

## دراسات طيفية لمعقدات كربوكسيالات الحديد المائية وفعاليتها الضوئية

الدكتور حسن جريكوس<sup>°</sup>

### □ الملخص □

يبدو طيف الشاردة  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^3$  في الوسط الحمضي مكوناً من خمس حزم مركبة ممنوعة لسنن بالإضافة إلى حزمة امتصاص من النوع  $\text{LMCT}$  ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{III})\text{CT}$ ) تظهر على شكل منعطف عند طول الموجة  $\lambda = 238 \text{ nm}$ .

تميل شوارد الحديد الثلاثي في الوسط المائي الحاوي على شوارد الكربوكسيالات بشدة لتشكيل معقدات كلابوكسيالات الحديد من النوع  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{RCOO})_n]^{(3-n)+}$  حيث  $4 \geq n \geq 1$  تظهر في طيوف امتصاص هذه المعقدات ثلاث حزم شديدة وخمسة أخرى ضعيفة الشدة.

والواقع أن هذه الحزم جميعها تعزى إلى انتقالات الشحنة من المرتبطة (كربوكسيل أو هيدروكسيل) إلى المعدن (حديد ثلاثي).

إن التحال الضوئي للحموض الكربوكسيلية يتطلب استخدام ضوء طول موجته أقل من  $240 \text{ nm}$ ، في حين أن تعرض الأنواع الفعالة ضوئياً من معقدات كربوكسيالات الحديد مثل  $[\text{Fe}(\text{RCOO})_2]^+$  و  $[\text{Fe}(\text{RCOO})_2]^+$  لضوء طول موجته يقع في المجال (UV-VIS) الحاوي على حزم الامتصاص  $\text{LMCT}$  يسبب، كما هو متوقع، حدوث تفاعل أكسدة-إرجاع للمعقد.

<sup>°</sup> مدرس في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## A Spectral Study on Iron Carboxylate and Its Photoactivity

Dr. Hassan JRIKOUS<sup>†</sup>

### □ ABSTRACT □

*The spectrum of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$  in acidic aqueous solutions consists essentially of five weak spin - forbidden ligand field bands as well as one LMCT band ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(III)CT}$ ) which appear as a shoulder around  $\lambda = 238 \text{ nm}$ .*

*Ferric ions in aqueous solution containing carboxylate anions show a strong tendency to form iron carboxylate complexes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{RCOO})_n]^{(3-n)+}$  ;  $4 \geq n \geq 1$ .*

*Their absorption spectra show high intensity and five low intensity band. As a consequence, these bands can be attributed to charge transfer transitions from the ligand (RCOO or OH) to the metal Fe(III).*

*The photolysis of diphenyl carboxylic acids requires irradiation below 240 nm. But the radiation of the photoreactive species of iron carboxylate complexes  $[\text{Fe}(\text{RCOO})_2]^{2+}$  a.  $[\text{Fe}(\text{RCOO})_2]^+$  in their charge transfer bands (UV-VIS spectral region) causes, as expected, an oxidation-reduction reaction of the complex.*

---

<sup>†</sup> Lecturer at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

## 1- مقدمة:

تحتوي شاردة الحديد الثلاثي ( $Fe^{3+}$ ) على خمسة إلكترونات فردية يتوضع كل إلكترون منها في أحد المدارات (d)، والمعروف أن الحديد الثلاثي يشكل في معظم الأحيان معقدات ثمانية الوجوه تكون فيها الشاردة المركزية ( $Fe^{3+}$ ) واقعة تحت تأثير حقل الارتباط المتولد عن المرتبطات المحيطة بالشاردة المركزية، والإلكترونات الخمس موزعة على المدارات  $e_g$  و  $t_{2g}$ .

حسبما تكون شدة الحقل المتولد عن المرتبطات يكون حجم الانشطار الحاصل في المدارات (d) (المسافة بين المدارات  $t_{2g}$  و  $e_g$ ) وفي هذه الحالة يمكن التمييز بين نوعين من الحقول: حقل ضعيف وحقل شديد.

في حالة الحقل الضعيف تتوزع الإلكترونات الثلاث الأولى على المدارات  $t_{2g}$  الثلاثة في حين يتواجد الإلكترونان الرابع والخامس في المدارين العلويين  $e_g$  (الحالة الإلكترونية  $t_{2g}^3 e_g^2$ ) ويكون مجموع السبين في المعقد أعظماً  $S = \frac{5}{2}$  ويسمى معقد الحديد في هذه الحالة المعقد المرتفع السبين.

وأما في حالة الحقل الشديد فتتوزع الإلكترونات الخمس على المدارات السفلى  $t_{2g}$  على شكل زوجين وإلكترون فردي (الحالة الإلكترونية  $t_{2g}^5 e_g^0$ ) وبهذا يكون مجموع السبين في المعقد  $(S = \frac{1}{2})$  ويقال عن معقد الحديد في هذه الحالة إنه منخفض السبين.

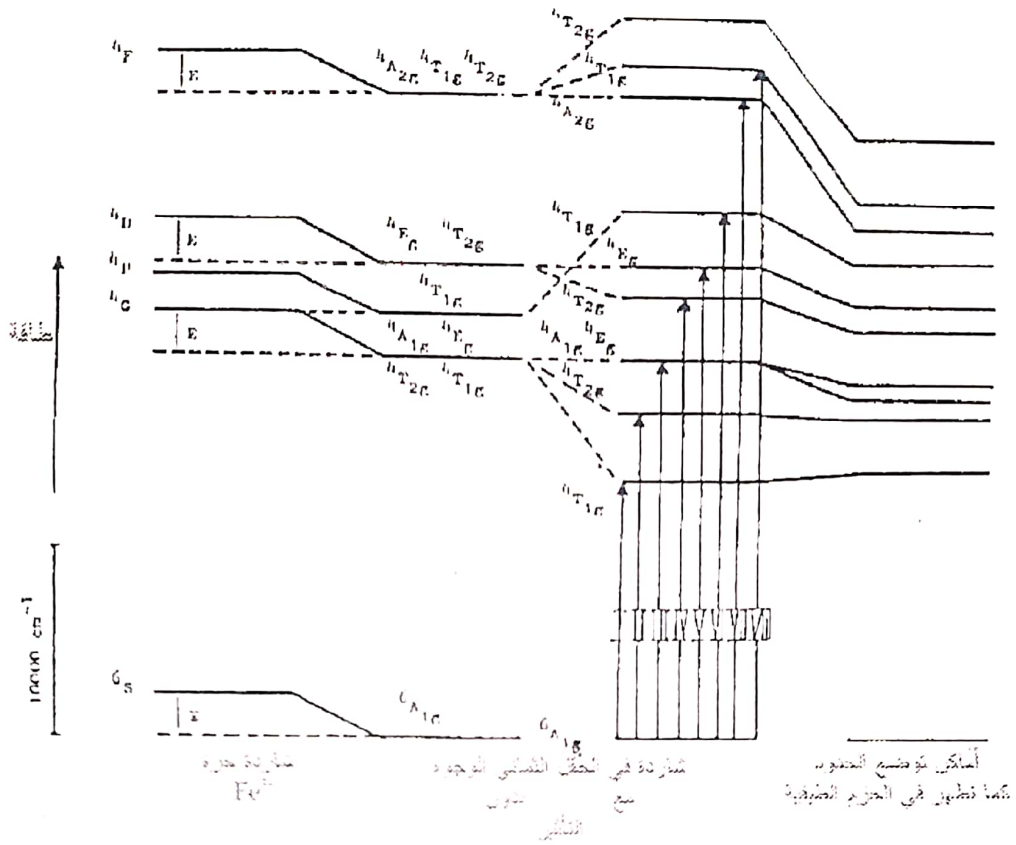
وإذا أردنا معرفة حقل الارتباط وجب علينا أن ننظر إلى المرتبطة وإلى مكان وقوعها في السلسلة الكيميائية الطيفية، التي رتبت فيها المرتبطات وفقاً لقوتها المترابطة:



وعند استعاضتنا عن مرتبطة موجودة في معقد ما بمرتبطة أخرى أقوى منها (واقعة على يمينها في السلسلة الكيميائية الطيفية) نلاحظ انزياحاً في طيف هذا المعقد، حيث تنزاح حزمة الامتصاص باتجاه الأطوال الموجبة الأقصر.

## 2- الحدود الطيفية للشاردة المعقدة $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ وطيفها الإلكتروني:

إن معقدات الحديد ذات الثمانية الوجوه الحاوية على المرتبطات الضعيفة ( $RCOO^-$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ) هي عبارة عن معقدات مرتفعة السبين حدها الطيفي الأساسي هو ( ${}^6A_{1g}$ ) الذي يتولد عن الحالة البدائية ( ${}^6S$ ) ولا ينشطر فيما بعد (انظر الشكل 1):



الشكل (1) الحدود الطيفية لشاردة المعقدة  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

لو أمعنا النظر في هذا الشكل لوجدنا إلى جانب الحد الطيفي السداسي ( ${}^6A_{1g}$ ) مجموعة من الحدود الطيفية الرباعية ( ${}^4G, {}^4P, {}^4D, {}^4F$ ) المتوضعة في السويات الطاقة الأعلى. وعلاوة على الحدود الطيفية الرباعية توجد هناك حدود طيفية ثنائية تنتمي إلى التوزع الإلكتروني ( $d^5$ ) لا يمكن تمثيلها في الشكل (1) كونها تتواجد في سويات طاقة مرتفعة.

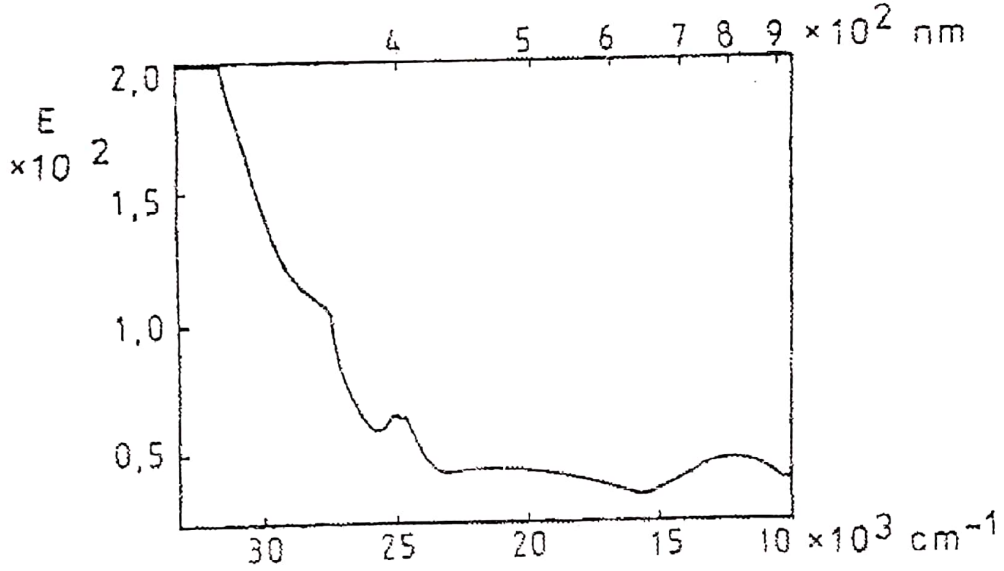
إن الانتقالات الإلكترونية من السويات الطاقة الأدنى إلى السويات الطاقة الأعلى يسبب تشكل ما يعرف بالحزم الطيفية، وهنا يمكن التمييز بين نوعين من الانتقالات، فالأول يحصل بين الحدود المختلفة الجذائية، كالانتقال الإلكتروني  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  على سبيل المثال، وتنتج عنه حزم طيفية ممنوعة السبن ضعيفة الشدة تسمى بالحزم المركبة، والانتقال الإلكتروني الآخر يتم بين الحدود ذات الجذائية نفسها وتنتج عنه حزم طيفية شديدة مسموحة السبن غالباً ما تغطي الحزم الطيفية المركبة ذات الشدة الضعيفة.

يتبين من الشكل (1) أنه لا تحصل في المعقد  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  انتقالات للإلكترونات بين حدود متساوية الجذائية، وإنما تحصل الانتقالات للإلكترونات من الحد السداسي ( ${}^6A_{1g}$ ) إلى الحدود الرباعية الواقعة في السويات الطاقة الأعلى، وهكذا يمكننا القول: إن انتقالات مسموحة السبن من النوع (d-d) لا

يمكن أن تحصل في هذا النوع من المعقدات، وما الحزم الطيفية الضعيفة الشدة التي تظهر في الشكل (2) عند الأطوال الموجية:

$$\lambda_1 = 355nm, \lambda_2 = 406nm, \lambda_3 = 410nm, \lambda_4 = 450nm, \lambda_5 = 794nm$$

إلا حزم مركبة ممنوعة السبن (معامل الامتصاصية الجزيئي  $\epsilon$ ) الموافق لهذه الأطوال الموجية صغير جداً  $[1](\epsilon \approx 0.1l.mol^{-1}.cm^{-1})$ .



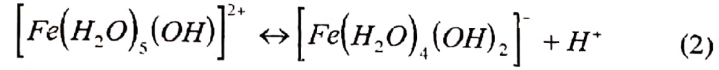
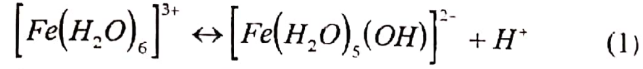
الشكل (2) الطيف الإلكتروني للشاردة المعقدة  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$   
( $0.05M Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  in  $1.0M HClO_4$ )

إضافة إلى الحزم المركبة الخمسة التي تظهر في الطيف الإلكتروني للشاردة المعقدة  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  نلاحظ وجود منطقة انعطاف عند طول الموجة  $[2](\epsilon = 4 \times 10^3 l.mol^{-1}, \lambda = 238nm)$  وهذه المنطقة ما هي بالأساس إلا حزمة امتصاص ناشئة عن الانتقال الإلكتروني ( ${}^6H_2O \rightarrow Fe(III)CT$ ) من المرتبطة  $H_2O$  إلى الشاردة المركزية  $Fe(III)$ .

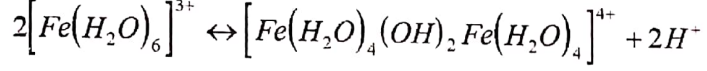
### 3- تشكل معقدات كربوكسيلات في الوسط المائي وأطيافها الإلكترونية:

إن وجود شاردة الحديد الثلاثي المائية  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  يتعلق بشكل أساسي بدرجة حموضة الوسط (pH) فإذا كانت قيمة (pH) قريبة من الصفر فإن 99% من شوارد الحديد الثلاثي تكون على شكل شوارد معقدة من النوع  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  تلون المحلول باللون الأصفر الشاحب وإذا كانت درجة الحموضة (pH=2-3) أمكن حدوث التوازنين التاليين:

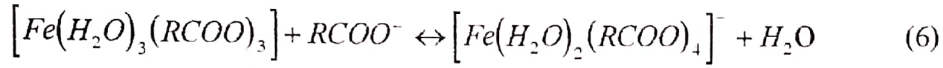
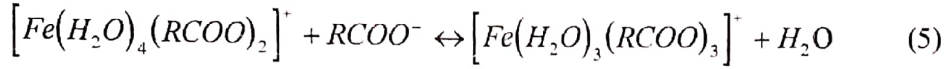
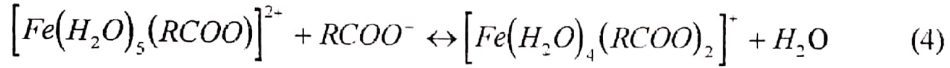
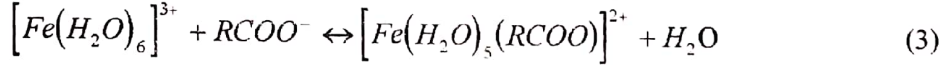
° يستعمل الرمز (CT) للدلالة على حدوث انتقال (الشحنة الإلكترونية) وهو اختصاراً لـ Charge-Transfer



وإذا أصبحت (pH>3) فعندئذ تتشكل معقدات متعددة النوى تحتوي على أكثر من شاردة مركزية.



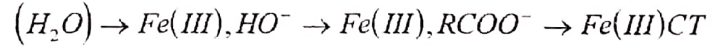
أما في الوسط الحاوي على شوارد الحديد الثلاثي وشوارد الكربوكسيلات فيتم تشكل معقدات كربوكسيلات الحديد على مراحل، كما هو مبين في المعادلات التالية:



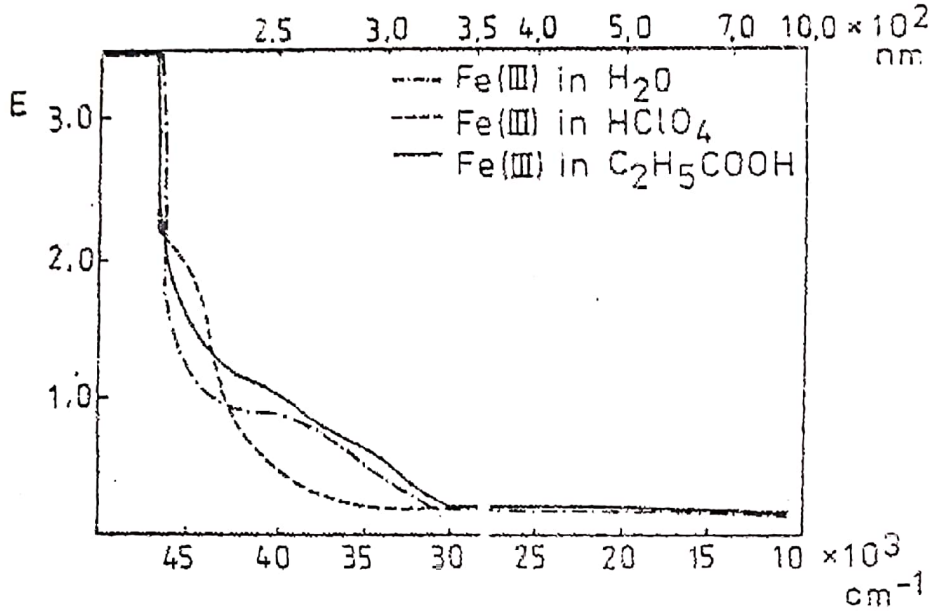
وعندما يكون تركيز شوارد الحديد الثلاثي أو الحمض الكربوكسيلي مرتفعاً تصبح الفرصة مواتية لتشكيل معقدات متعددة النوى كالمعقد  $\left[Fe_3(RCOO)_6(OH)_2\right]^+$  والمعقد  $\left[Fe_3(RCOO)_6(H_2O)_3\right]^+$  ولما كانت معقدات كربوكسيلات الحديد المبينة في المعادلات /3-6/ غير ثابتة فإنه من الصعب معرفة تراكيز هذه المعقدات في المحلول.

من جهة أخرى، إن المرتبطات ( $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $RCOO^-$ ) المتوضعة على الشاردة المركزية

Fe(III) تتجاوز في السلسلة الكيميائية الطيفية، الأمر الذي يجعل الانتقالات:



متقاربة من حيث الطاقة، وهذا ما يسبب بدوره تداخل الحزم الطيفية الناجمة عن هذه الانتقالات وتشابكها، وهكذا فإن حزم الامتصاص التي تظهر في الطيف الإلكتروني (UV/VIS) للمحلول (انظر الشكل 3) لا تصدر عن نوع واحد من المعقدات، وإنما هي حزم متداخلة لا يمكن سيرها وتمييزها كونها صادرة عن جميع المعقدات المتواجدة في المحلول.



الشكل (3) الطيف الإلكتروني لمعدنات كربوكسيلات الحديد (pH = 3)

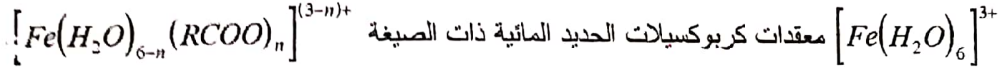
$0.0025 \text{ M Fe(NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(- - - - -)
$0.0025 \text{ M Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in $0.0025 \text{ M HClO}_4$	(- . - . - .)
$0.0025 \text{ M Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in $0.075 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	(—————)

تظهر في الشكل (3) حزمة امتصاص شديدة عند طول الموجة  $\gamma = 291 \text{ nm}$  ( $\epsilon \approx 1400 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ناتجة عن انتقال الشحنة من زمرة الهيدروكسيل إلى شاردة الحديد الثلاثي المركزية، بينما تظهر عند طولي الموجة  $\lambda_1 = 443 \text{ nm}$  و  $\lambda_2 = 461 \text{ nm}$  حزمتان ضعيفتا الشدة ( $\epsilon = 10 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) من النوع نفسه  $\text{HO} \rightarrow \text{Fe(III) CT}$ .

وأما حزم الامتصاص الناتجة عن الانتقالات الإلكترونية من النوع  $[\text{RCOO} \rightarrow \text{Fe(III)CT}]$  فتظهر عند خمسة أطوال موجية مختلفة. فعند طولي الموجة  $\lambda_1 = 284 \text{ nm}$  و  $\lambda_2 = 340 \text{ nm}$  يمكن مشاهدة حزمتين شديتين ( $\epsilon = 1000 - 1800 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) وتظهر الحزم الضعيفة الشدة عند الأطوال الموجية  $\lambda_3 = 516 \text{ nm}$  و  $\lambda_4 = 461 \text{ nm}$  و  $\lambda_5 = 443 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 20 - 40 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

#### 4-الفعالية الضوئية لمعقدات كربوكسيلات الحديد المائية:

تسلك الحموض الكربوكسيلية الاليفاتية (RCOOH) بتفاعلها مع شوارد الحديد الثلاثي المائية



والجدير بالذكر أن الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية لا تتأثر بالضوء المرئي، ويلزم لتحطيمها ضوئياً استعمال ضوء واقع في المجال فوق البنفسجي ذي الأطوال الموجية القصيرة (طاقة هذا الضوء مرتفعة جداً) [4].

وعلى العكس من ذلك، نرى أن المعقد  $\left[Fe(H_2O)_{6-n}(RCOO)_n\right]^{(3-n)+}$  الحاوي على زمرة الكربوكسيل وشاردة الحديد الثلاثي المركزية يمكن تحكيمة ضوئياً باستخدام ضوء طول موجته  $\lambda \geq 240$  nm. ويفسر ذلك بوجود الشاردة المعدنية Fe(III) التي تلعب دور المحسس الضوئي في المجال (UV/VIS). والواقع أن عملية التحطم الضوئي لمعقد كربوكسيلات الحديد هي عبارة عن تفاعل أكسدة-إرجاع يتم داخل المعقد حيث يتم انتقال الإلكترون (الشحنة) من مرتبطة الكربوكسيل إلى شاردة الحديد الثلاثي، ويرمز لهذا الانتقال بـ LMCT°. ولكي تتم عملية التحطم هذه ينبغي استعمال ضوء طول موجته يقع في المجال الضوئي نفسه الذي تظهر فيه حزم امتصاص المعقد [5].

وقد دلت التجارب والدراسات الطيفية التي أجريت في الجملة [Fe(III)/RCOOH] على تشكل معقدات فعالة ضوئياً من النمط  $\left[Fe(RCOO)_n\right]^{(3-n)+}$ ,  $4 \geq n \geq 1$ . إلا أن الفعالية الضوئية تختلف من معقد لآخر، فالمعقد  $\left[Fe(RCOO)\right]^{2+}$  أحادي الوظيفة الكربوكسيلية هو أكثر المعقدات فعالية ضوئية عندما تكون الحموض الكربوكسيلية المستعملة هي: حمض النمل وحمض الليمون [6] بينما يكون المعقد  $\left[Fe(RCOO)\right]^{2+}$ ، ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية، هو الأكثر فعالية ضوئية في حالة حمض اللين [7].

وأما المعقدات المتعددة النوى المتشكلة في الجملة [Fe(III)/RCOOH] من النمط  $\left[Fe_3O(RCOO)_6(H_2O)_3\right]^+$  أو النمط  $\left[Fe_3(RCOO)_6(OH)_2\right]^+$  فهي معقدات غير فعالة ضوئياً وتلعب دور المرشحات الداخلية للضوء فقط.

نستنتج مما سبق أن جعل المردود الكوانتي لعملية التحطم الضوئي لمعقدات كربوكسيلات الحديد أعظماً يتطلب استعمال ضوء طول موجته يقع في المجال نفسه الذي تقع فيه قمم حزم امتصاص المعقدات الفعالة ضوئياً.

° يستعمل الرمز LMCT للدلالة على حدوث انتقال الشحنة (الانتقال الإلكتروني) من المرتبطة (L) إلى الذرة المعدنية المركزية (M) وهو اختصاراً لـ Ligand to metal charge transfer.



## REFERENCES

## المراجع

1. Lever, A.B.P.: Inorganic electronic spectroscopy Elsevier Amsterdam/Oxford/New York/Tokyo 1984.
2. Kambli, U.; Gudel, J.U.: Inorg. Chem. 21 (1982) 1270.
3. Jakubov, ch.M.; Bessarabenko, B.E; Offengenden, E.Ja: Zh. Obsch. Lhim. 57 (1987) 1681.
4. Coyele, J.D.: chem. Rev. 78 (1978) 98.
5. Masumoto, A; Azuma, N.: J. phys. Chem. 92 (1988) 1830.
6. Vineze, L.; Papp, S.: J. photochem. 36 (1987) 279.
7. Bakore, G.V.; Bhardwaj, S.D.: Z. phys. Chem. Leipzig 227 (1964) 26.