

دراسة تعقيد Ce(III) و Ce(IV) مع بعض مشتقات رباعي أريل μ -إيميدو ثنائي الفوسفات

الدكتور معين نعمان*
الدكتور محمد هشام أبظلي**
نسليم طيبة***

(تاريخ الإيداع 13 / 6 / 2013. قُبِلَ للنشر في 30 / 7 / 2013)

□ ملخص □

تم تحضير المركبات الفوسفورية العضوية التالية: ثنائي فينيل ثنائي بارا نثرو فينيل إستر إيميدو ثنائي الفوسفات $(p\text{-nitroPhO})_2\text{P(O)N(H)P(O)(OPh)}_2$ ، ثنائي بارا نثرو فينيل إستر إيميدو ثنائي الفوسفات $(p\text{-nitroPhO})_2\text{P(O)N(H)P(O)(OH)}_2$ ، إذ استخدمت لتحضير معقداتها مع Ce(III) و Ce(IV) في وسط كحولي (إيتانول) وذلك من خلال مزج المحاليل الكحولية لنترات السيريوم(III) وكبريتات السيريوم(IV) كلاً على حدا مع المحاليل الكحولية للمركبات المذكورة سابقاً في درجة حرارة منخفضة (-15°C).
للتحقق من الحصول على المركبات المطلوبة ومعقداتها تمت دراسة طيفية لتلك المركبات ومعقداتها باستخدام تقنية طيوف IR و UV-visible ومن خلال تلك الطيوف استنتجنا أن المركبات التي حضرت ومعقداتها تطابقت مع تلك التي اقترحت .

الكلمات المفتاحية : تعقيد Ce(III) و Ce(IV)، ثنائي بارا نثرو فينيل إيميدو ثنائي فوسفات، ثنائي فينيل ثنائي بارا نثرو فينيل إيميدو ثنائي فوسفات

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Complexation Ce(III) and Ce(IV) with new compounds of tetra aryl μ -Imido diphosphate

Dr. Moien Nouaman*
Dr. Mohammad Hicham Abazli**
Naseem Teba***

(Received 13 / 6 / 2013. Accepted 30 / 7 / 2013)

□ ABSTRACT □

We prepared these organo phosphoric compounds: diphenyl dip-nitro phenyl ester imido diphosphate (p-nitroPhO)₂P(O)N(H)P(O)(OPh)₂, di nitro phenyl ester imido diphosphate (p-nitroPhO)₂P(O)N(H)P(O)(OH)₂. It was used to prepare their complexes with Ce(III) and Ce(IV) in alcohol . We mixed Alcoholic solution for cerium(III)nitrate and cerium(IV)sulphate both alone with alcoholic solution for organophosphoric compounds in the low temperature (-15°C).

To verify obtain the required compounds and their complexes we study it by using IR and UV-Visible technology . Then we concluded that the prepared compounds and their complexes coincided with those that have been proposed.

Key words : complexation Ce(III) and Ce(IV) , dip-nitrophenyl imido diphosphate , diphenyl dip-nitrophenyl imido diphosphate

* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, , Tishreen University, Syria

** Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science University, Syria

*** Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Syria .

مقدمة:

تعتمد المركبات العضوية للفوسفور على وجود مجموعات وظيفية شديدة الاستقرار والتي تحتوي رابطة فوسفور-أكسجين-كربون أو المشتقات العضوية لحمض الفوسفور .

أهم المجموعات الوظيفية هي (P=O) فمن السهل أن تتشكل وتقاوم التغيرات الكيميائية ويمكنها التساند مع الأيونات المعدنية.[1]

يستخدم رباعي أريل أستير إيميدو ثنائي حمض الفوسفور $(ArO)_2P(O)N(H)P(O)(OAr)_2$ ، إيميدو ثنائي ثيو حمض الفوسفور $(ArO)_2P(S)N(H)P(S)(OAr)_2$ ، رباعي فينيل ثنائي ثيو فوسفين $(Ph)_2P(S)N(H)P(S)(Ph)_2$ كمثل لمرتبطة فوسفورية عضوية ثنائية السن . [2]

أما أهمية المركبات العضوية الفوسفورية فتعود إلى أنها حموض وحيدة الوظيفة الحمضية ذات فعالية وانتقائية عالية فهي تشكل معقدات ثابتة، تستخدم أيضاً في معالجة بقايا الوقود النووي، ولمعقداتها تطبيقات عملية في الصناعات الالكترونية . [3]

فمعظم كيمياء اللانثانيدات هي لحالة الأكسدة (+3)، فبسبب حجم أيونات Ln (III) الكبيرة والكهرجائية العالية وكمون التشرد الثالث المنخفض نسبياً لللانثانيدات فإن الصفة الأيونية هي الغالبة على الارتباط ، كما أن هذه الكاتيونات تميل للارتباط مع المرتبطات المحتوية على ذرات أكسجين كذرات مانحة (وفق نظرية برسن) مثل:

مركبات ثنائي الكيتون وهي معروفة بشكل جيد ككواشف مخلبة متعددة الاستخدام لأيونات المعادن .

وإن المسافة O ---- O هي المسؤولة عن الانتقاء ، وقد تبين من خلال الدراسة المرجعية أن أكثر البنى

استقراراً عندما يكون البعد O ---- O هو 2.74 \AA ، 2.75 \AA ، 2.99 \AA . [4]

أهمية البحث وأهدافه:

يعدُّ عنصر السيريوم من أهم عناصر الأتربة النادرة صناعياً كما تعتبر معقداته مع المركبات الفوسفورية العضوية ذات تطبيقات صناعية كبيرة وخاصة في الصناعات الالكترونية، لذلك يتجسد الهدف الأساسي من هذا البحث في دراسة تحضير مركبات فوسفورية عضوية جديدة كمرتبطات وتشكيل معقداتها مع Ce(IV) و Ce(III) ودراسة بعض خواصها الفيزيائية والكيميائية.

طرائق البحث ومواده:**المواد المستخدمة :**

المواد العضوية : بترول إيتير أو إيتير البترول- بنزن- فينول- بارا نترول- فينول- ثنائي إيتيل إيتير- نترا هيدروفوران- كحول طبي 95% ، المواد اللاعضوية :أوكسي كلوريد الفوسفور- أمونيا مركزة- نترات السيريوم سداسية الماء- كبريتات السيريوم رباعية الماء- هيدريد الصوديوم- معدن الصوديوم- كلوريد الكالسيوم- خماسي كلوريد الفوسفور.

الأدوات الزجاجية والأجهزة المستخدمة :

حوجلة مصنفة أحادية العنق، حوجلة مصنفة ثنائية العنق، مكثف مرتد، مكثف بسيط، سخانة، محرك مغناطيسي، مغناطيس، بياشر، أرلنمايرات، حوجلات، قمع بوختر، قمع ترشيح، جفئات كبيرة، جفئات صغيرة، وصلات زجاجية مختلفة، ورق ترشيح، أنابيب شعرية، مضخة هواء، غاز حامل Ar و N₂، جهاز UV-Visible، جهاز IR.

طريقة العمل :

تحضير المركبات الفوسفورية المقترحة لاستخدامها كمرتبطات في معقدات Ce(III) و Ce(IV) :

1- تحضير ثنائي فينيل ثنائي بارا نيترو فينيل أسترو-إيميدو ثنائي فوسفات :
(p-nitroPhO)₂P(O)N(H)P(O)(OPh)₂

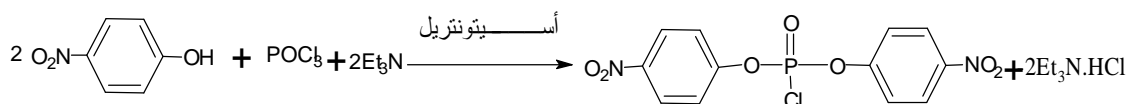
يتم هذا التحضير بجمع مكونين، كلورو ثنائي فينيل أسترو حمض الفوسفور و أميدو ثنائي بارا نيترو فينيل أسترو حمض الفوسفور بوجود قلوي قوي .

تم تحضير الأول وفق الطريقة الموجودة في المراجع [6-7-8-9-10]

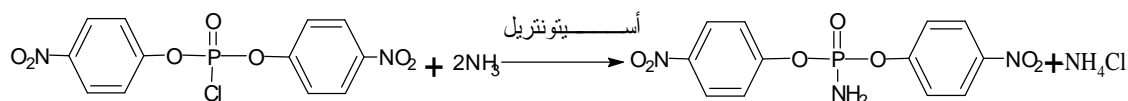
وتم تحضير الثاني على مرحلتين :

الأولى : بتحضير كلورو ثنائي بارا نيترو فينيل أسترو حمض الفوسفور: (p-nitroPhO)₂P(O)Cl

يحضر هذا المركب بحل بارا نيترو فينول في تري إيتيل أمين (الذي يعتبر مادة متفاعلة ومحل في نفس الوقت) مع التحريك والتبريد ثم يضاف POCl₃ بنسبة (1:2)، يضاف بعد ذلك أسيتونتريل كمحل لنحصل على محلول بني فاتح هو المركب الكلوريدي. [12]
يعبر عن ذلك بالمعادلة التالية :



الثانية يقرقر غاز النشادر في ناتج التفاعل السابق مع المحافظة على التحريك الجيد والتبريد بنسبة (1:2) لنحصل على لون أصفر، يوصف التفاعل بالمعادلة التالية :



نرشح ناتج التفاعل لفصل Et₃N.HCl ويبقى الأميد منحلًا في الأسيتونتريل .

تقطر الرشاحة تقطيراً بسيطاً عند درجة حرارة 82°C للتخلص من أسيتونتريل و 90°C للتخلص من تري إينيل أمين الزائد عن التفاعل .

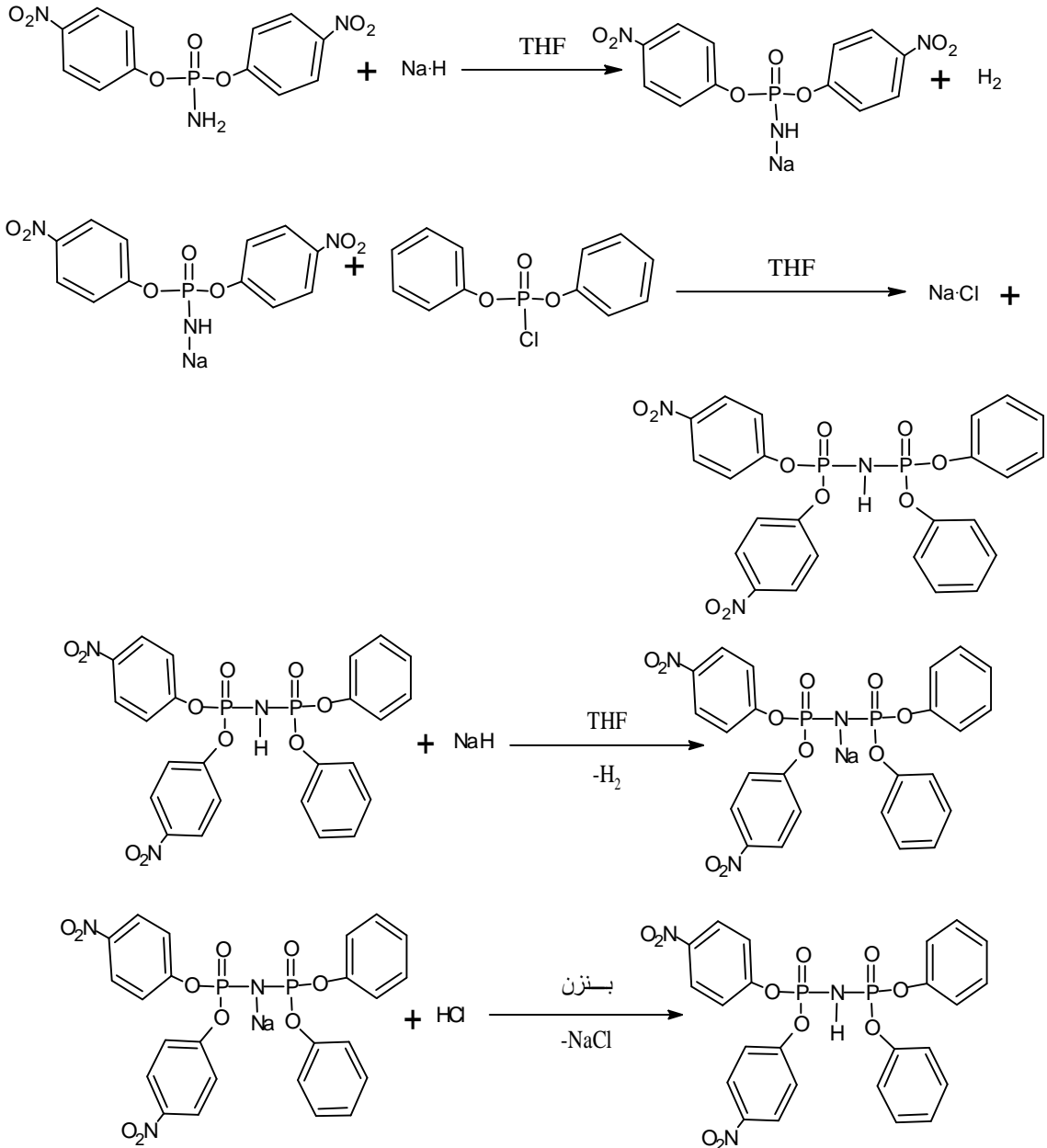
بعد انتهاء التقطير يبقى مادة سائلة بنية اللون.

يجمع المكونين كلورو ثنائي فينيل أسترو حمض الفوسفور و أميدو ثنائي بارا نيترو فينيل أسترو حمض الفوسفور بوجود NaH (60%) بنسبة (1:1:3) وباستخدام تتراهيدروفوران THF المجفف مسبقاً كمحل تحت جو حامل من غاز الآزوت حتى انتهاء انطلاق غاز الهيدروجين H₂ (حيث يلاحظ ارتفاع درجة حرارة المزيج التفاعلي)

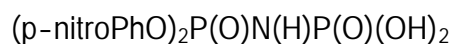
بعدها يضاف البنزن ثم الكحول للتخلص من هيدريد الصوديوم غير المتفاعل فيتكون راسب أصفر ومحلول بني، يضاف

HCl (2N) ويفصل الطوران العضوي والمائي بقمع فصل مناسب فنحصل على المركب المطلوب منحلأ في البنزن و THF ، يقطر البنزن تقطيراً بسيطاً للحصول على المركب المطلوب ، تبقى مادة سائلة بنية محمرة اللون.

يوضح المخطط التالي معادلات الاصطناع :



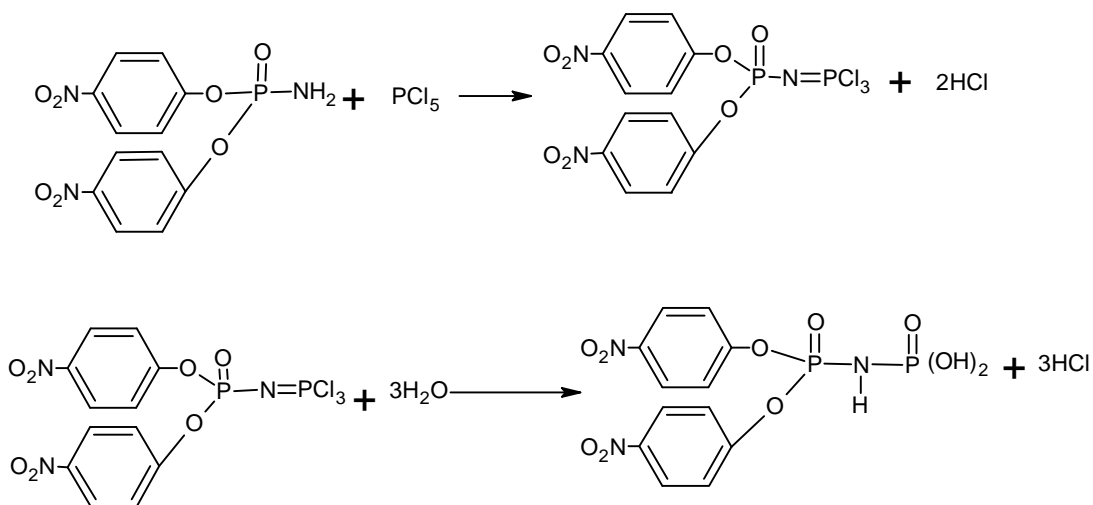
2- تحضير ثنائي بارا نيترو فينيل أسترا-إميدو ثنائي فوسفات :



يحضر هذا المركب على مرحلتين :

الأولى بمزج أميدو ثنائي بارا نيترو فينيل أسترا حمض الفوسفور المحضر سابقاً و خماسي كلوريد الفوسفور

والثانية بحلمة الناتج السابق بعد انتهاء انطلاق HCl فنحصل على مركب بلوري رمادي وفق التفاعلين التاليين :



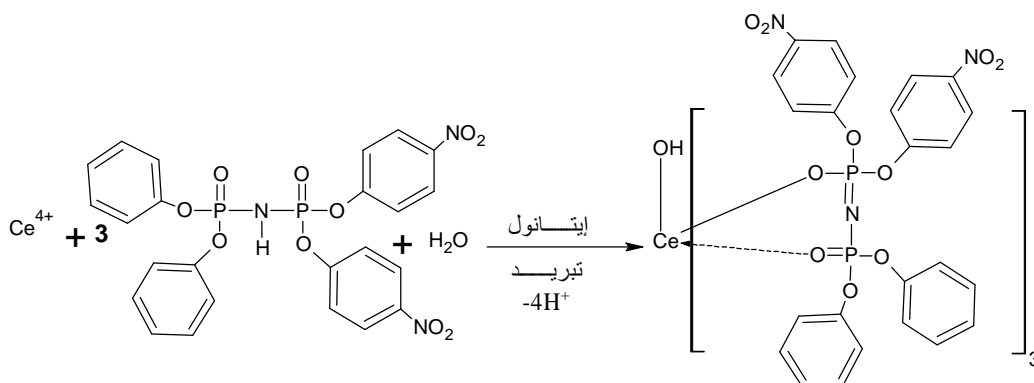
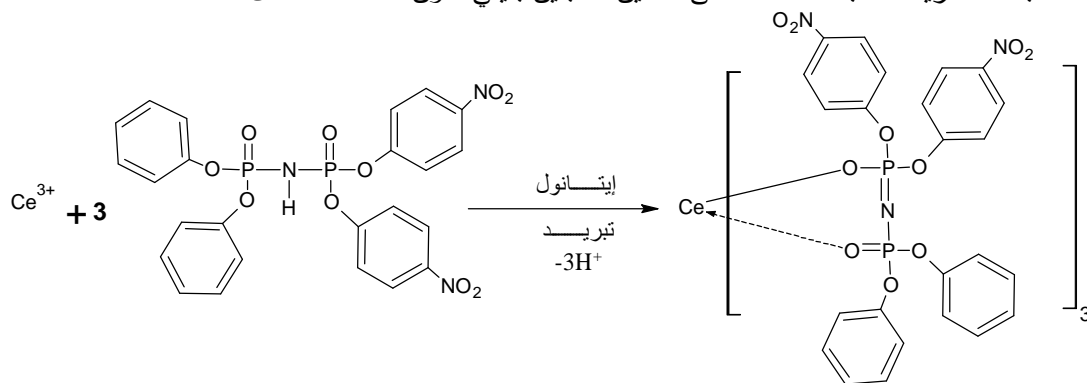
تحضير معقدات Ce(IV) و Ce(III) مع المركبات السابقة:

تحضر هذه المعقدات بمزج محلول نترات السيريوم (III) وكبريتات السيريوم (IV) كلاً على حدا في الماء في وسط كحولي مع المحلول الكحولي للمرتببات المذكورة سابقاً عند الدرجة 15C.- [11].

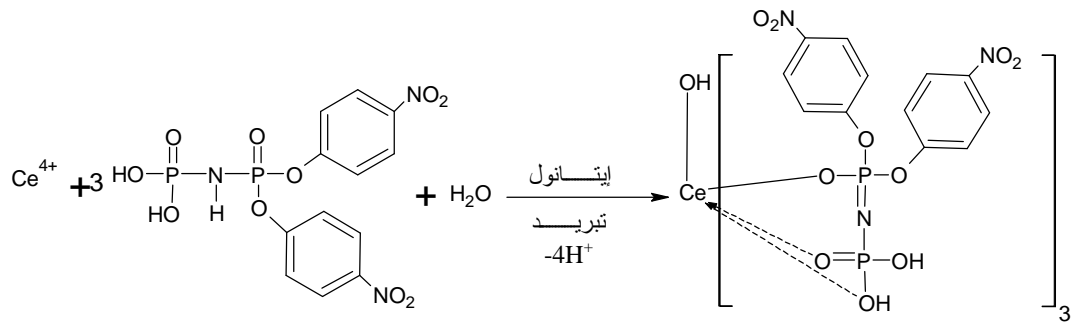
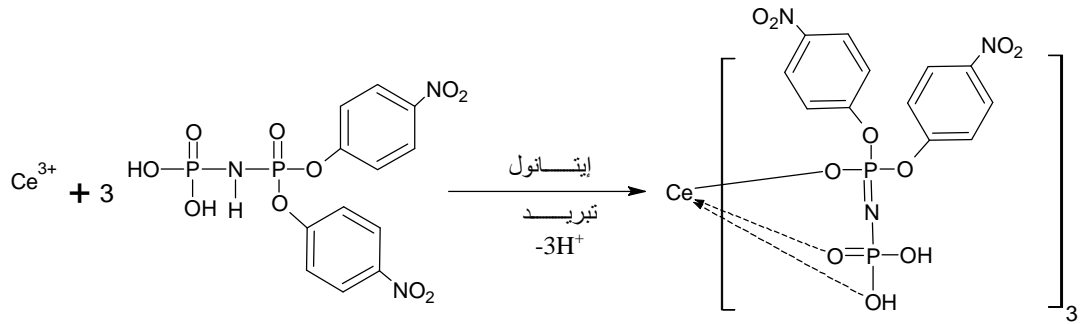
1- تشكيل معقدي Ce(IV) و Ce(III) مع ثنائي فينيل ثنائي بارا نيترو فينيل أستر μ- إيميدو ثنائي

فوسفات :

اتبعت الطريقة السابقة فحصلنا على مادتين صلبتين بنييتي اللون، معادلة التفاعل:



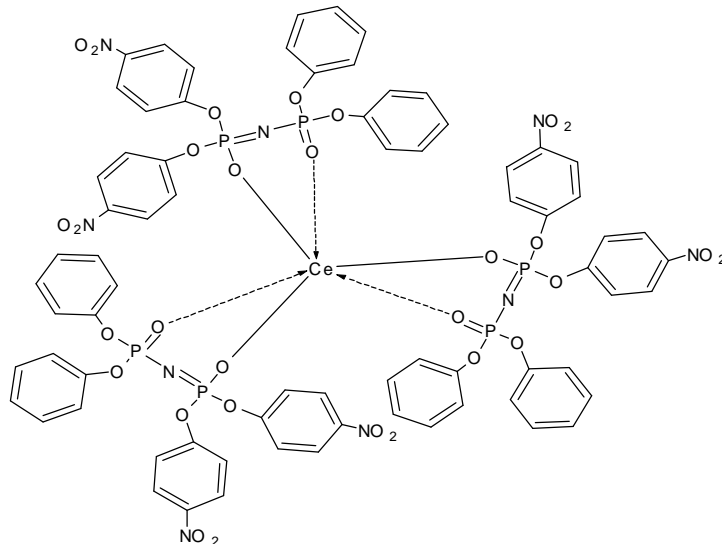
2- تشكيل معقدي Ce(III) و Ce(IV) مع ثنائي بارا نيترو فينيل أستر μ - إيميدو ثنائي فوسفات :
 اتبعت نفس الطريقة السابقة المأخوذة من المرجع [11] .
 لوحظ انحلال ضعيف للمرتبطة في الكحول.
 بعد التعقيد حصلنا على راسب رمادي لـ Ce(III) وأصفر متسخ لـ Ce(IV)، معادلة التفاعل :



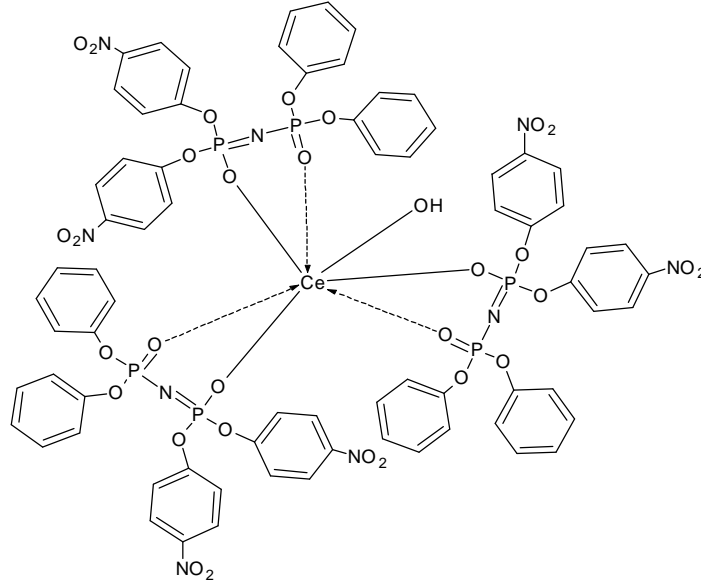
النتائج والمناقشة :

1- تشكيل معقدي Ce(III) و Ce(IV) مع ثنائي فينيل ثنائي بارا نيترو فينيل أستر μ - إيميدو ثنائي فوسفات :

الصيغة البنوية المقترحة للمعقدات وتسميتها:

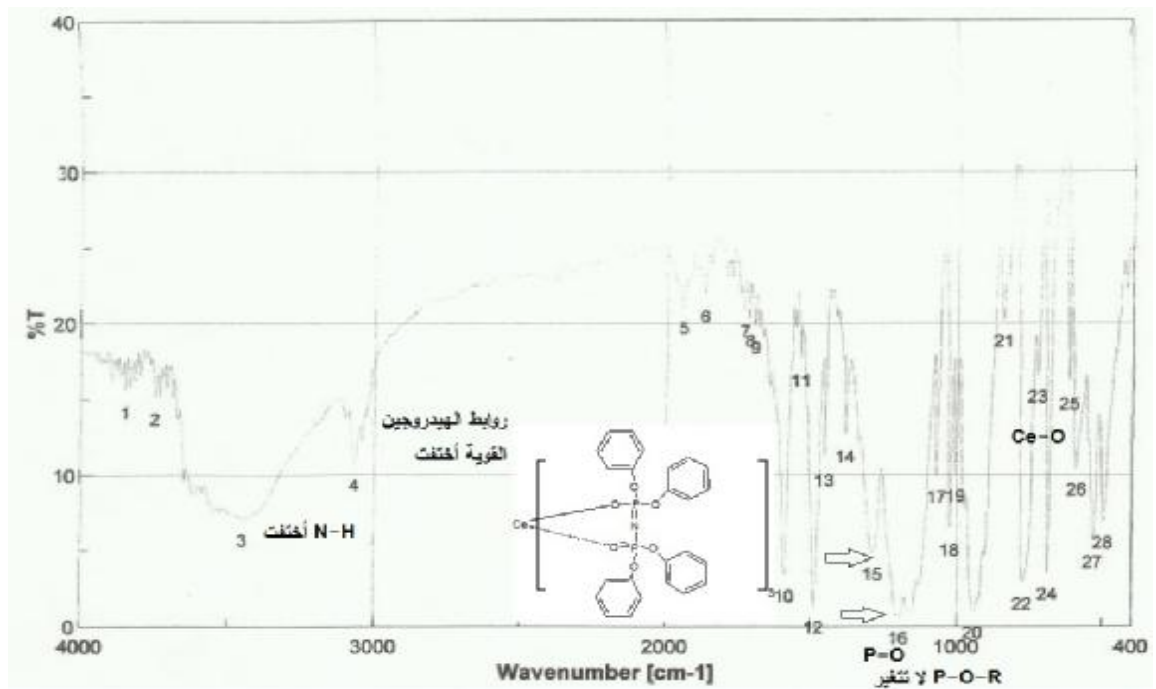


الشكل 1/ يمثل الصيغة البنوية المقترحة للمعقد TrIs(diphenyl dip-nitrophenyl imidodiphosphato)Cerium(III) العدد التساندي لـ $Ce(III) = 6$ ويتم بارتباط أيون السيريوم بثلاث روابط تكافؤية مع الأكسجين وثلاث روابط تساندية مع ذرة الأكسجين الثانية من المركب كما هو مشار إليه في الصيغة المنشورة الشكل 1/.

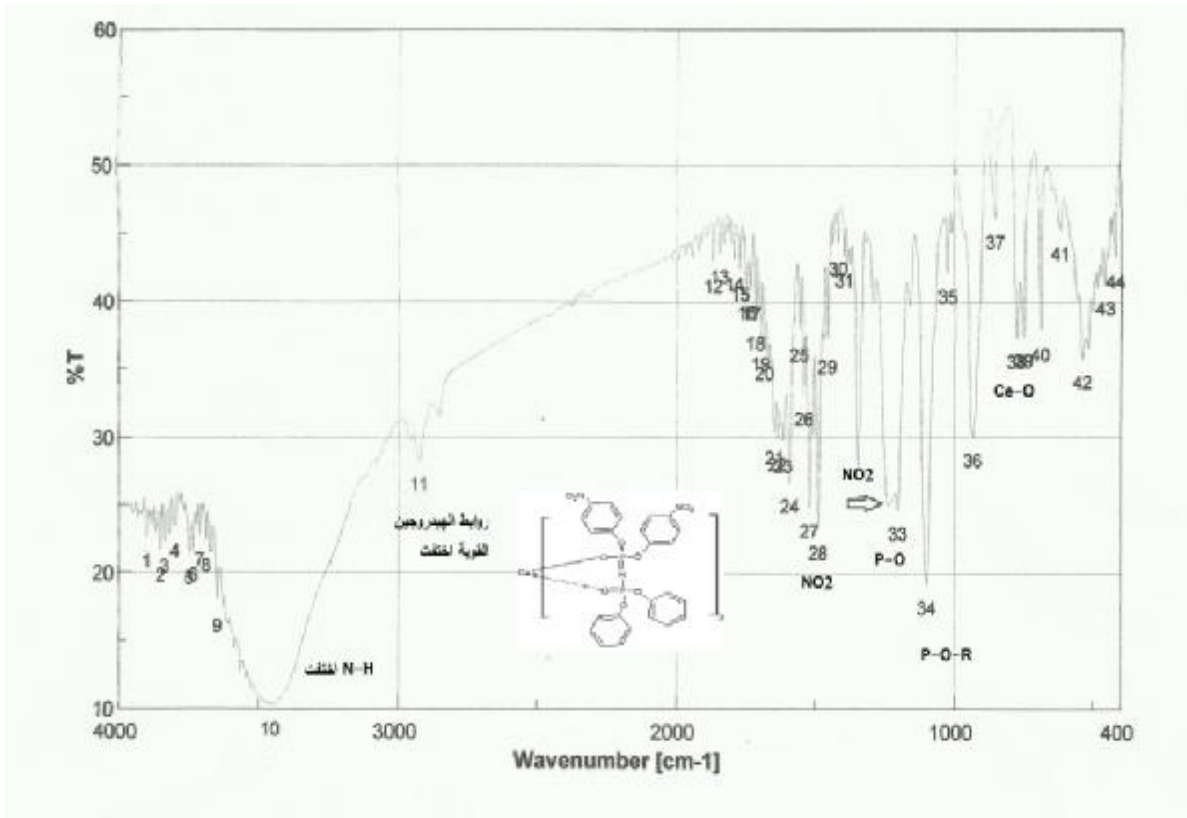


الشكل 2/ يمثل الصيغة البنوية المقترحة للمعقد TrIs(diphenyl dip-nitrophenyl imidodiphosphato) hydroxo Cerium(IV) العدد التساندي لـ $Ce(IV) = 7$ ويتم بارتباط أيون السيريوم بثلاثة روابط تكافؤية مع الأكسجين وثلاثة

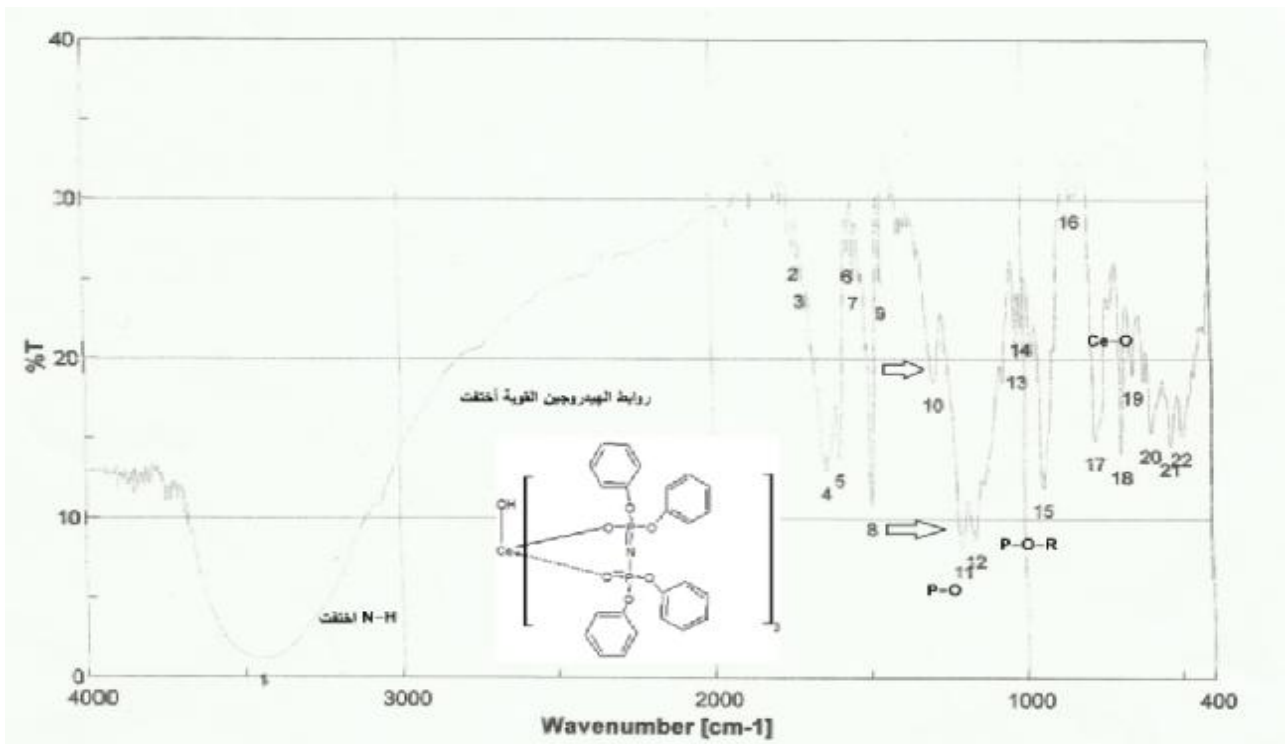
روابط تساندية مع ذرة الأكسجين الثانية في المركب ورابطة تكافؤية مع أيون OH^- (من الرطوبة) إذ تصبح شحنة المعقد معتدلة كما هو مشار إليه في الصيغة المنشورة الشكل 2/ .
تبيين الأشكال التالية طيوف IR للمعقدات التي حصلنا عليها:



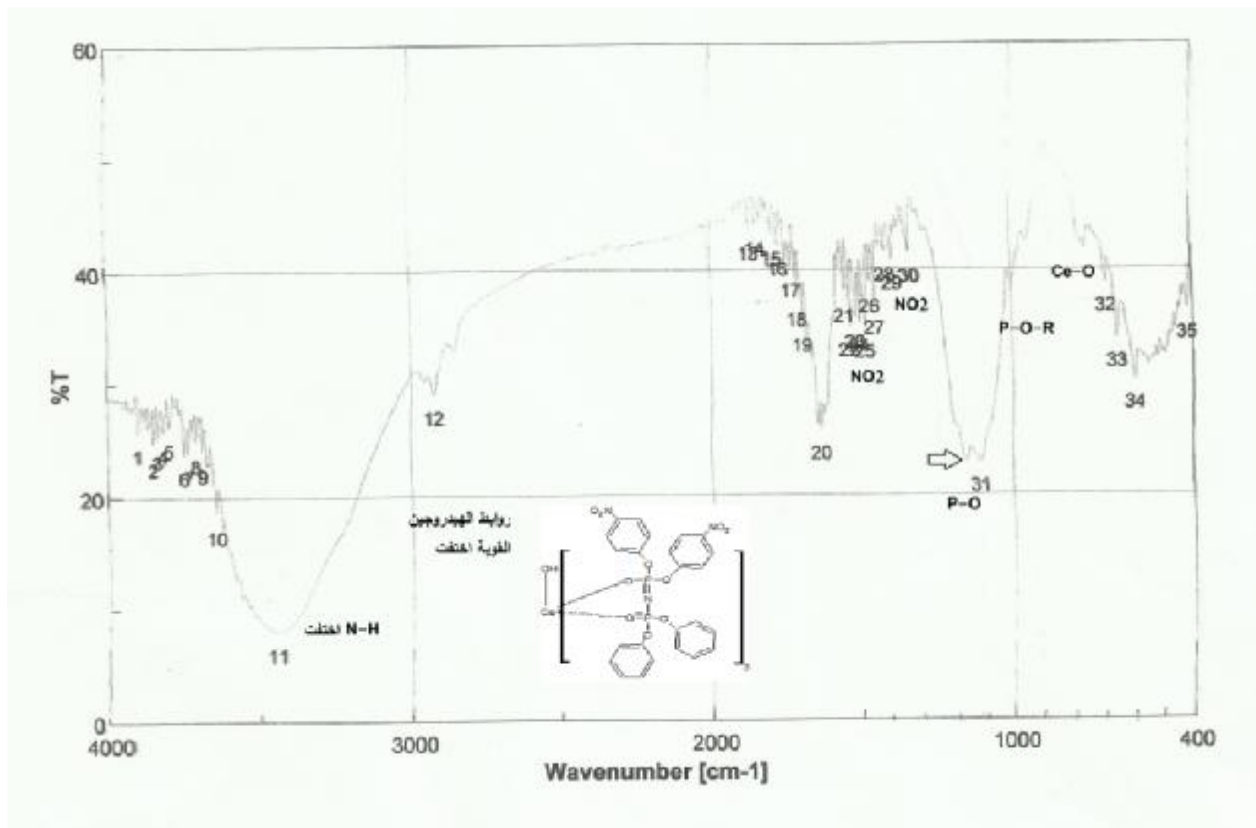
الشكل 3/ يمثل طيف IR لمعقد Tris(tetraphenyl imidodiphosphato)Cerium(III) للمقارنة



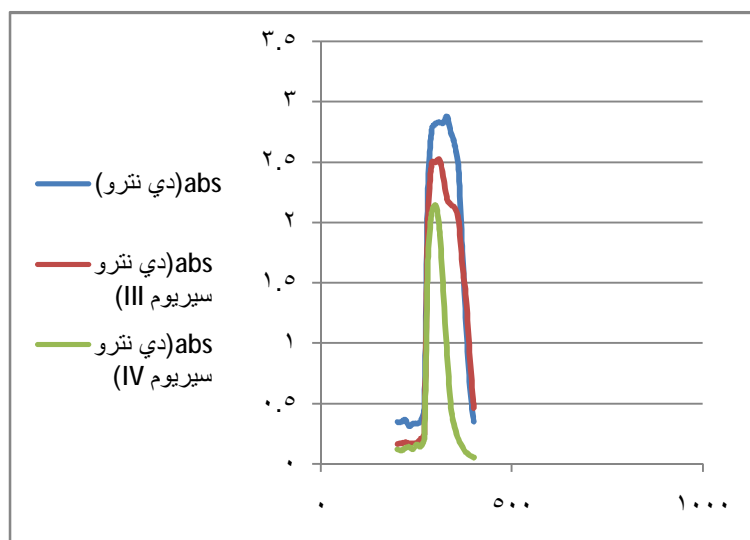
الشكل 4/ يمثل طيف IR لمعقد Tris(diphenyl dip-nitrophenyl imidodiphosphato)Cerium(III)



الشكل 5/ يمثل طيف IR لمعقد Tris(tetraphenyl imidodiphosphato) hydroxo Cerium(IV) للمقارنة



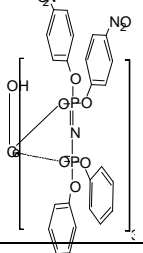
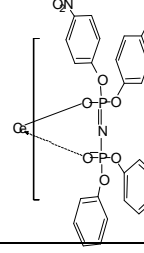
الشكل 6/ يمثل طيف IR لمعقد Tris(diphenyl dip-nitrophenyl imidodiphosphato) hydroxo Cerium(IV)



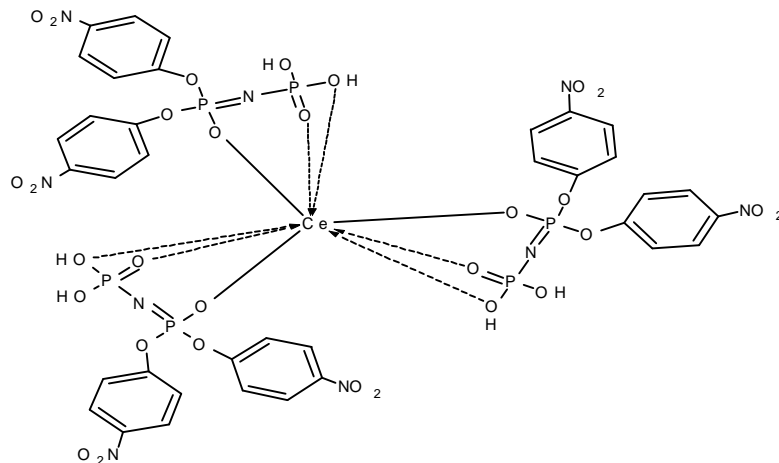
الشكل 7/ يظهر طيوف UV-Visible للمركب الفوسفوري العضوي ثنائي فينيل ثنائي بارا نثرو فينيل إيميدو ثنائي فوسفات ومعقديه Tris(diphenyl dip-nitrophenyl imidodiphosphato)Cerium(III)

imidodiphosphato) hydroxo Cerium(IV)

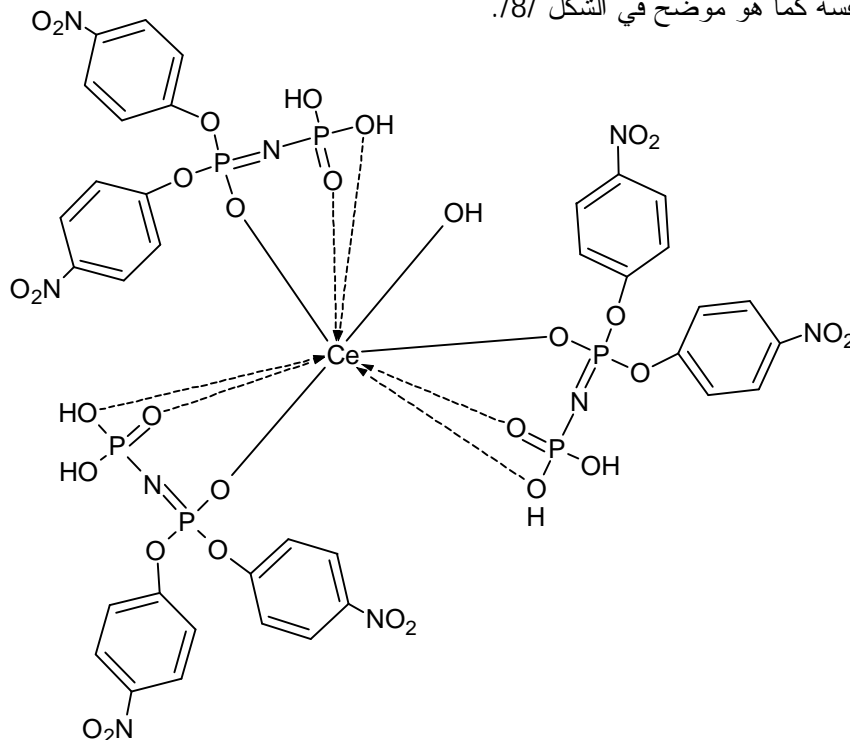
الجدول 1/ يتضمن بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المصنعة ومعقداتها مع Ce(IV) و Ce(III) وأهم الاهتزازات الموافقة لأهم الروابط في تلك المركبات ومعقداتها

المركب	الخواص	المركب	الخواص
	صلب بني		صلب بني
سائل أحمر مسود	الحالة الفيزيائية واللون		
D= 370° C وتقم	درجة الانصهار	D= 305° C وتقم	درجة الانصهار
P=O 1278 -1 اهتزازات روابط الهيدروجين القوية اختفت NH -3 P-O-R 933 , -4 1000 NO ₂ 1339 , 1489 -5 Ce-O 780 -6	بيانات طيف IR (Cm ⁻¹)	P=O 1288 -1 اهتزازات روابط الهيدروجين القوية اختفت NH -3 P-O-R 933 , 1007 -4 NO ₂ 1347 , 1489 -5 Ce-O 777 -6	بيانات طيف IR (Cm ⁻¹)
1- انزياح قمة (P=O) المشاركة في التساند . 2- ظهور قمة إضافية في طيف معقد Ce(III) واختفائها في طيف معقد Ce(IV) وذلك بسبب وجود الكترون واحد في 4f وانتقاله إلى مدارات فارغة بينما لا يوجد مثل هذا الالكترون في Ce(IV).			بيانات طيف UV- Visible

2- تشكيل معقدي Ce(IV) و Ce(III) مع ثنائي بارا نيترو فينيل أستر μ- إيميدو ثنائي فوسفات : الصيغة البنوية المقترحة للمعقدات وتسميتها :



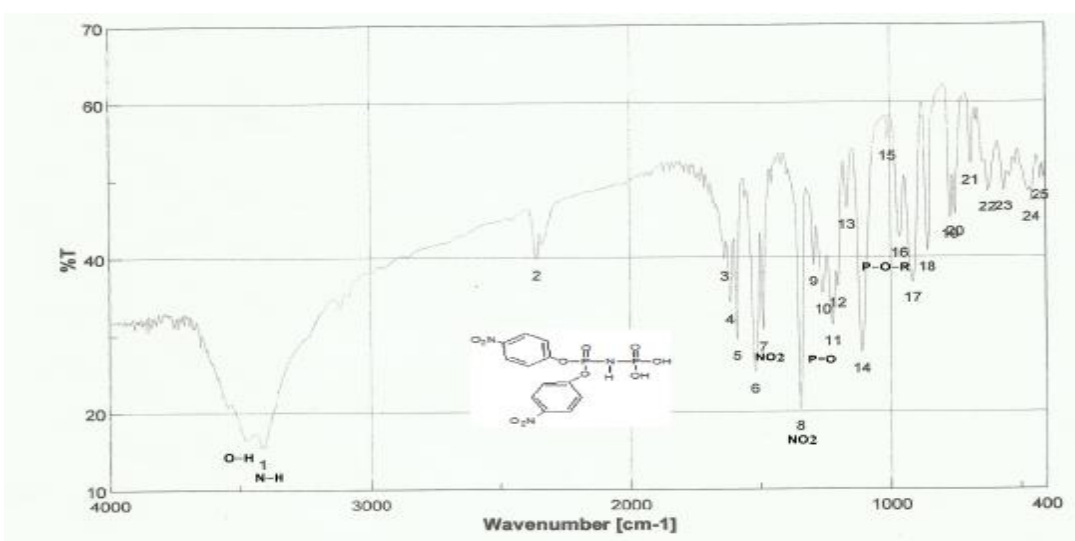
الشكل/8/ يمثل الصيغة البنوية المقترحة للمعقد $\text{TrIs(dip-nitrophenyl imidodiphosphato)Cerium(III)}$ العدد التساندي لـ $\text{Ce(III)} = 9$ ويتم بارتباط أيون السيريوم بثلاثة روابط تكافؤية مع الأكسجين وست روابط تساندية ثلاثة منها مع ذرة الأكسجين الثانية في كل جزيء وثلاثة روابط تساندية أخرى مع زمرة OH في المركب نفسه كما هو موضح في الشكل /8/.



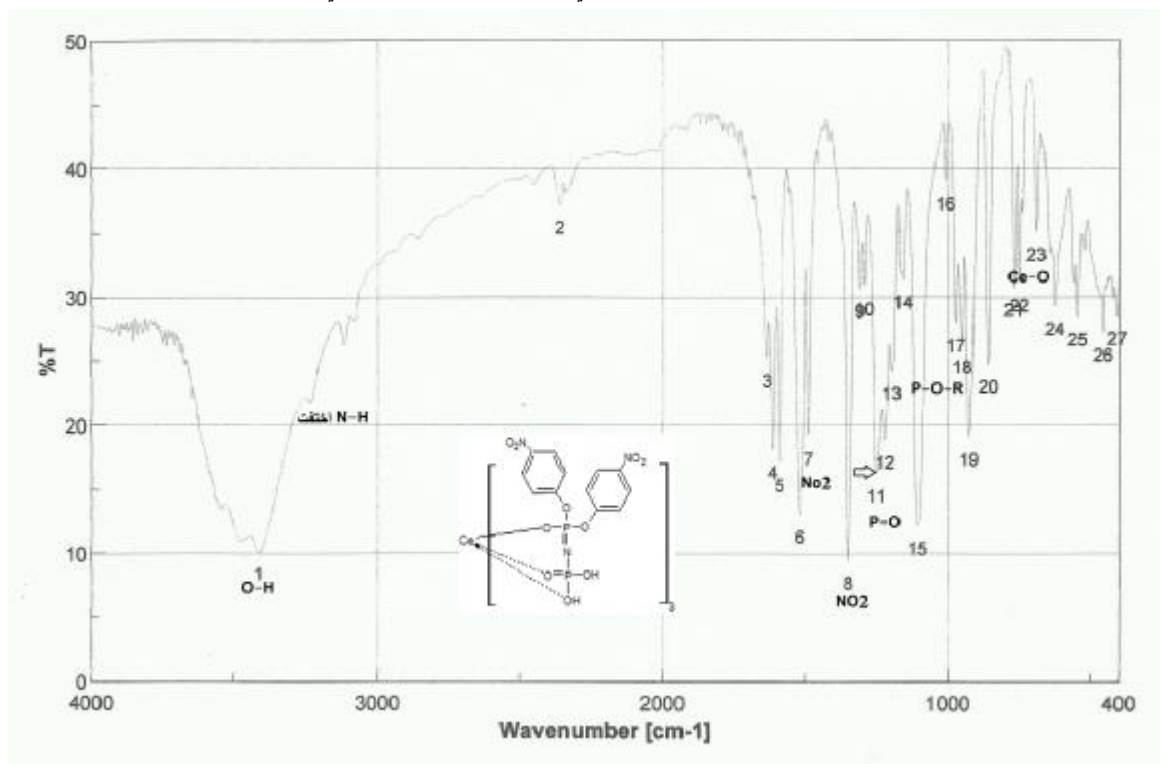
الشكل/9/ يمثل الصيغة البنوية المقترحة للمعقد $\text{TrIs(dip-nitrophenyl imidodiphosphato) hydroxo Cerium(IV)}$

العدد التساندي لـ $\text{Ce(IV)} = 10$ ويتم بارتباط أيون السيريوم بثلاثة روابط تكافؤية مع الأكسجين وست روابط تساندية ثلاثة منها مع ذرة الأكسجين الثانية في المركب وثلاثة روابط تساندية مع زمرة OH في المركب فضلاً على رابطة تكافؤية أخرى مع أيون OH^- من الرطوبة كما في الشكل /9/.

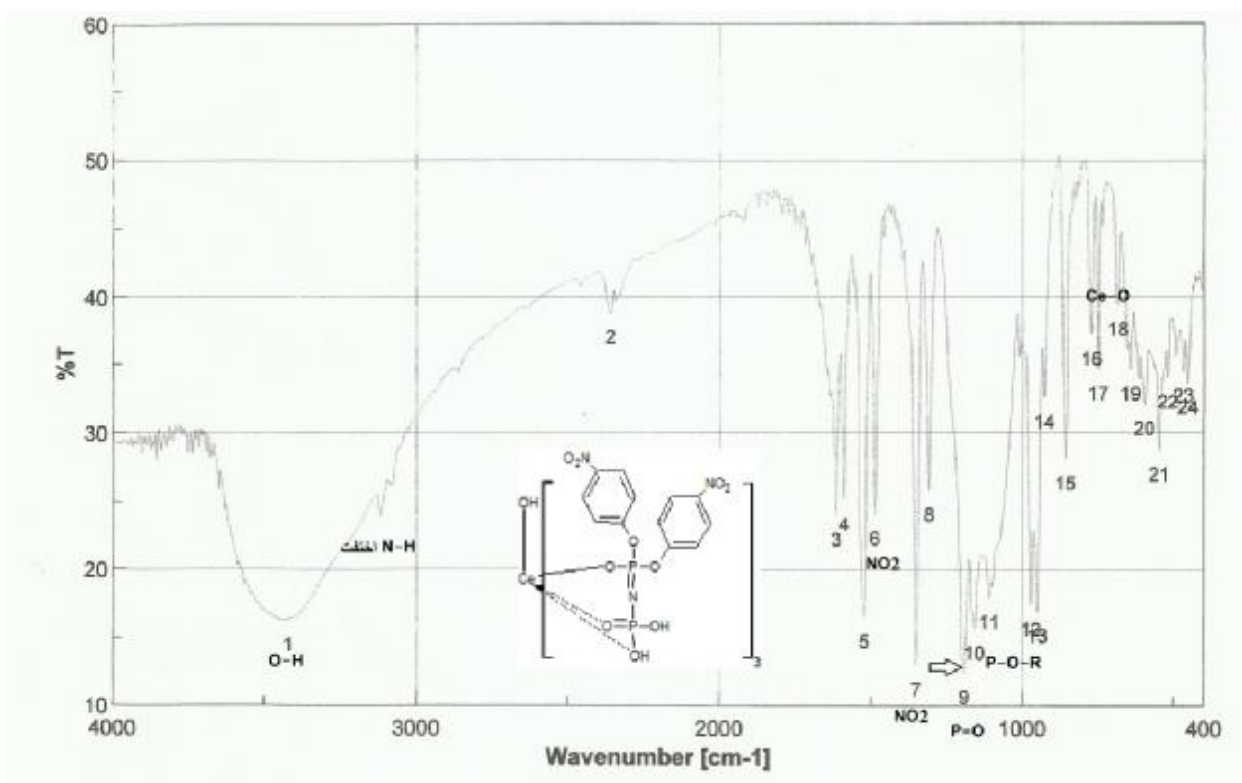
تبيين الأشكال التالية طيوف IR للمركب العضوي والمعقد الناتجين



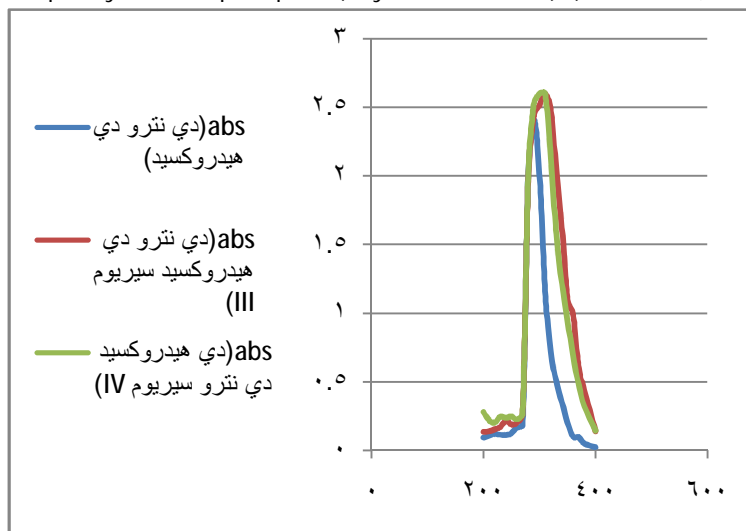
الشكل /10/ يمثل طيف IR للمركب ثنائي بارا نيترو فينيل إيميدو ثنائي فوسفات



الشكل /11/ يمثل طيف IR لمعقد Tris(dip-nitrophenyl imidodiphosphato) Cerium(III)



الشكل /12/ يمثل طيف IR لمعقد Tris(dip-nitrophenyl imidodiphosphato) hydroxo Cerium(IV)



الشكل /13/ يظهر طيوف UV-Visible للمركب الفوسفوري العضوي ثنائي بارا نيترو فينيل إيميدو ثنائي فوسفات ومعقدية Tris(dip-nitrophenyl imidodiphosphato) hydroxo Cerium(IV)، Tris(dip-nitrophenyl imidodiphosphato) Cerium(III)

الجدول /2/ يتضمن بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المصنعة ومعقداتها مع Ce(IV) و Ce(III) وأهم الاهتزازات الموافقة لأهم الروابط في تلك المركبات ومعقداتها

المركب	الخواص
بلوري رمادي	صلب رمادي
الحالة الفيزيائية واللون	الحالة الفيزيائية واللون
درجة الانصهار D= 250° C	درجة الانصهار D= 305° C
بيانات طيف IR (Cm ⁻¹)	بيانات طيف IR (Cm ⁻¹)
P=O 1220 , 1187-1 2-اهتزازات روابط الهيدروجين القوية لا يوجد NH 3415-3 P-O-R 965 , 1010-4 O-H 3500-5 NO ₂ 1489 , 1348-6	P=O 1294 , 1198-1 2-اهتزازات روابط الهيدروجين القوية لا يوجد NH 3416-5 P-O-R 951 , 1010-4 O-H 3421-5 NO ₂ 1487 , 1350-6 Ce-O 745-7
بيانات طيف UV-Visible	بيانات طيف UV-Visible
1- انزياح قمة (P=O) المشاركة في التساند . 2- ظهور قمة إضافية في طيف معقد Ce(III) واختفائها في طيف معقد Ce(IV) وذلك بسبب وجود الكترولون واحد في 4f وانتقاله إلى مدارات فارغة بينما لا يوجد مثل هذا الالكترولون في Ce(IV).	1- انزياح قمة (P=O) المشاركة في التساند . 2- ظهور قمة إضافية في طيف معقد Ce(III) واختفائها في طيف معقد Ce(IV) وذلك بسبب وجود الكترولون واحد في 4f وانتقاله إلى مدارات فارغة بينما لا يوجد مثل هذا الالكترولون في Ce(IV).

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات :

- 1- معقدات السيريوم مع المرتبطات الجديدة تعطي خواصاً واضحة ومختلفة عن معقدات رباعي فينيل أستر إيميدو ثنائي الفوسفات إذ تكون أكثر ثباتاً لأن العدد التساندي ازداد وأصبح 9 و 10 بدلاً من 6 و 7 .
- 2- معقدات السيريوم (IV) أكثر ثباتاً وذات درجات انصهار أعلى.
- 3- معقدات نثرو الفينيل أكثر ثباتاً لأنها زمرة ساحبة للإلكترونات فتزيد من الخاصية الحمضية للمرتبطة.
- 4- يمكن أن يكون لهذه المعقدات تطبيقات بيئية وطبية وبيولوجية، ويمكن أن تستخدم كرسولات ومستقبلات وفي التلفاز وفي التطبيقات الضوئية .

التوصيات:

- 1- دراسة البنية البلورية للمركبات الفوسفورية العضوية والمعقدات بواسطة X-Ray .
- 2- دراسة المركبات بواسطة بعض الأجهزة الأخرى كجهاز التحليل العنصري والطنين النووي المغناطيسي .
- 3- دراسة استخلاص هذه الأيونات وتحديد معامل الارتباط في هذه المعقدات من خلال طريقة الميل .
- 4- دراسة معقدات Ce(III) و Ce(IV) مع بعض المشتقات السابقة والحاوية على زمرة مانحة للإلكترونات واستنتاج الفرق .

المراجع :

- 1- HUGHES,T.-*DoM chemistry in the preparation of phosphine ligands for Pd-catalysed reactions*, University of Johannesburg,2009,P. 1.
- 2-Perrin,D.D. and Armarego, W.L.F.,*Purification of Laboratory chemicals*, 1988, Pergamon Press, Oxford.
- 3-Paquette,L.A.,*Encyclopaedia of Reagents for Organic Synthesis*,1995.John Wiley & Sons, New York.
- 4- ابراهيم، زينت طارق- تحضير ودراسة البلاتين(II) و البلاديوم(II) طيفياً كمعقدات مع الكاشف 4,6- ثنائي هيدروكسو-2- مركبتو بيريميدين، رسالة مقدمة إلى مجلس كلية التربية للبنات/جامعة الكوفة/-/ 2005.
- 5- Shigeo Umetani- *Molecular design of organic ligands highly selective for lanthanide metal ions- Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006) 981–984
- 6- P.Brigle u.H.Muller:Ber.72(1939)2123
- 7-A.Rieche,G.Hilgetas,G.Schramm:Ber.95(1962)381- 88
- 8- Yamasaki:Sci.Rep.Res.Inst.Tohoku Univ.A6(1954) 172-76;zit.nach/32/
- 9- Orloff et al.:Am.Soc.80(1958)727-29
- 10- H.Koehler,M.Kretschmann u.L.Jaeger:z.anorg.allg. Chem.542(1986)53
- 11- Herrman,hoang ba nang & preyer,R.(1979).Z.chem.19,187-188
- 12- E. JUDSON KING ,T. FREDERICK NICHOLSON, CXLIV. *THE PREPARATION OF PHENYL PHOSPHORIC ESTERS*, From the British Postgraduate Medical School, London 1939

