

## مطالعه واجذب - یونش کمپلکس‌های

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$ ،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$   
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$  و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$   
 با استفاده از روش طیف سنجی جرمی زمان پرواز با منبع تابش لیزر

سید حمید خوانساری زاده، حسین فرخ‌پور<sup>+</sup>، محمود تبریزی، علی حسین کیانفر

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ایران

**چکیده:** طیف سنج جرمی زمان پرواز لیزری یک روش بسیار کارآمد در شناسایی و مشخصه‌یابی مواد شیمیایی است. در این روش یون‌های ایجاد شده در اثر تابش لیزر با نمونه در یک میدان الکتریکی شتاب گرفته و پس از به دست آوردن انرژی جنبشی کافی در یک فضای عاری از هرگونه میدان الکتریکی، در یک مسیر مستقیم و خطی بر اساس نسبت جرم به بار از هم‌دیگر جدا می‌شوند و در زمان‌های مختلف به آشکارساز می‌رسند و طیف جرمی آن‌ها ثبت می‌شود. در این کار طیف جرمی زمان پرواز تعدادی از کمپلکس‌های معدنی  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$ ،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ،  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$  و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ ،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  آن‌ها عنصرهای  $\text{Fe}$  و  $\text{Co}$  بوده، با استفاده از روش واجذب-یونش لیزری (LDI) بر روی بستر صفحه آلومینیوم ثبت شد و گونه‌های یونی به دست آمده از هر کدام از کمپلکس‌ها مشخص شد. تابش نور لیزر استفاده شده در بازه‌ی IR و با طول موج  $1064\text{nm}$  است. مقایسه طیف‌های جرمی کمپلکس‌های  $\text{Co}$  با لیگاند آب با طیف‌های جرمی کمپلکس‌های  $\text{Co}$  با لیگاند آمونیاک نشان داد که پیوند اکسیژن با فلز در مقایسه با پیوند نیتروژن با فلز قوی‌تر است به طوری که گونه‌های یونی با پیوند اکسیژن-فلز در تمام طیف‌های جرمی به روشنی دیده می‌شود. در هیچ‌کدام از طیف‌های جرمی ثبت شده پیک مربوط به یون مادر کمپلکس‌ها دیده نشد که این نشان دهنده ناپایداری این کمپلکس‌ها در برابر تابش لیزر است. همچنین دیده شد که با کاهش شدت تابش لیزر شدت پیک گونه‌های یونی کاهش می‌یابد ولی هیچ اثری از پیک یون مادر دیده نمی‌شود. همچنین تأثیر یون مخالف بر روی طیف جرمی کمپلکس‌هایی که فلز و لیگاند یکسانی دارند نیز مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که یون مخالف هیچ اثری بر روی طیف جرمی کمپلکس ندارد و لیگاند است که طیف هر کمپلکس را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** طیف سنج جرمی زمان پرواز، واجذب - یونش لیزری، کمپلکس‌های معدنی، لیزر.

**Keywords:** Time of flight mass spectrometry, Laser desorption-ionization (LDI), Inorganic complexes, Laser.

+E-mail: h-farrokhi@cc.iut.ac.ir, farrokhp@cc.iut.ac.ir

\* عهده دار مکاتبات

## مقدمه

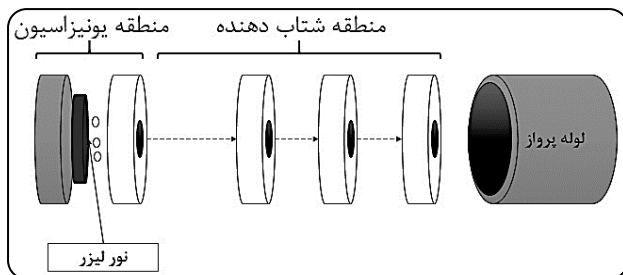
در پلاسمای تولید شده در اثر تابش لیزر با ماتریکس به طور معمول مولکول‌های واجذب شده نمونه نیز وجود دارد که امکان انتقال پروتون از مولکول‌های یونیزه شده ماتریکس به مولکول‌های نمونه در پلازما وجود دارد که منجر به یونش نمونه می‌شود [۶، ۵]. روش LDI برای ترکیب‌های با جرم مولکولی پایین مناسب می‌باشد در حالی که روش MALDI برای مولکول‌های با جرم بالا مانند پروتئین‌ها و پپتیدها مناسب است. روش MALDI برای مولکول‌هایی که جرم پایین دارند مناسب نیست، به دلیل آن که ترکیب‌هایی که به عنوان ماتریکس از آن‌ها استفاده می‌شود دارای جرم پایین بوده و وجود پیک‌های نمونه و ماتریکس در یک ناحیه مشکل‌ساز خواهد بود [۴].

استفاده از روش طیف سنجی جرمی به عنوان یکی از روش‌های مشخصه‌یابی برای کمپلکس‌های معدنی نسبت به ترکیب‌های آلی بسیار کم‌تر است. بیش‌تر کمپلکس‌های معدنی دارای جرم به نسبت بالایی هستند که به علت وجود لیگاندهای به نسبت بزرگ در ساختار آن‌ها است و برای ثبت طیف جرمی زمان پرواز آن‌ها از روش‌های LDI و MALDI استفاده شده است. به عنوان نمونه طیف جرمی زمان پرواز کمپلکس‌هایی با فلز مرکزی آهن، کبالت، نیکل، مس، روی، کادمیم و جیوه دارای لیگاند یکسان 1-methyl 2-acetylbenzimidazolethiosemicarbazone با روش LDI و MALDI توسط بهاسکار<sup>۱</sup> مورد مطالعه قرار گرفته است [۷]. مقایسه طیف‌های ثبت شده با روش MALDI با طیف‌های ثبت شده با روش LDI نشان داد که مشخصه‌یابی بهتری از کمپلکس بر اساس طیف MALDI نسبت به LDI به دست می‌آید. به عنوان نمونه پیک یون مادر در طیف‌های MALDI دیده می‌شود که در طیف‌های LDI غایب است [۷]. در مطالعه تجربی دیگری طیف جرمی زمان پرواز کمپلکس‌های [Pt(en)Cl<sub>2</sub>]، [Pt(dach)Cl<sub>2</sub>] و [Pd(dien)Cl]Cl با استفاده از روش MALDI توسط ووچاسیچ<sup>۲</sup> ثبت شد که پیک یون مادر در این طیف‌ها دیده شد. ماتریکس‌های متفاوتی از جمله دی‌هیدروکسی بنزوئیک اسید<sup>۳</sup> و آلفا سیانو هیدروکسی سینامیک اسید<sup>۴</sup> مورد استفاده قرار گرفت [۸]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر، با استفاده از روش MALDI طیف زمان پرواز کمپلکس‌های [Pd(dien)Cl]Cl، [Pt(dach)Cl<sub>2</sub>]، [Pt(en)Cl<sub>2</sub>]Cl و [Ru(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl توسط پتکوویچ<sup>۵</sup> ثبت شد و از چهار نوع فلاونوئید شامل آپی ژنین<sup>۶</sup>، کامفرول<sup>۷</sup>، لوتولین<sup>۸</sup> و کوئرستین<sup>۹</sup> به عنوان ماتریکس در این کار استفاده کردند و نشان دادند که

طیف‌سنج جرمی یکی از حساس‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها برای تجزیه کمی و کیفی مواد است. در این دستگاه، اتم‌ها و مولکول‌های خنثی یونیده شده و سپس یون‌های ایجاد شده به وسیله میدان الکتروستاتیکی، مغناطیسی و یا الکترومغناطیسی جداسازی و سپس به وسیله آشکارساز شناسایی می‌شوند. یکی از پرکاربردترین روش‌های طیف سنجی جرمی، طیف سنجی جرمی زمان پرواز است که در آن نمونه پس از یونش (یون مادر) و گونه‌های یونی به دست آمده از قطعه قطعه شدن یون مادر در یک میدان الکتریکی شتاب گرفته و پس از به دست آوردن انرژی جنبشی کافی در یک لوله پرواز بدون میدان الکتریکی بر حسب نسبت جرم به بارشان ( $m/z$ ) جدا شده و به آشکارساز می‌رسند [۱]. منبع‌های یونش متفاوتی در طیف سنجی جرمی استفاده می‌شود که شامل یونش در اثر بمباران الکترونی [۲]، یونش میدانی [۲]، یونیزاسیون افشانه‌ای [۳] و یونش با تابش لیزر [۱] است. در طیف سنجی جرمی زمان پرواز منبع یونش باید حتماً پالسی باشد و لیزرهای پالسی بهترین منبع‌های یونش برای این نوع طیف سنجی جرمی است. در این کار با استفاده از روش طیف‌سنجی جرمی زمان پرواز با منبع تابش لیزر، طیف‌های جرمی برخی از کمپلکس‌های معدنی ثبت شده است و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. در طیف سنجی جرمی زمان پرواز با منبع تابش لیزر بر روی نمونه‌های جامد به طور معمول از روش واجذب - یونش لیزری (LDI) [۴] و یا واجذب - یونش لیزری کمک شده ماتریکس (MALDI) [۵] برای یونش نمونه جامد استفاده می‌شود. در روش LDI که به عنوان یونش سطحی نیز شناخته می‌شود نمونه در اثر برخورد تابش لیزر (به‌ویژه تابش لیزر در ناحیه مادون قرمز) به صفحه فلزی دارای نمونه جامد گرم شده و در اثر این گرم شدن نمونه به صورت یونی تبخیر می‌شود که این برای گونه‌های با انرژی یونش کم امکان‌پذیر است [۴]. در موردی که یونش نمونه در اثر تبخیر شدن امکان‌پذیر نیست و به صورت مولکولی تبخیر می‌شود فرآیند چسبیدن یون‌های دیگر به مولکول‌های نمونه می‌تواند آن را یونیده کند. در روش MALDI، نمونه با ترکیبی به عنوان ماتریکس مخلوط می‌شود و تحت تابش نور لیزر قرار می‌گیرد. نخست ماتریکس انرژی لیزر را جذب کرده و واجذب شده و در اثر انتقال پروتون، نمونه یونیده می‌شود.

(۱) Bhaskar  
(۳) DHB matrix  
(۵) Petcovic  
(۷) Kaempferol  
(۹) Quercetin

(۲) Vujacic  
(۴) HCCA matrix  
(۶) Apigenin  
(۸) Luteolin



شکل ۱: بخش‌های اصلی دستگاه طیف سنج جرمی زمان پرواز

افزایش قدرت جدایش بوده [۱] و منبع یونش آن یک لیزر Nd:YAG نانو ثانیه ساخت شرکت کواتل فرانسه است. این لیزر دارای متوسط توان ۲۰ وات و بیشینه انرژی هر پالس آن ۲ ژول است. همچنین طول زمانی هر پالس را می‌توان تا بیشینه ۲۰ نانوثانیه افزایش داد. در این آزمایش از هارمونیک اول لیزر با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر استفاده شده است. شکل ۱ شمای ساده‌ای از بخش‌های گوناگون دستگاه طیف سنج جرمی مورد نظر را نشان می‌دهد. طیف سنج شامل سه بخش منطقه یونش، منطقه شتاب دهنده و لوله پرواز است. در منطقه یونش نمونه جامد قرار گرفته بر روی ورقه آلومینیوم تحت تابش لیزر با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر قرار می‌گیرد و فرایند LDI صورت می‌گیرد. یون‌های ایجاد شده در این ناحیه در میدانی الکتریکی با اختلاف ولتاژ ۲/۳۵ کیلوولت شتاب گرفته و وارد منطقه شتاب دهنده می‌شوند. در این ناحیه یون‌ها شتاب بیش‌تری گرفته و در هنگام عبور از سوراخ‌های لنزهای یونی متمرکز شده و پس از به‌دست آوردن انرژی جنبشی کافی وارد ناحیه لوله پرواز شده و پس از طی لوله پرواز (۱/۱ متر) که محیطی عاری از میدان الکتریکی است، به آشکارساز می‌رسند و بر اساس نسبت جرم به بار از هم جدا می‌شوند. فشار درون دستگاه طیف سنج بین  $10^{-6}$  و  $10^{-7}$  میلی بار نگه داشته شد. زمان تأخیر Q-Switch لیزر که برای این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت بین ۳۴۰ تا ۳۵۰ میکروثانیه بود.

برای آماده سازی نمونه ابتدا با استفاده از حلال آب، محلول ۰/۰۵ مولار کمپلکس‌های مربوطه تهیه و به اندازه یک یا دو قطره از آن بر روی ورقه آلومینیوم قرار داده شد تا در دمای اتاق خشک و در درون دستگاه قرار داده شد و بر روی صفحه دافع در ناحیه یونش دستگاه قرار داده شد. ورقه آلومینیوم پس از قرار دادن نمونه روی آن با استفاده از فرا صوت و آب و استن شسته شد. کمپلکس‌های مورد نظر با خلوص بالا از شرکت سیگما آلدریج خریداری شده‌اند.

استفاده از فلاونوئید به عنوان ماتریکس باعث می‌شود که طیف جرمی ثبت شده نسبت به دیگر ماتریکس‌های استفاده شده ساده‌تر شود. نتیجه این آزمایش نشان داد که روش MALDI برای مشخصه یابی این کمپلکس‌ها بسیار مفید بود و پیک یون مادر کمپلکس دیده شد [۹]. در پژوهشی دیگر توسط نین بین<sup>۱</sup> و همکاران، طیف جرمی زمان پرواز تعدادی از مولکول‌های زیستی شامل مونوساکاریدها، پپتیدها و اسیدهای چرب بر روی دو بستر شامل ورقه آلومینیومی و همچنین ورقه آلومینیومی آندایز شده با استفاده از روش LDI ثبت شده است و پیک یون مادر این مولکول‌ها در طیف‌های ثبت شده دیده شده است و نشان داده شد که هر دو بستر برای این آزمایش مناسب بوده است به طوری که طیف‌های LDI در مقایسه با طیف‌های MALDI ثبت شده به مراتب ساده‌تر هستند [۱۰]. در پژوهشی دیگر با استفاده از روش‌های MALDI و LDI طیف جرمی زمان پرواز کمپلکس‌های  $\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$  و  $\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Br}_{12}$  و  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  توسط دپکه<sup>۲</sup> ثبت شده است و نشان داده شده است که برای شناسایی خوشه‌های فلزی می‌توان از روش MALDI استفاده کرد زیرا پیک یون مادر برای این کمپلکس‌ها در طیف دیده می‌شود [۱۱].

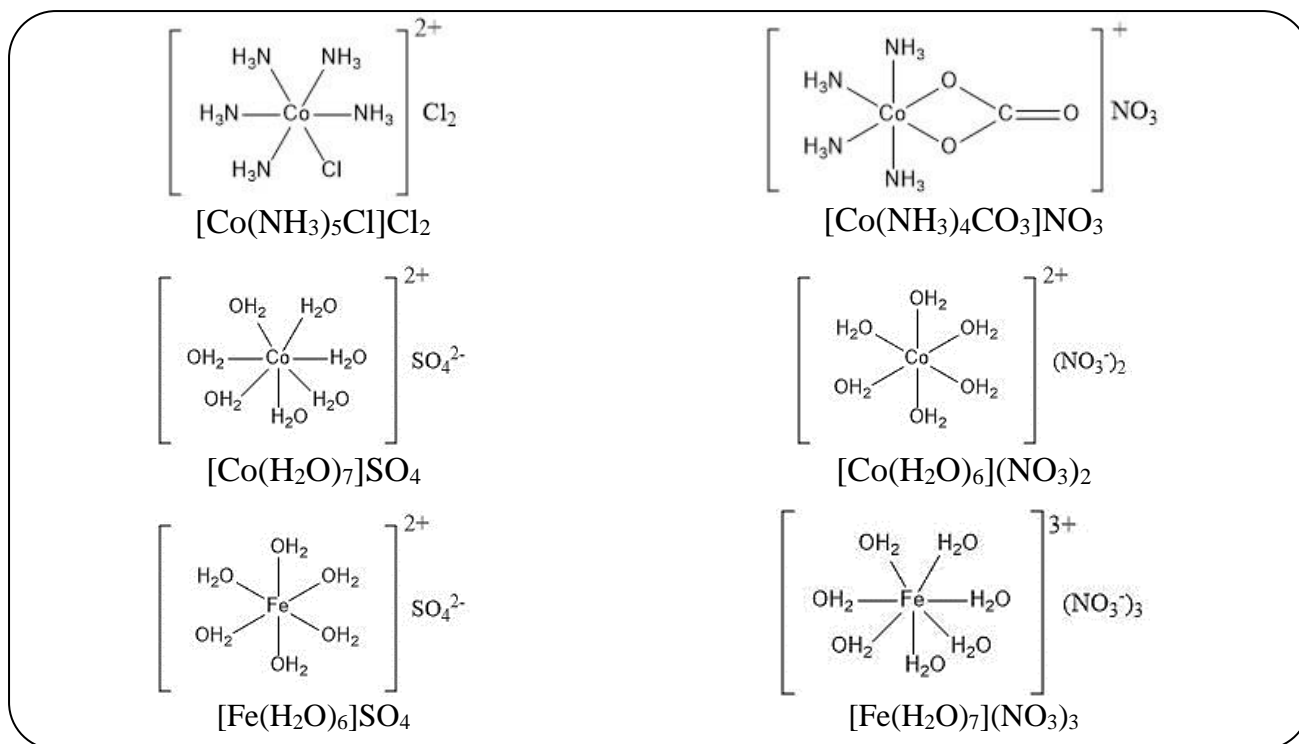
در این کار طیف جرمی زمان پرواز برخی از کمپلکس‌های معدنی شامل  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$ ،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ،  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$  و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  که فلز مرکزی آن‌ها عناصر Co و Fe بوده، با استفاده از روش LDI بر روی صفحه آلومینیوم به عنوان بستر ثبت شد و گونه‌های یونی به‌دست آمده از هر کدام از کمپلکس‌ها مشخص شد. افزون بر ثبت طیف‌های جرمی بررسی پایداری این کمپلکس‌ها در برابر تابش لیزر نیز مد نظر بوده است. همچنین تأثیر یون مخالف متفاوت در طیف جرمی کمپلکس‌هایی که فلز و لیگاند آن‌ها یکسان است، بررسی شد و پایداری پیوندهای لیگاندهای گوناگون با فلز وقتی که در مقابل تابش لیزر قرار می‌گیرند، مورد مقایسه قرار گرفت. شایان ذکر است که تا کنون گزارشی از طیف جرمی زمان پرواز این کمپلکس‌ها در منابع علمی وجود ندارد.

### بخش تجربی

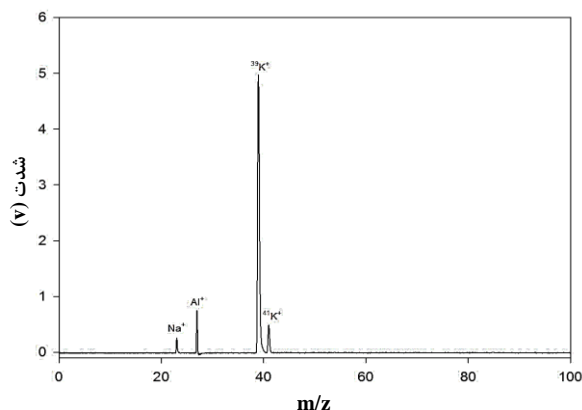
دستگاه طیف سنج جرمی زمان پرواز مورد استفاده در این پژوهش، در آزمایشگاه طیف سنجی لیزر دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان طراحی و ساخته شده است [۱۲]. این طیف سنج جرمی زمان پرواز از نوع خطی با تمرکز فضایی دو میدانی به منظور

(۱) Nien Yeen

(۲) Dopke



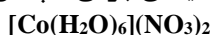
شکل ۲: کمپلکس‌های معدنی در نظر گرفته شده برای آزمایش



شکل ۳: طیف جرمی زمان پرواز صفحه آلومینیوم ثبت شده با تابش لیزر ۱۰۶۴ نانومتر و تاخیر زمانی Q-Switch ۳۵۰ میکروثانیه

همان‌گونه که دیده می‌شود چهار پیک دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به یون‌های  $^{23}\text{Na}^+$ ،  $^{27}\text{Al}^+$ ،  $^{39}\text{K}^+$  و  $^{41}\text{K}^+$  است. علت وجود یون‌های فلزات قلیایی در طیف صفحه آلومینیوم را می‌توان به نفوذ این فلزها در بافت مواد در طبیعت اشاره نمود که امری گریز ناپذیر است.

#### طیفهای جرمی کمپلکس‌های دارای فلز مرکزی کبالت



طیف جرمی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  در شکل ۴ - الف نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود پیک مربوط

#### نتیجه‌ها و بحث

کمپلکس‌های مورد استفاده در این پژوهش طوری انتخاب شده‌اند که دارای همانندی باشند که بتوان تأثیر تفاوت یون مخالف، لیگاند و همچنین فلز مرکزی را دید. شکل ۲ ساختار کمپلکس‌های  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$ ،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$  را نشان می‌دهد. دو کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$  تنها در فلز مرکزی با همدیگر تفاوت دارند در حالی که دو کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  تفاوتشان در یون مخالف است و یا دو کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  در نوع لیگاند با یکدیگر اختلاف دارند. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد تأثیر این تفاوت‌ها بر روی طیف جرمی کمپلکس در این کار بررسی می‌شود.

#### طیف جرمی صفحه آلومینیوم

پیش از قرار دادن نمونه‌ها بر روی صفحه آلومینیوم، لازم است که طیف جرمی صفحه مورد نظر ثبت شود تا مشخص شود که چه گونه‌هایی از صفحه آلومینیوم در اثر تابش لیزر در طیف جرمی دیده می‌شود. بدین منظور یک صفحه دایره ای شکل به قطر ۴ سانتیمتر بر روی صفحه دافع قرار داده شد و پس از برقراری خلا طیف جرمی ثبت شد. شکل ۳ طیف جرمی زمان پرواز صفحه آلومینیوم را نشان می‌دهد.

و چه از نظر ساختار هیچ تأثیری بر روی طیف جرمی آنیون کمپلکس ندارد. همان‌گونه که در شکل ۴ - الف و ۴ - ب دیده می‌شود حتی شدت نسبی پیک‌ها در دو طیف کاملاً با یک‌دیگر همانند هستند. در طیف جرمی این کمپلکس هیچ پیک‌ی مربوط به یون مادر دیده نشد که نشان می‌دهد این کمپلکس در برابر تابش لیزر و فرآیند واجذب - یونش ناپایدار است.

#### $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

طیف جرمی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  در شکل ۴ - ج نشان داده شده است. در این طیف در مقایسه با طیف دو کمپلکس پیشین کبالت، شدت پیک مربوط به  $\text{Co}^+$  در مقایسه با پیک گونه  $^{39}\text{K}^+$  کاهش نشان می‌دهد ولی هنوز دارای شدت چشمگیری است. گونه یونی دیگری که در طیف جرمی این کمپلکس به روشنی دیده می‌شود، پیک مربوط به گونه دایمر  $\text{Co}_2^+$  است که در  $m/z = 118.34$  دیده می‌شود. در شکل ۴ - ج قسمتی از طیف مربوط به ناحیه ۶۰ تا ۲۰۰ به صورت بزرگتر نشان داده شده است و چهار پیک با شدت کم در  $m/z = 134.58$ ،  $m/z = 102.52$ ،  $m/z = 75.268$  و  $m/z = 153.51$  دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به گونه‌های یونی  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^+$ ،  $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Al}]^+$ ،  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)]^+$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Al}]^+$  می‌باشند. نکته چشمگیری در طیف این کمپلکس آن است که هیچ گونه یونی شامل لیگاند Cl و فلز Co در طیف این کمپلکس دیده نمی‌شود که بیانگر ضعف بودن پیوند Co-Cl در مقایسه با پیوند Co-N است. مقایسه طیف این کمپلکس با طیف کمپلکس‌های  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  و  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  جالب می‌باشد. در طیف کمپلکس‌های  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  و  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  پیک‌های گونه‌های یونی شامل  $\text{CoO}^+$ ،  $\text{Co}_2\text{O}^+$  و  $\text{Co}_2\text{O}_2^+$  بوضوح دیده می‌شوند در حالی که در طیف جرمی  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  پیک‌های گونه‌های یونی  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^+$  و  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)]^+$  با شدت بسیار کم دیده می‌شوند. این بیانگر این موضوع است که قدرت پیوند Co-O از Co-N قوی‌تر است و پایداری این کمپلکس در مقابل تابش لیزر از کمپلکس‌های  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  و  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  کم‌تر است.

#### $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

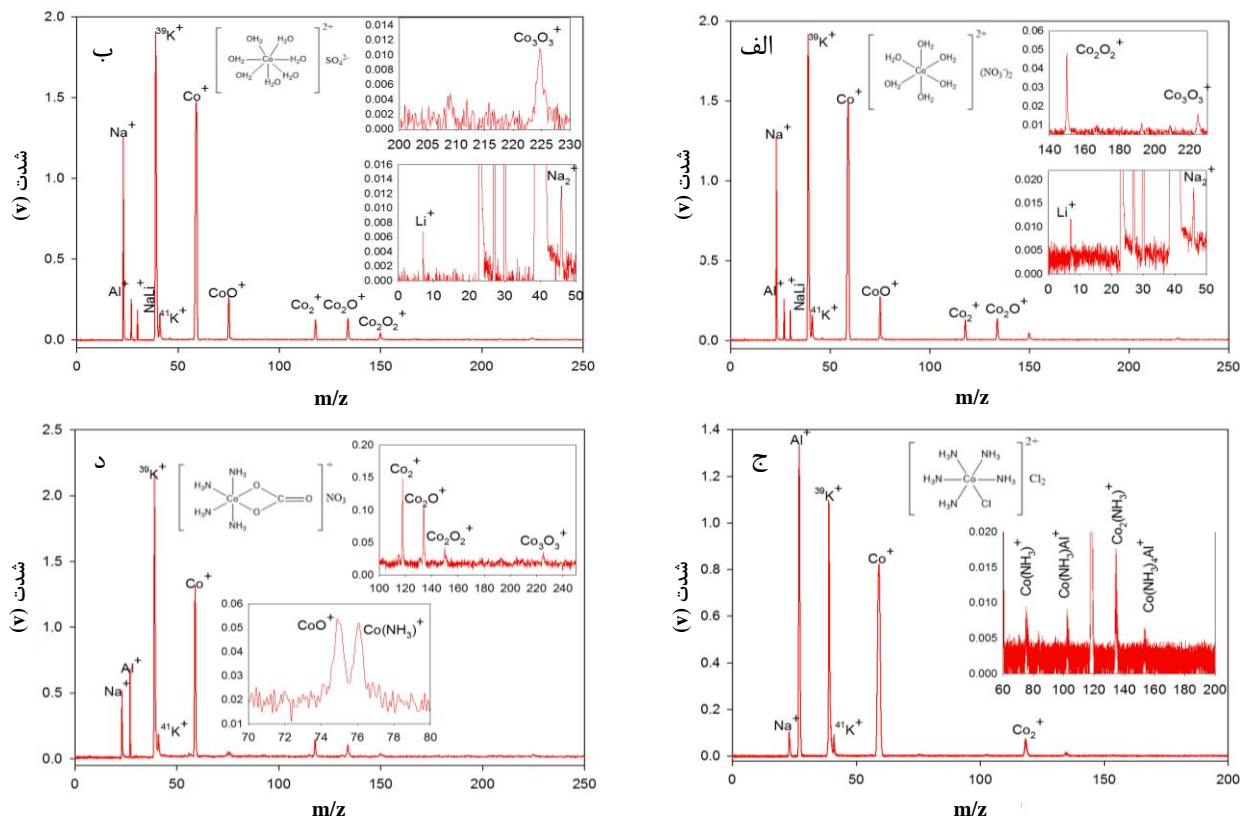
طیف جرمی به دست آمده از کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  در شکل ۴ - د نشان داده شده است. این کمپلکس از نظر ساختاری شبیه کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  است با این تفاوت که  $\text{CO}_3$  به صورت یک لیگاند دو دندانه توسط اتم‌های اکسیژن خود

به  $\text{Co}^+$  با شدت چشمگیری در طیف دیده می‌شود به طوری که شدت آن با پیک مربوط به  $^{39}\text{K}^+$  و  $^{23}\text{Na}^+$  قابل مقایسه است. به علت شدت به نسبت خوب پیک  $\text{Co}^+$  احتمال دیدن گونه دایمر فلز کبالت ( $\text{Co}_2^+$ ) به صورت یون یک بار مثبت وجود دارد و پیک آن در  $m/z = 117.81$  دیده می‌شود که شدت آن در مقایسه با پیک  $\text{Co}^+$  کم‌تر است. در طیف مورد نظر، دو پیک در  $m/z = 133.81$  و  $m/z = 149.91$  دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به گونه‌های  $\text{Co}_2\text{O}^+$  و  $\text{Co}_2\text{O}_2^+$  است. همچنین پیک مربوط به گونه  $\text{CoO}^+$  در طیف در  $m/z = 75.013$  دیده می‌شود که شدت آن نسبت به پیک گونه‌های  $\text{Co}_2\text{O}^+$  و  $\text{Co}_2\text{O}_2^+$  بیش‌تر است که این با توجه به شدت نسبی پیک‌های گونه‌های  $\text{Co}^+$  و  $\text{Co}_2^+$  منطقی به نظر می‌رسد. در شکل ۴ - الف قسمتی از طیف مربوط به ناحیه ۱۴۰ تا ۲۳۰ به صورت بزرگتر نشان داده شده است و پیک با شدت کم در  $m/z = 224.69$  مربوط به گونه  $\text{Co}_3\text{O}_3^+$  است. با توجه به آن که در کمپلکس مورد نظر اتم‌های اکسیژن به فلز کبالت وصل شده‌اند می‌توان نتیجه گرفت که در گونه‌های یونی اکسیژن‌دار اتم‌های اکسیژن به فلز کبالت کنوردینه شده‌اند. بنابراین با استفاده از طیف جرمی مورد نظر می‌توان نوع اتم کنوردینه شده به فلز مرکزی کمپلکس را پیش‌بینی نمود. نبود پیک یون مادر در طیف جرمی ثبت شده نشان می‌دهد که این کمپلکس در مقابل تابش نور لیزر در ناحیه فروسرخ پایداری چشمگیری ندارد.

#### $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$

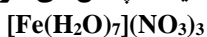
طیف جرمی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  در شکل ۴ - ب نشان داده شده است. تفاوت این کمپلکس با قبلی در نوع یون مخالف و تعداد لیگاندهای آب است. بنابراین از مقایسه طیف این کمپلکس با طیف  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  می‌توان به تأثیر یون مخالف بر الگوی قطعه قطعه شدن کمپلکس در اثر فرآیند واجذب - یونش پی برد. همان‌گونه که دیده می‌شود پیک مربوط به گونه  $\text{Co}^+$  با شدت چشمگیری در طیف دیده می‌شود و شدت نسبی آن در مقایسه با شدت پیک‌های گونه‌های  $^{39}\text{K}^+$  و  $^{23}\text{Na}^+$  همانند آن چیزی است که در طیف  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  دیده شد. در طیف  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  پیک گونه‌های  $\text{CoO}^+$ ،  $\text{Co}_2^+$ ،  $\text{Co}_2\text{O}^+$  و  $\text{Co}_2\text{O}_2^+$  با شدت کم در  $m/z = 117.83$ ،  $m/z = 75.021$ ،  $m/z = 133.865$  و  $m/z = 149.864$  دیده می‌شوند. مقایسه طیف جرمی  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  با طیف جرمی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  نشان می‌دهد که نوع آنیون چه از نظر مقدار بار





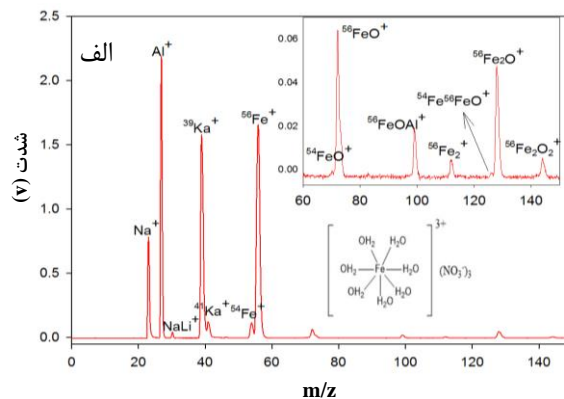
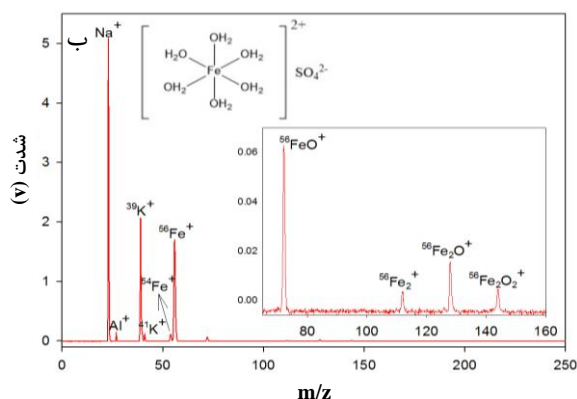
شکل ۴: طیف‌های جرمی زمان پرواز کمپلکس‌های الف)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  (ب)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  (ج)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (د)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  ثبت شده بر روی صفحه آلومینیوم

### طیف کمپلکس‌های دارای فلز مرکزی آهن



طیف جرمی ثبت شده از کمپلکس  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$  در شکل ۵-الف نشان داده شده است. همانطور که می‌دانیم فلز Fe شامل دو ایزوتوپ  $^{54}\text{Fe}^+$  و  $^{56}\text{Fe}^+$  است که فراوانی نسبی  $^{56}\text{Fe}^+$  (۹۱/۷۶٪) از  $^{54}\text{Fe}^+$  (۵/۸۴٪) بیش‌تر است. در طیف ثبت شده به خوبی پیک‌های مربوط به ایزوتوپ‌های  $^{54}\text{Fe}^+$  و  $^{56}\text{Fe}^+$  دیده می‌شود به طوری که شدت پیک مربوط به  $^{56}\text{Fe}^+$  به مقدار چشمگیری از پیک  $^{54}\text{Fe}^+$  بزرگ‌تر است. در طیف مورد نظر پیک مربوط به دایمر  $^{56}\text{Fe}_2^+$  نیز دیده می‌شود. نکته شایان توجه در طیف آن است که پیک‌های مربوط به دایمرهایی از نوع  $^{54}\text{Fe}_2^+$  و  $(^{56}\text{Fe}^{54}\text{Fe})^+$  در طیف مورد نظر دیده نمی‌شود که این مربوط به جمعیت بسیار کم ایزوتوپ  $^{54}\text{Fe}^+$  در ناحیه یونیزاسیون است. در قسمت بزرگ شده طیف جرمی در بازه ۶۰ تا ۱۴۰، به خوبی پیک‌های گونه‌های  $^{54}\text{FeO}^+$ ،  $^{56}\text{FeO}^+$ ،  $^{56}\text{Fe}_2\text{O}^+$ ،  $^{56}\text{Fe}_2\text{O}_2^+$  و  $^{56}\text{Fe}_2\text{O}_3^+$  دیده می‌شوند. نکته شایان ذکر این است که رفتار این کمپلکس در ایجاد گونه‌های یونی اکسیژن‌دار مانند کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  است که دلیل وجود پیوندهای

به فلز مرکزی به جای  $\text{NH}_3$  و  $\text{Cl}$  وصل شده‌اند. در شکل ۴ - د قسمتی از طیف مربوط به ناحیه ۷۰ تا ۸۰ به صورت بزرگ‌تر نشان داده شده است و دو پیک در  $m/z = 76.017$  و  $m/z = 74.866$  دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به گونه‌های  $\text{CoO}^+$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^+$  است. همچنین ناحیه ۱۰۰ تا ۲۵۰ به صورت بزرگ‌تر نشان داده شده است و چهار پیک با شدت کم در  $m/z = 117.78$ ،  $m/z = 133.9$ ،  $m/z = 149.9$  و  $m/z = 224.91$  دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به گونه‌های  $\text{Co}_2^+$ ،  $\text{Co}_2\text{O}^+$ ،  $\text{Co}_2\text{O}_2^+$  و  $\text{Co}_3\text{O}_3^+$  می‌باشد. تفاوت مهم بین طیف جرمی  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  با طیف جرمی  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  مربوط به وجود گونه‌های  $\text{Co}_2\text{O}^+$ ،  $\text{Co}_2\text{O}_2^+$  و  $\text{Co}_3\text{O}_3^+$  در طیف جرمی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  است که نشان می‌دهد وجود لیگاندی که از سر اکسیژن به کمپلکس متصل است بسیار تاثیر گذار است و در طیف جرمی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  فقط یک پیک دیده می‌شود که لیگاند آمونیاک به فلز متصل است و می‌توان گفت که قدرت پیوند  $\text{Co-O}$  از  $\text{Co-N}$  بیش‌تر است.



شکل ۵: طیف جرمی کمپلکس‌های الف)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$ ، ب)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  ثبت شده بر روی صفحه آلومینیوم

بر روی الگوی طیف جرمی این کمپلکس با لیگاندها و فلز مرکزی یکسان اثر دارد.

### نتیجه گیری

در این کار طیف جرمی زمان پرواز کمپلکس‌های در نظر گرفته شده به دست آمده از روش LDI برای اولین بار گزارش می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده بیانگر آن بود که پیوند اکسیژن با فلز بسیار پایدار است و در همه طیف‌ها این پیوند به روشنی دیده می‌شود به طوری که تابش لیزر نمی‌تواند این پیوند را بشکند به دلیل حجم نبودن لیگاند کمپلکس‌های معدنی مورد آزمایش؛ پایداری این کمپلکس‌ها در برابر تابش لیزر کم است و یون مادر این کمپلکس‌ها دیده نمی‌شود با مقایسه کمپلکس‌هایی که فلز و لیگاند یکسانی دارند ولی یون مخالف آن‌ها متفاوت است نشان داد که یون مخالف هیچ اثری بر روی طیف کمپلکس‌ها ندارد و لیگاند است که طیف هر کمپلکس را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در پایان می‌توان گفت که با ثبت طیف‌های جرمی کمپلکس‌ها در مواردی که پیوند فلز - لیگاند به اندازه کافی قوی باشد می‌توان اتم متصل به فلز مرکزی را با استفاده از این روش تشخیص داد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۵

قوی اکسیژن-فلز است. نکته جالبی که در طیف جرمی مورد نظر دیده می‌شود، وجود گونه  $^{56}\text{FeOAl}^+$  است. لازم به ذکر است که در طیف جرمی کمپلکس‌های  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  و  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7]\text{SO}_4$  که کاتیون  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  وجود دارد، گونه‌ای به صورت  $\text{CoOAl}^+$  دیده نشد.

### $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$

طیف جرمی ثبت شده از کمپلکس  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  در شکل ۵ - ب نشان داده شده است. به طور همانند با طیف جرمی  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$ ، در طیف این کمپلکس، پیک‌های  $^{54}\text{Fe}^+$ ،  $^{56}\text{Fe}^+$ ،  $^{56}\text{Fe}_2^+$  و پیک‌هایی از این سه گونه که به اکسیژن چسبیده‌اند ( $^{56}\text{FeO}^+$ ،  $^{56}\text{Fe}_2\text{O}^+$ ،  $^{56}\text{Fe}_2\text{O}_2^+$ )، دیده می‌شوند. طیف مورد نظر نشان می‌دهد که کمپلکس در اثر تابش نور لیزر در ناحیه فروسرخ گونه  $^{54}\text{Fe}^+$  و  $^{56}\text{Fe}^+$  را به صورت یون، در اثر تخریب خود ایجاد می‌کند که دوتا از  $^{56}\text{Fe}^+$  نیز به هم چسبیده و گونه  $^{56}\text{Fe}_2^+$  را به وجود آورده است. طیف جرمی  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  دقیقاً شبیه به طیف جرمی  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_3$  است با این تفاوت که دیگر پیک مربوط به گونه  $^{56}\text{FeOAl}^+$  در آن دیده نمی‌شود. بر اساس این مشاهده می‌توان بیان نمود که نوع یون گوناگون نیز

### مراجع

- [1] Tabrizchi M., Farrokhpour H., Abyar F., Azad H., Mirian M., and ILbeigi V., Design, Construction and Calibration of a Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Physical Chemistry Research*, **2**: 202-216, (2014).
- [2] Märk T. D., Dunn G. H., "Electron Impact Ionization": *Springer Science & Business Media*, (2013).

- [3] Fenn J. B., Mann M., Meng C. K., Wong S. F., Whitehouse C. M., Electrospray Ionization—Principles and Practice, *Mass Spectrometry Reviews*, **9**: 37-70, (1990).
- [4] Cha S., "Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry for Direct Profiling and Imaging of Small Molecules from Raw Biological Materials", Iowa State University, (2008).
- [5] Dreisewerd K., Berkenkamp S., Leisner A., Rohlfing A., Menzel C., Fundamentals of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry with Pulsed Infrared Lasers, *International Journal of Mass Spectrometry*, **226**: 189-209, (2003).
- [6] Van Bramer S. E., "An Introduction to mass Spectrometry," Widener University, Department of Chemistry, One University Place, Chester, PA, 19013, (1997).
- [7] Bhaskar G., Prabhakar S., Raju N. P., Ramanjaneyulu G., Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Studies on Transition Metal Complexes of Benzimidazole Thiosemicarbazones, *European Journal of Mass Spectrometry*, **13**: 135-145, (2007).
- [8] Vujačić A., Bugarčić Ž. D., Schiller J., Vasić V., Petković M., Matrix-Assisted Laser Desorption and Ionisation Time-of-Flight Mass Spectrometry of Pt (II) and Pd (II) Complexes, *Polyhedron*, **28**: 2905-2912, (2009).
- [9] Petković M., Petrović B., Savić J., Bugarčić Ž. D., Dimitrić-Marković J., Momić T., *et al.*, Flavonoids as Matrices for MALDI-TOF Mass Spectrometric Analysis of Transition Metal Complexes, *International Journal of Mass Spectrometry*, **290**: 39-46, (2010).
- [10] Hsu N.-Y., Tseng S. Y., Wu C.-Y., Ren C.-T., Lee Y.-C., Wong C.-H., *et al.*, Desorption Ionization of Biomolecules on Metals, *Analytical Chemistry*, **80**: 5203-5210, (2008).
- [11] Dopke N. C., Treichel P. M., Vestling M. M., Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOF MS) of Rhenium (III) Halides: A Characterization Tool for Metal Atom Clusters, *Inorganic Chemistry*, **37**: 1272-1277, (1998).

[۱۲] م. تبریزچی، "ساخت طیف سنج جرمی زمان پرواز با منبع یونش لیزری،" ۷۳۳۶۱، (۱۳۹۱).