

دراسة طيفية فوتومترية لمعقدات الحديد الثلاثي مع حمض اللبن، وآلية مقترحة لتفاعل الأكسدة/إرجاع للمعقد $\{Fe[CH_3CH(OH)COO]_2\}^+$

الدكتور حسن سلمان جريكوس*

تاريخ الإيداع 23 / 2 / 2016. قُبِلَ للنشر في 1 / 11 / 2016

□ ملخص □

تمت دراسة الخصائص الطيفية لمعقدات الحديد الثلاثي مع حمض اللبن بطريقة طيفية فوتومترية. وجرى البحث في ستوكيومترية (تركيبية) المعقد الفعّال ضوئياً المتشكل في الجملة: $Fe(III)/lactate$ ، ضمن شروط تجريبية محددة؛ تتراوح فيها التراكيز الابتدائية لكل من الحديد الثلاثي وحمض اللبن ما بين: $(10^{-4} - 10^{-2} M)$ ، كما تتغير قيمة pH - الوسط ضمن المجال: (pH: 3.0-5.0).

أظهرت الدراسة أن نسبة الحديد الثلاثي إلى حمض اللبن في المعقد الفعّال ضوئياً (الأكثر قدرةً على امتصاص الضوء وتأثراً به) هي (2:1)؛ أي أنّ صيغة هذا المعقد هي: $\{Fe[CH_3CH(OH)COO]_2\}^+$.
درست امتصاصية المعقد الفعّال ضوئياً عند أطوال موجية مختلفة (350, 365, 380 nm: λ)، وتبين أنه يُبدي امتصاصاً أعظماً عند طول الموجة 365nm.

حُسبت القيمة التقريبية لمعامل الامتصاص المولي لهذا المعقد فبلغت: $212 mol.l^{-1}cm^{-1} \approx \epsilon_c$ ، والقيمة التقريبية لثابت تفككه فبلغت $K = 1.07 \times 10^{-6}$.

اقترحت آلية أولية لتفاعل التحطم الضوئي للمعقد $\{Fe[CH_3CH(OH)COO]_2\}^+$ ، بما يتوافق مع الدراسات المرجعية السابقة [1]. وهذه الآلية المقترحة تعتمد على العلاقة بين الامتصاصية وحركية التفاعل الضوئي، وليس على التحليل الكيفي والكمي لنواتج التفاعل.

الكلمات المفتاحية: معقدات الحديد الثلاثي - حمض اللبن، الطيفية الفوتومترية، المعقد الفعّال ضوئياً، ستوكيومترية المعقد.

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

Spectrophotometric Study of Iron(III)-Lactic Acid Complexes, and Suggested Mechanism for the Photoredox Reaction of the

Complex $\left\{ \text{Fe} \left[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO} \right]_2 \right\}^+$.

Dr. Hasan S. Jraikuos *

(Received 23 / 2 / 2016. Accepted 1 / 11 / 2016)

□ ABSTRACT □

The spectral characteristics of the iron(III) lactate complexes were examined by the spectrophotometric method, and the absorbance of these complexes has been studied at different wavelengths (λ : 350, 365, 380 nm).

The stoichiometry of the photoreactive complex formed in the iron(III)-lactate system has been investigated in aqueous solution under determinative experimental conditions. Initial concentrations whether of Iron(III) or of lactic acid ranged from 1.0×10^{-4} M to 1.0×10^{-2} M, and pH-values were belonging to the range [3.0–5.0].

The results showed, that the ratio of iron(III) to lactate in the photoreactive complex is 1:2, i.e. its formula is $\left\{ \text{Fe} \left[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO} \right]_2 \right\}^+$.

This complex has a maximum absorption at 365 nm. Its molecular absorption coefficient is about ($\epsilon_c \approx 212 \text{ mol.l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and its dissociation constant is about (1.07×10^{-6}).

The tentative mechanism for the photochemical decomposition of the complex $\left\{ \text{Fe} \left[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO} \right]_2 \right\}^+$ has been suggested, in agreement with the reference study [1]. The suggested mechanism depends on the relationship between the absorbance and the photoreaction kinetics, and it is not based on the qualitative or quantitative analysis of reaction products.

Key words: Iron(III)-lactate complexes, Spectrophotometric method, Photoreactive complex, Stoichiometry of the complex.

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

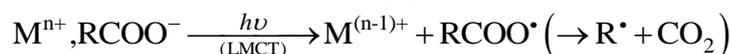
مقدمة:

باتت معقدات العناصر الانتقالية، المعروفة بالمركبات التساندية، تحظى في الآونة الأخيرة باهتمام كثير من الباحثين في مجال الكيمياء الضوئية [2,3]؛ خاصة وأن تشكيل مثل هذه المعقدات يفتح باب الوساطة الكيميائية الضوئية لتحطيم المركبات العضوية الداخلة في تركيب هذه المعقدات، مثل: الحموض الكربوكسيلية والإسترات والفينولات وغيرها، وذلك باستخدام الضوء المرئي أو فوق البنفسجي ضمن المجال (300–800 nm :λ). والجدير ذكره أن الحموض الكربوكسيلية لا تتأثر بالضوء المرئي ما لم تتحد مع أيونات العناصر الانتقالية، التي تؤدي دور المستقبلات والمحسسات الضوئية داخل المركبات التساندية. وهنا يبرز الدور المهم للكيمياء الضوئية في معالجة هذه الظاهرة، حيث يلجأ العلماء إلى تحويل الحموض الكربوكسيلية إلى معقدات (مركبات تساندية) حساسة للضوء المرئي، يمكن أن تتفكك بفعل ضوء الشمس.

وتأسيساً على ما تقدم، ينبغي التعرف على هوية المعقدات الفعالة ضوئياً التي تتشكل في الجملة $(M^{n+}, RCOO^-)$ ، وذلك من خلال الدراسات الفوتومترية (الطيفية الضوئية) التي تقودنا إلى تحديد ستوكيومترية (تركيبية) المعقد الفعال ضوئياً؛ أي إلى معرفة النسبة العددية بين مرتبطات الكربوكسيل والأيون المعدني المركزي: $(RCOO^-/Mn^{n+})$ في هذا المعقد.

وتجدر الإشارة إلى أن الدراسات الفوتومترية السابقة التي تناولت معقدات حمض اللبن مع أيونات الحديد الثلاثي $Fe(III)/lactate$ لم تتفق على هوية المعقد الفعال ضوئياً؛ فالباحث Bertin Batsch توصل إلى أن المعقد الأحادي الكربوكسيل $\{Fe[CH_3CH(OH)COO]\}^{2+}$ هو الفعال ضوئياً [4]، وسار على نهجه الباحث Pozdnyakov وزملاؤه [1]، أما الباحث Bakore وزميله Bhardwaj فقد أشارا إلى أن المعقد الثنائي الكربوكسيل $\{Fe[CH_3CH(OH)COO]_2\}^+$ هو الفعال ضوئياً [5]. لذا كان لابد لنا من حسم هذا الخلاف من خلال بحثنا الحالي؛ تمهيداً لدراساتنا اللاحقة التي سنركز على بعض التفاعلات الضوئية التي يمكن أن تجري في الوسط المائي بوجود حمض اللبن والحديد الثلاثي.

وعموماً، فإن آلية تفاعل الأكسدة الضوئية للحموض الكربوكسيلية في الوسط المائي بوجود الأيونات المعدنية لبعض العناصر الانتقالية (حديد ثلاثي، يورانيوم سداسي... إلخ)، والتي تُفضي إلى نزع غاز ثنائي أكسيد الكربون من الحمض الكربوكسيلي، تبدأ بتشكيل معقد كربوكسيلات المعدن $(M^{n+}, RCOO^-)$ ومن ثم انتقال الشحنة من المرتبطة إلى المعدن (LMCT) Ligand to Metal Charge Transfer؛ أي انتقال الإلكترون من أيون الكربوكسيل إلى الأيون المعدني المركزي، وفق المعادلة [6]:

**أهمية البحث وأهدافه:**

تكمن أهمية الدراسات الطيفية الفوتومترية (التحليل الطيفي للضوء) لمعقدات كربوكسيلات المعدن في كونها تساعد في التعرف على المعقدات ذات الفعالية الضوئية (الأكثر امتصاصاً للضوء) وفي تحديد ستوكيومترية (تركيبية) هذه المعقدات.

ويهدف البحث إلى دراسة الخصائص الطيفية لمعقدات الحديد الثلاثي مع حمض اللبني بطريقة طيفية فوتومترية، وذلك بهدف التوصل إلى معرفة المعقد الأكثر امتصاصاً للضوء (الفعال ضوئياً) وتحديد تركيبته بمعرفة عدد زمر الكربوكسيل المرتبطة بأيون الحديد الثلاثي. وسنجري دراسة حركية، تخص المعقد الفعال ضوئياً، نتوصل من خلالها إلى تحديد قيمة كل من معامل الامتصاص المولي وثابت تفكك هذا المعقد. وسنقترح آلية محتملة لتفاعل الأكسدة / الإرجاع الضوئي الذي يخضع له المعقد الفعال ضوئياً، تعتمد على العلاقة بين امتصاصية المعقد وحركية التفاعل الضوئي الحاصل؛ أي على العلاقة بين سرعة تفكك المعقد الفعال ضوئياً وامتصاصيته: $A = \epsilon_c \cdot [C] \cdot d$ ، التي تتناسب طرماً مع تركيزه $[C]$.

طرائق البحث ومواده:

المواد الكيميائية: تم استخدام كل من نترات الحديد $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ وحمض اللبني $CH_3CH(OH)COOH$ ، من الصنف التجاري العادي، بالإضافة إلى الماء المقطر في تحضير المحلول الأم (*Stock solutions*) لكل من أيونات الحديد الثلاثي $Fe(III)$ واللائكات L^- ؛ $L^- \equiv CH_3CH(OH)COO^-$ ، على التوالي. وكان تركيز كل من هذين المحلولين على النحو الآتي: $[Fe(III)] = 5.0 \times 10^{-3} M$ و $[L^-] = 10^{-2} M$.

جرى استخدام المحلول الأم، سواء للحديد الثلاثي أو لحمض اللبني، في عملية تحضير محاليل معقدات الحديد الثلاثي مع حمض اللبني، حيث كان يتم مزج المحلولين بكميات حجمية متفاوتة لتحضير عينة حجمها (50ml) من محلول المعقد $[FeL_n(H_2O)_{6-n}]^{(+3-n)}$. وتُركت المحاليل المحضرة بعيداً عن الضوء.

الطرائق والأجهزة:

تراوحت قيم pH للمحاليل المحضرة ضمن المجال (pH: 3.0–5.0)، وجرى تحديد قيمة الـ pH باستخدام إلكترومتر من النوع: *Sartorius Professional Meter PP-50*. أما القياسات الطيفية الفوتومترية التي أجريت على هذه المحاليل فقد تم الحصول عليها باستخدام جهاز من النوع: *PG INSTRUMENTS Limited; T 60U UV-Visible Spectrophotometer*. وجرى قياس امتصاصية المحاليل عند الأطوال الموجية (350, 365, 380 nm) باستخدام حجيرات كوارتز يبلغ مسار الضوء فيها واحد سنتيمتر ($d = 1cm$)، وذلك بعد أن تمت معايرة الجهاز عند كل طول موجي من الأطوال الموجية الثلاثة، المشار إليها أعلاه. وتجدر الإشارة إلى أن جميع التجارب والقياسات قد أجريت في درجة حرارة الغرفة بعيداً عن التأثير المباشر للضوء.

النتائج والمناقشة:

تم تحضير محاليل معقدات الحديد الثلاثي مع حمض اللبني بوجود كميات زائدة من الحمض، وذلك إفساحاً بالمجال لتشكّل معقدات متعدّدة الكربوكسيل من النمط $[FeL_n(H_2O)_{6-n}]^{(+3-n)}$ تكون فيها قيمة (n) أكبر من

الواحد؛ حيث: $L \equiv \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$. وفيما يلي سنستخدم الصيغة المختصرة $[\text{FeL}_n]^{(+3-n)}$ للتعبير عن معقد الحديد الثلاثي مع حمض اللبن، عوضاً عن الصيغة السابقة الحاوية على جزيئات الماء. قمنا بقياس امتصاصية كل محلول من المحاليل المحضرة عند ثلاثة أطوال موجية مختلفة (λ : 350, 365, 380 nm)، فوجدنا أن امتصاصية هذه المحاليل لا تتأثر على نحو ملموس بتغيرات pH الوسط ضمن المجال (3.0–5.0 pH)، وأن جميع المحاليل المدروسة أبدت امتصاصاً أعظماً عند طول الموجة (365 nm). والجدول (1) – الآتي – يتضمّن النتائج التجريبية التي تمّ الحصول عليها.

ستوكيومترية المعقد الفعال ضوئياً:

أشير في دراسات سابقة إلى أن أيونات الحديد الثلاثي تشكل في الوسط المائي مع بعض الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية معقدات فعالة ضوئياً أحادية الكربوكسيل، وأخرى غير فعالة ضوئياً متعددة الكربوكسيل [7]. وللاستدلال على ستوكيومترية (تركيبية) المعقد الأكثر امتصاصاً للضوء (الفعال ضوئياً)، من بين المعقدات التي قمنا بتحضيرها وقياس امتصاصيتها، ينبغي بادئ ذي بدء الاستفادة من البيانات والمعطيات المتضمنة في الجدول (1) من أجل حساب نسبة الحديد الثلاثي إلى حمض اللبن في المعقد المدروس؛ أي من أجل حساب عدد زمر الكربوكسيل (L) المرتبطة بأيون الحديد الثلاثي Fe(III) في المعقد $[\text{FeL}_n]^{(+3-n)}$.

والجدير ذكره، أنه يمكن حساب نسبة الحديد إلى الحمض Fe(III):L في المعقد المدروس من خلال حساب الكسر المولي للحديد الثلاثي في محلول المزيج؛ حيث يجري حساب تركيز كل من الحديد الثلاثي Fe(III) وحمض اللبن L في حجم مقداره (50 ml) من المزيج، من أجل جميع المحاليل المحضرة، وذلك باستخدام القانون الخاص بتعدد المحاليل ($M_1V_1 = M_2V_2$)، ومن ثم يتمّ حساب الكسر المولي للحديد الثلاثي $X_{\text{Fe(III)}}$ باستخدام العلاقة:

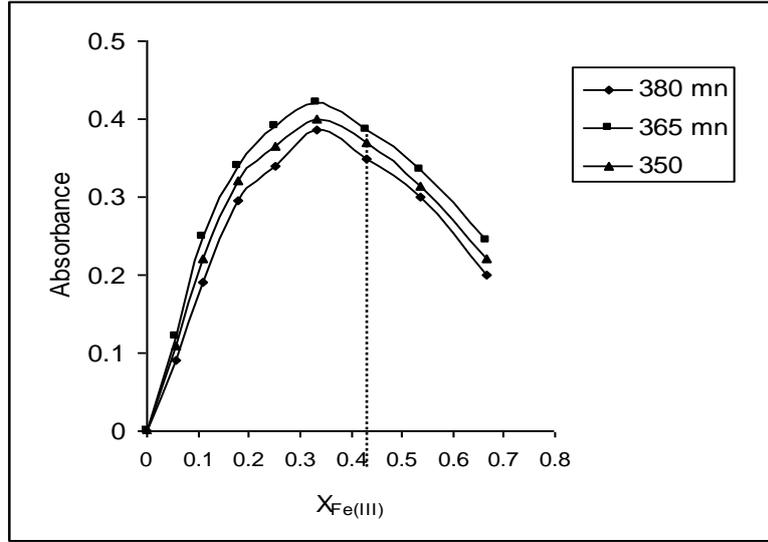
$$X_{\text{Fe(III)}} = \frac{n_{\text{Fe(III)}}}{n_{\text{Fe(III)}} + n_L} = \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(III)}] + [\text{L}]}$$

الجدول (1): الامتصاصية (A) والكسر المولي $X_{\text{Fe(III)}}$ في مزيج $\text{Fe(III)} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ و $[\text{L}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ عند أطوال موجية مختلفة (λ : 350, 365, 380 nm).

حجوم مكونات المحلول (ml)		$X_{\text{Fe(III)}}$ في مزيج حجمه (50 ml)			الامتصاصية (A)		
الحمض L	Fe(III)	[L]	[Fe(III)]	$X_{\text{Fe(III)}}$	350 mn	365 mn	380 mn
50	0	0.010	0	0	0	0	0
45	5	0.009	0.0025	0.055	0.110	0.120	0.090
40	10	0.008	0.0010	0.111	0.220	0.250	0.190
35	15	0.007	0.0015	0.177	0.320	0.340	0.295
30	20	0.006	0.0020	0.250	0.365	0.390	0.340
25	25	0.005	0.0025	0.333	0.400	0.420	0.385
20	30	0.004	0.0030	0.429	0.370	0.385	0.350

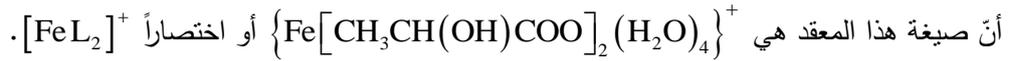
15	35	0.003	0.0035	0.538	0.315	0.335	0.300
10	40	0.002	0.0040	0.667	0.220	0.245	0.200

إنّ التمثيل البيانيّ للمعطيات التجريبية المبينة في الجدول (1)، برسم تغيّرات الامتصاصية للمعدّ $[FeL_n]^{(+3-n)}$ بدلالة الكسر المولي للحديد الثلاثي في هذا المعدّ، يُظهر بوضوح - كما هو مبين في الشكل (1) - أنّ الامتصاصية قد بلغت قيمتها العظمى، من أجل الأطوال الموجية المختلفة (350, 365, 380 nm) عندما كانت قيمة الكسر المولي للحديد الثلاثي تساوي 0.333؛ أي $\frac{1}{3}$.



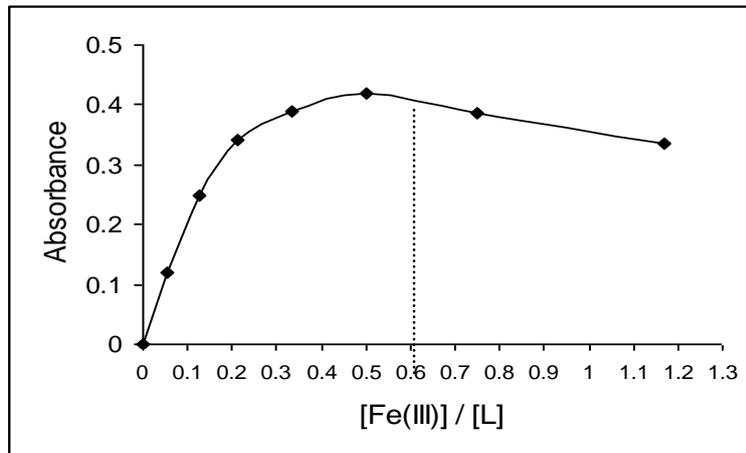
الشكل (1): تغيّرات الامتصاصية (A) بدلالة الكسر المولي للحديد الثلاثي $X_{Fe(III)}$

وهذا يعني أنّ نسبة الحديد الثلاثي إلى حمض اللبّين Fe(III) : L في المعدّ الفعّال ضوئياً هي (1:2)؛ أي



وتجدر الإشارة إلى أنّ الرّسم البياني لتغيّرات الامتصاصية بدلالة النسبة بين تركيزي الحديد الثلاثي وحمض

اللبّين $[Fe(III)]/[L]$ يؤدّي أيضاً إلى استنتاج الصيغة الكيميائية للمعدّ الفعّال ضوئياً.



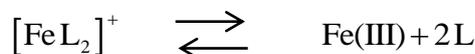
الشكل (2): تغيّرات الامتصاصية (A) بدلالة $[Fe(III)]/[L]$

وكما يبدو في الشكل (2) فإن الانعطاف (الانكسار) الحادّ المقابل للامتصاصية العظمى يحدث عندما يكون $[Fe(III)]/[L] = 0.5$ ، وهذا يدلّ على أنّ نسبة الحديد الثلاثي إلى حمض اللّبن في المعقد الفعّال ضوئياً هي: $Fe(III):L = 1:2$.

حساب قيمة معامل الامتصاص المولي ϵ وثابت التفكك K للمعقد $[FeL_2]^+$

من أجل هذا الغرض عمدنا إلى تحضير محاليل جديدة تباينت فيها تراكيز كلّ من الحديد الثلاثي وحمض اللّبن تبايناً كبيراً، فبعض هذه المحاليل جعلنا فيها تركيز الحديد ثابتاً؛ $[Fe(III)] = 5.0 \times 10^{-3} M$ ، وتركيز حمض اللّبن متغيّراً، مع مراعاة أن $[L] \gg [Fe(III)]$ ، وفي بعضها الآخر جعلنا تركيز حمض اللّبن ثابتاً؛ $[L] = 5.0 \times 10^{-3} M$ ، وتركيز الحديد الثلاثي متغيّراً، مع مراعاة أن: $[L] \gg [Fe(III)]$. ومن ثمّ قمنا بقياس امتصاصية هذه المحاليل عند طول الموجة (365 nm) فحصلنا على النتائج المبينة في الجدول (2).

يتفكك المعقد $[FeL_2]^+$ في الوسط المائيّ وفق المعادلة:



ولو عبّرنا عن المعقد $[FeL_2]^+$ بالرمز المختصر C (الحرف الأول من كلمة Complex) لأمكننا كتابة



الجدول (2): امتصاصية بعض محاليل معقدات الحديد الثلاثي مع حمض اللّبن ($\lambda: 365 nm$)

[Fe(III)]	[L] × 10 ⁴ M	Absorbance	[L]	[Fe(III)] × 10 ⁴ M	Absorbance
5.0 × 10 ⁻³ M	0	0.008	5.0 × 10 ⁻³ M	0	0
	1.0	0.022		1.0	0.018
	2.0	0.032		2.0	0.038
	3.0	0.044		3.0	0.056
	4.0	0.056		4.0	0.076
	5.0	0.066		5.0	0.094
	6.0	0.074		6.0	0.116
	7.0	0.086		7.0	0.134
	8.0	0.096		8.0	0.152
	9.0	0.104		9.0	0.170

فمن أجل الحالة الأولى، التي يكون فيها تركيز الحديد ثابتاً، $[Fe(III)] = 5.0 \times 10^{-3} M$ ، يُعرّف ثابت تفكك المعقد C بالعلاقة:

$$K = \frac{[Fe(III)] \cdot \{[L] - 2[C]\}^2}{[C]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ومن أجل الحالة الثانية التي يكون فيها تركيز حمض اللّبن ثابتاً؛ $[L] = 5.0 \times 10^{-3} M$ ، يُعرّف ثابت تفكك المعقد C بالعلاقة:

$$K = \frac{\{[Fe(III)] - [C]\} \cdot [L]^2}{[C]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث: $[Fe(III)]$ و $[L]$ هما التراكيزان الابتدائيان لكل من الحديد الثلاثي وحمض اللبّين، على الترتيب، $[C]$ تركيز المعقد C و K ثابت تفكك هذا المعقد.

وبفك المتطابقة $\{[L]-2[C]\}^2$ في العلاقة (1)، وإصلاح هذه العلاقة نحصل على:

$$[C] = [L] - \frac{[L]^2}{4[C]} + \frac{K}{4[Fe(III)]} \quad \dots\dots\dots(3)$$

ومن أجل: $[L] \gg [Fe(III)]$ يمكن اعتبار $[C] \approx [L]/2$. وبالتعويض عن $[C]$ بـ $[L]/2$ في العلاقة (3) نجد أن:

$$[C] = \frac{[L]}{2} + \frac{K}{4[Fe(III)]} \quad \dots\dots\dots(4)$$

وبالاستفادة من قانون بيير - لامبرت في الكيمياء الضوئية، يمكن تعريف الامتصاصية بالعلاقة:

$$A = \epsilon_c \cdot [C] \cdot d \quad \dots\dots\dots(5)$$

حيث: ϵ_c معامل الامتصاص المولي للمادة المدروسة، $[C]$ تركيز العينة، d طول مسار الضوء في العينة، مقدراً بالسنتيمتر. وعلى اعتبار أن $d = 1.0 \text{ cm}$ (طول مسار الضوء في حجيرة الكوارتز المستخدمة في قياس الامتصاصية) يمكن التعبير عن امتصاصية المعقد C بالعلاقة:

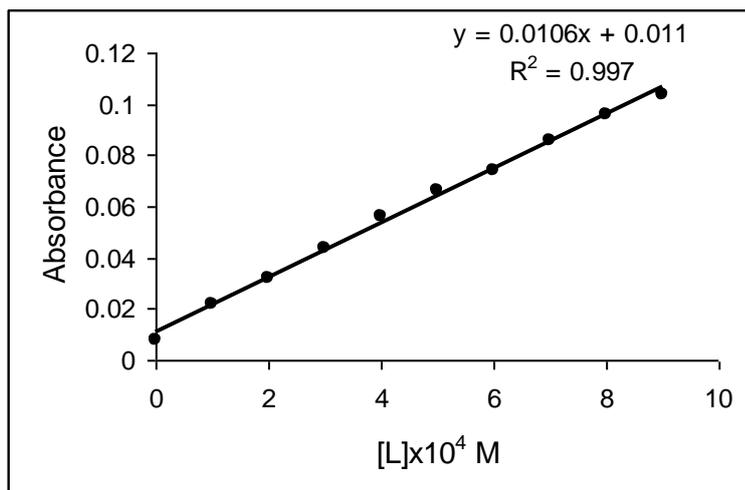
$$(A - A^0) = \epsilon_c \cdot [C] \cdot d \quad \dots\dots\dots(6)$$

حيث: A امتصاصية المعقد C ، A^0 امتصاصية محلول الحديد الثلاثي (بغياض حمض اللبّين)، ϵ_c معامل الامتصاص المولي للمعقد C .

وبدمج العلاقتين (3) و (5) نجد أن:

$$(A - A^0) = \frac{\epsilon_c \cdot [L]}{2} + \frac{\epsilon_c \cdot K}{4[Fe(III)]} \quad \dots\dots\dots(7)$$

ويرسم العلاقة $(A - A^0)$ بدلالة $[L]$ ينتج مستقيم ميله يساوي $\frac{\epsilon_c}{2}$ ، كما هو مبين في الشكل (3) أدناه. ومن قيمة الميل من الرسم البياني يكون: $106 \approx 0.0106 \times 10^4 \approx \epsilon_c/2$ ، وعليه، فإن قيمة معامل الامتصاص المولي للمعقد الفعال ضوئياً $[FeL_2]^+$ هي: $\epsilon_c \approx 212 \text{ mol.l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



الشكل (3): تغيّرات (A - A⁰) بدلالة [L] وفقاً للعلاقة (7) ومعطيات الجدول (2).

ومن قيمة الميل من الرسم البياني يكون: $\frac{\epsilon_c}{2} \approx 0.0106 \times 10^4 \approx 106$ ، وعليه، فإنّ قيمة معامل

الامتصاص المولي للمعقد الفعّال ضوئياً $[\text{FeL}_2]^+$ هي: $\epsilon_c \approx 212 \text{ mol.l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

وبالاستفادة من القيم الثابتة لكلّ من معامل الامتصاص المولي للمعقد $\epsilon_c \approx 212$ ، وتركيز الحديد الثلاثي $[\text{Fe(III)}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ والقيم المتغيّرة لتركيز حمض اللبّين، وما يقابلها من قيم الامتصاصية في الجدول (2) ، قمنا بحساب ثابت تفكّك المعقد $[\text{FeL}_2]^+$ بالاعتماد على العلاقة (7) ، فوجدنا أنّ القيمة المتوسطة لثابت التفكّك بلغت: $(K = 1.07 \times 10^{-6})$.

وبالعودة إلى العلاقة (2)، التي توافق كون $[\text{Fe(III)}] \gg [\text{L}]$ ، وإعادة ترتيبها نجد أنّ:

$$[\text{C}] = \frac{[\text{L}]^2}{K + [\text{L}]^2} \cdot [\text{Fe(III)}] \quad \dots\dots\dots (8)$$

وبما أنّ $[\text{Fe(III)}] \gg [\text{L}]$ تكون امتصاصية محلول Fe(III) مهملة؛ أي أنّ: $A^0 \approx 0$ ، ويمكن التّعبير عندئذٍ عن امتصاصية المحلول المعقد، وفق قانون بيير - لامبرت المعرّف بالعلاقة (5): $A = \epsilon_c \cdot [\text{C}] \cdot d$ ، وبما أنّ $d = 1.0 \text{ cm}$ يكون:

$$A = \epsilon_c \cdot [\text{C}] \quad \dots\dots\dots (9)$$

ویدمج العلاقاتين (8) و (9) نجد أنّ:

$$[\text{A}] = \frac{\epsilon_c \cdot [\text{L}]^2}{K + [\text{L}]^2} \cdot [\text{Fe(III)}] \quad \dots\dots\dots (10)$$

آلية التفاعل الضوئي (الأكسدة/ إرجاع) للمعقد $\{\text{Fe}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\}^+$

تمّ تعقّب سرعة التفاعل الضوئي (الأكسدة/ إرجاع) للمعقد الفعّال ضوئياً $[\text{FeL}_2]^+$ من خلال تعقّب تغيّر الامتصاصية، آخذين بعين التقدير أنّ الامتصاصية تتناسب طردياً مع تركيز هذا المعقد؛ حيث إنّ: $A = \epsilon_c \cdot [\text{C}] \cdot d$.

وكما هو معلوم، فإنّه مع بداية التفاعل يكون تركيز المعدّ الفعّال ضوئياً أكبر ما يمكن، ويكون امتصاص الضوء أعظماً؛ أي أنّ درجة الامتصاص المعرّفة بالعلاقة:

$$\alpha = \frac{I_a}{I_0} = 1 - 10^{-A} = 1 - 10^{-\epsilon_c \cdot [C] \cdot d} = 1 - 10^{-\epsilon_c \cdot [C]} \quad ; d = 1 \text{ cm}$$

تساوي تقريباً الواحد $\alpha \approx 1$ ، وشدة الضوء الممتصّ I_a تساوي تقريباً شدة الضوء الوارد I_0 . في هذه الحالة تعتمد سرعة التفاعل على شدة الضوء وتكون مستقلة تماماً عن تركيز المعدّ الفعّال ضوئياً، ويمكن تعريفها عندئذٍ بالعلاقة:

$$-\frac{d[\text{FeL}_2]^+}{dt} = k \quad \dots\dots\dots(11)$$

ومع اقتراب التفاعل من نهايته يصبح تركيز المعدّ $[\text{FeL}_2]^+$ صغيراً، وتصبح حينئذٍ درجة الامتصاص مساوية تقريباً لهذا التركيز $[C]$. وفي هذه الحالة تصبح سرعة التفاعل متناسبة مع كلّ من شدة الضوء وتركيز المعدّ الفعّال ضوئياً، ويمكن تعريفها عندئذٍ بالعلاقة:

$$-\frac{d[\text{FeL}_2]^+}{dt} = k' \cdot [C] \quad \dots\dots\dots(12)$$

وعليه، يمكن القول أنّ التفاعل يكون في بدايته من المرتبة صفر - بالنسبة للمعدّ $[\text{FeL}_2]^+$ - حسب العلاقة (11)، ويتحوّل في مراحلته النهائية إلى تفاعل من المرتبة الأولى - حسب العلاقة (12).

والجدير ذكره أنّ التغيّر في مرتبة التفاعل يدلّ على وجود مركب مرحليّ غير ثابت (أو أكثر من مركب) ينتج عن عمليّة الأكسدة/ إرجاع التي يخضع لها المعدّ $[\text{FeL}_2]^+$ تحت تأثير الضوء.

وتأسيساً على ما تقدّم، يمكن اقتراح آلية محدّدة للتفاعل الضوئيّ المدروس، تبدأ بخطوة أوليّة تتمثّل بالتفاعل الضوئيّ الرئيس، الذي تتأكسد فيه المرتبطة L، متحوّلةً إلى الجذر الحرّ الموافق، ويُرجع فيه الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي، عبر عمليّة انتقال إلكتروني من المرتبطة إلى المعدن LMCT، المعادلة (1).

أما الخطوة الثانية في هذا التفاعل فتتمثّل بتفكّك الجذر الحرّ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^\bullet$ ، الذي تشكّل في الخطوة الأوليّة كمركب مرحليّ غير ثابت، حيث يتفكّك إلى ثنائي أكسيد الكربون والجذر الحرّ الجديد

$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ ، المعادلة (2). وتجدر الإشارة إلى أنّ هذه الخطوة تتمّ بسرعة فائقة، حيث إنّ زمن حياة الجذور الحرّة الحاوية على زمرة الكربوكسيل صغير جداً [6] $(\tau = 10^{-10} - 10^{-9} \text{ s})$. والخطوة الثالثة تتمثّل بتفاعل الجذر الحرّ الناتج عن الخطوة الثانيّة مع المعدّ $[\text{FeL}_2]^+$ ، وهو تفاعل حراريّ سريع يؤدي إلى إرجاع الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي وتأكسد الجذر الحرّ إلى الألدريد الموافق (الأسيت ألدريد)، المعادلة (3).

وثمة خطوات أخرى متوقّعة الحدوث، من بينها تفاعل الجذر الحرّ $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$:

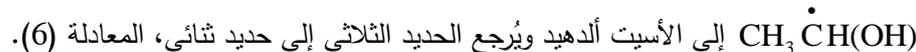
آ - مع حمض اللين، في حال كون $[\text{Fe(III)}] \gg [L]$ ، حيث يتمّ انتزاع الهيدروجين من الحمض ويتشكّل

الإيتانول والجذر الحرّ $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{COOH}$ ، المعادلة (4)، وهذا الأخير قد يتأكسد إلى حمض البيروفيك $\text{CH}_3\text{COCO}^\bullet\text{OH}$ بإرجاعه لأيون الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي، المعادلة (5). وقد أشار الباحثان Kemp و

Burrows عند دراستهما لتفاعل الأوكسدة الضوئية لحمض اللبن بوجود أيونات اليورانيوم السداسي (UO_2^{2+}) كل من



ب- مع أيون الحديد الثلاثي، في حال كون $[L] \gg [Fe(III)]$ ، حيث يتأكسد الجذر الحر

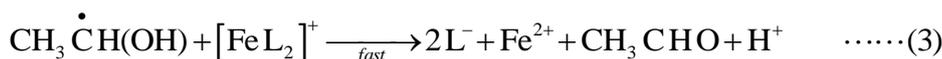


وثمة احتمال، ولو كان ضعيفاً، أن يقوم الجذر الحر $\text{CH}_3 \dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ بمهاجمة جزيئات الماء أو زمر

الكربوكسيل RCOO^- المرتبطة بأيون الحديد الثلاثي المركزي في المعقد $[\text{FeL}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)}$ ؛ لتشكيل

الكحول $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{OH})_2$ والإستر $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ الموافقين.

وبناءً على ما تقدّم يمكن التعبير عن الآلية المقترحة للتفاعل الحاصل بالمعادلات الآتية:



وتجدر الإشارة إلى أنّ الخطوة الأولى- التفاعل (1) هي المحددة لسرعة التفاعل، كونها أبطأ من سائر الخطوات (التفاعلات الحرارية) التي تليها. فالخطوات الأخرى تتمثل بتفاعلات الجذور الحرة مع المكونات الموجودة في وسط التفاعل، وهذه التفاعلات تتم بسرعة فائقة تُقدر بالنانو ثانية أو بأجزاء منها ($k = 10^9 - 10^{10} s^{-1}$) ثابت السرعة [6,8]. أمّا الخطوة الأولى المتمثلة بالتفكك (التحلل) الضوئي لمعقد كربوكسيلات الحديد (لاكتات الحديد) فسرعتها تُقدر بالميكرو ثانية أو بأجزاء منها ($k = 10^6 - 10^7 s^{-1}$) ثابت السرعة [5]، وهي لا تتمثل تفاعلاً بسيطاً يتم على مرحلة واحدة (كما هي الحال مثلاً بالنسبة للخطوة الثانية) ولكنها تتضمن مراحل متعددة؛ تبدأ بتحول المعقد الفعّال ضوئياً من الحالة الأساسية $[\text{FeL}_2]^+$ إلى الحالة المثارة $\{[\text{FeL}_2]^+\}^*$ ، مروراً بعمليات إطفاء (تخميد) الحالة المثارة Deactivation عبر انتقال الطاقة الفائضة من المعقد المثار إلى أحد المكونات الموجودة في وسط التفاعل، وانتهاءً بإطفاء الحالة المثارة عبر عملية انتقال للشحنة الإلكترونية من المرتبطة إلى المعدن LMCT؛ إذ تتأكسد المرتبطة (L^-) وتتحول إلى الجذر الحر الموافق $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{OH})\text{COO}^\bullet$ ، ويُرجع الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي. وعليه، فإنّ السبب في كون الخطوة الأولى هي الأبطأ يعزى إلى عاملين، أولهما حدوث عملية انتقال للشحنة LMCT، وثانيهما تنافس المكونات الموجودة في وسط التفاعل على إطفاء الحالة المثارة $\{[\text{FeL}_2]^+\}^*$.

وأخيراً، لا بدّ من الإشارة إلى أنّ هذه الآلية المقترحة أهملت احتمال تفاعل الجذور الحرّة مع بعضها (تفاعلات ديمرة أو اختلال تناسب)؛ لأنّ هذه الجذور الحرّة تتفاعل بسرعة فائقة ($k = 10^9 - 10^{10} s^{-1}$) مع المكوّنات الموجودة في وسط التفاعل [6,8]، أي أنّ فرصة تلاقي هذه الجذور الحرّة مع بعضها غير قائمة.

الاستنتاجات والتوصيات:

- نسبة الحديد الثلاثي إلى حمض اللبني $L:Fe(III) = 1:2$ في المعقد الفعّال ضوئياً $[FeL_n]^{(+3-n)}$ ؛ أي أنّ صيغة هذا المعقد هي $\{Fe[CH_3CH(OH)COO]_2\}^+$.
- قيمة معامل الامتصاص المولي ϵ_c للمعقد $[FeL_2]^+$ هي تقريباً: $2 \times 10^2 mol.l^{-1}.cm^{-1}$.
- القيمة التقريبية لثابت تفكك هذا المعقد هي: $K = 1.07 \times 10^{-6}$.
- التفاعل الضوئي الحاصل في الجملة $Fe^{3+}/CH_3CH(OH)COOH$ يكون في بدايته من المرتبة صفر، ويتحوّل في مراحله النهائية إلى تفاعل من المرتبة الأولى.
- التفاعل الضوئي الرئيس، الممثل بالمعادلة (1) في الآلية المقترحة هو المحدّد لسرعة التفاعل الحاصل.
- يمكن توسيع هذا البحث ليشمل أحماضاً كربوكسيليةً وأيونات معدنيّة أخرى، بالاستفادة من معطيات بعض الأبحاث السابقة في هذا المجال [9].
- يمكن استثمار نتائج هذا البحث في الاستفادة من الطاقة الشمسية لتنقية المياه الملوّثة بالأحماض الكربوكسيلية التي تخلفها الصناعات الغذائية والدوائية، وغيرها.

المراجع:

- 1- POZDNYAKOV, I. P., MELNIKOV, W. A. A., GRIVINET, V. P., BAZHIN, N. M., PLYUSNIN, V. F., *Photochemistry of Iron(III)- Lactic Acid Complex in Aqueous Solutions*, Russ. Chem. Bull., Vol. 62, No (7) 2013, 1579-1585.
- 2- BALZANI, V., and CAMPAGNA, S., *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, Platinum Metal Rev., Vol. 53, No. (1), 2009, 45-47.
- 3- MALDOTT, A., *Photochemistry and Photophysics of Transition-metal Complexes*, Photochemistry., Vol. 37, 2009, 240-299.
- 4- BERTIN- BATSCH, C., *Light Absorption Spectrometry*, Ann. de. Chim., Vol. 7, 1952, 507.
- 5- BAKORE, G. V. And BHARDWAJ, S. D., *Kinetic Study of the Photo-Reactions of Iodine with Salts of Some Hydroxy-Carboxylic Acids Sensitized by Iron(III)*, J. Indian. Soc., Vol. 29, No(1), 1962, 90-103.
- 6- BADAWI, M. A., GRIKOS, H., *Photochemistry for Fourith Years Students (Chemistry)*, Tichreen University, 2006, 441-447.
- 7- VINCZE, L., PAPP, S., *Individual Quantum Yields of $Fe^{3+}(HCO_2^-)_n$ Complexes ($n=1-4$) in Aqueous Acidic Solutions. position and Oxidation of Carboxylic Acids*. J. Potochem.,36, 1987, 279-287.
- 8- BURROWS, H.D., and KEMP, T.J., *The Photochemistry of Uranyl Ion*, Chem. Soc. Rev.1974, 139-165.
- 9- CUNNINGHAM, K. M., GOLDBERG, M. C. and WEINER, E. R. *Mechanisms for Aqueous Photolysis of Adsorbed Benzoate, Oxalate, and Succinate on Iron Oxyhydroxide (Goethite) Surfaces*. Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. (9), 1988, 1090-1097.