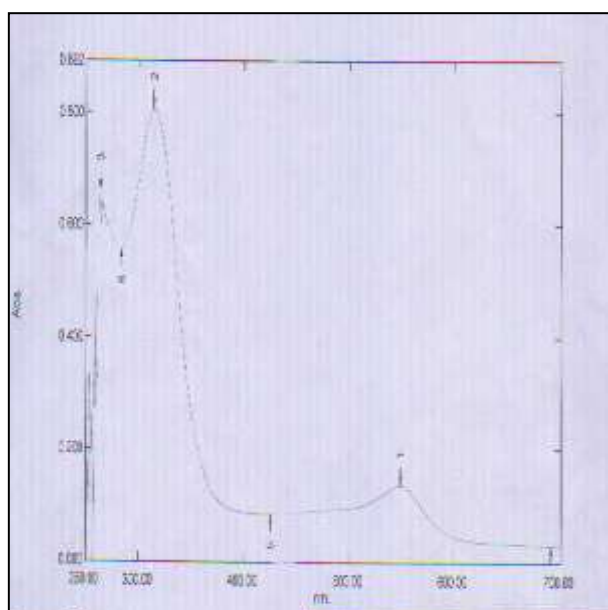
شكل (9) طيف FT-IR لمعقد H8



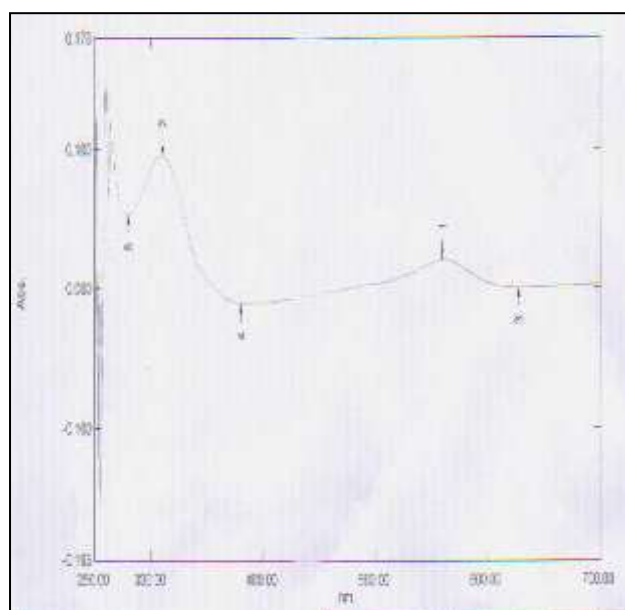
شكل (11) طيف Uv.-Vis. لمعقد H2



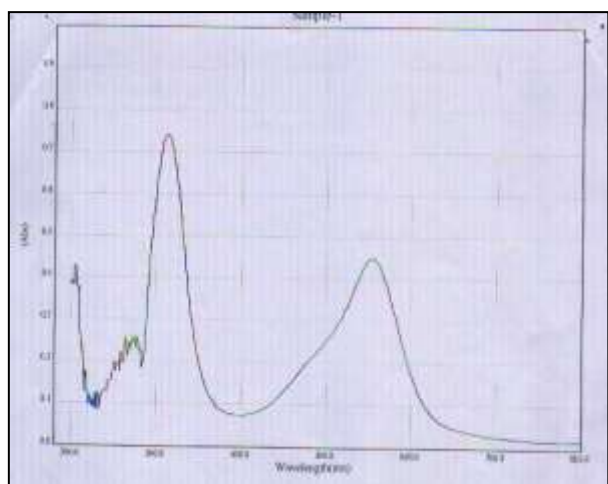
شكل (10) طيف Uv.-Vis. لمعقد H1



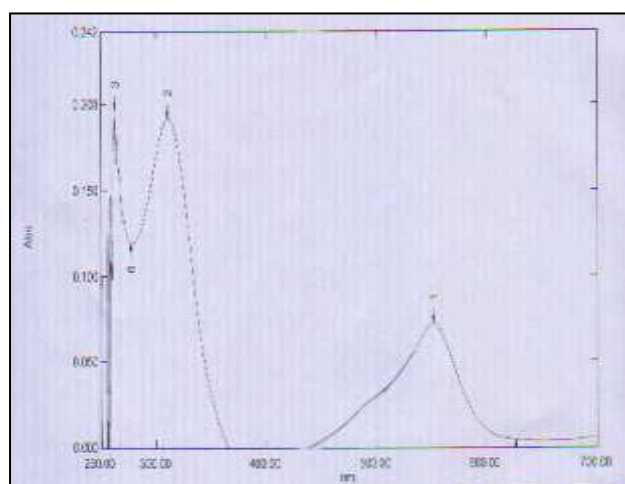
شكل (13) طيف Uv.-Vis. لمعقد H4



شكل (12) طيف Uv.-Vis. لمعقد H3



شكل (15) طيف Uv.-Vis. لمعقد H8



شكل (14) طيف Uv.-Vis. لمعقد H5