

## اثرات حلال بر پروتونه شدن، شلاته شدن و ثوابت پایداری کمپلکس پالادیم- (II)-۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) به قدرت یونی در محیط‌های آبی، الکلی و عوامل فعال سطحی غیر یونی به روش طیف نورسنجی

مجید محمدحسینی\*، بهزاد چهکندی، مهدی نکوئی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ دریافت: ۹۰/۱/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۲۸

### چکیده:

این مقاله، گزارش مبسوطی از روند تشکیل کمپلکس بین پالادیم(II) با ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) در محیط‌های آبی، آلی و میسلی تحت شرایط بهینه با استفاده از روش طیف نورسنجی فرابنفش- مرئی می‌باشد. متغیرهای شیمیایی مانند  $pH$ ، غلظت فلز، لیگاند، عامل شلاته کننده به همراه عواملی مانند زمان و دما مورد بررسی قرار گرفته‌اند. روش پیشنهادی در گام نخست مبتنی بر اعمال روش‌های تغییرات پیوسته و نسبت مولی در طول موج‌ها و قدرت‌های یونی مختلف جهت تعیین نسبت استوکیومتری لیگاند به فلز (۱:۱) بوده و با توجه به نتایج مندرج در منابع علمی معتبر، ضریب جذب مولی کمپلکس از قسمت خطی منحنی جاب در ناحیه‌ای که کسر مولی لیگاند به فلز بیشتر است، محاسبه شد. نهایتاً با دانستن نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند و معلوم بودن ضریب جذب مولی کمپلکس، ثوابت تشکیل کمپلکس محاسبه و با توجه به نتایج حاصل مشخص شد که کمپلکس تشکیل شده از نظر ترمودینامیکی پایدار و حلال‌های آلی یا محیط میسلی برای انحلال آن گزینه‌های مناسبی می‌باشند. هم‌چنین، هم‌خوانی این ثوابت با مقادیر نظری ارائه شده در مراجع دلالت بر صحت قابل قبول روش دارد.

**واژگان کلیدی:** پالادیم(II)، ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR)، ثوابت تشکیل، طیف نورسنجی فرابنفش- مرئی، ضریب جذب مولی،

تریتون X-۱۰۰

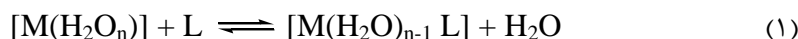
## مقدمه:

لیگاندها را می توان متناسب با توان آنها در انتخاب یون های فلزی جهت تشکیل کمپلکس به دو گروه سخت و نرم طبقه بندی کرد. اسیدها (یون های فلزی) و بازهای سخت (نوعاً لیگاندها) معمولاً شعاع کوچک و قطبش پذیری بالایی دارند. برای پیش بینی پایداری کمپلکس ها طبق قاعده ی پیرسون، اسیدهای سخت ترکیب شدن با بازهای سخت و اسیدهای نرم پیوستن به بازهای نرم را ترجیح می دهند. این قاعده در پیش بینی ثبات و پایداری کمپلکس ها اهمیت به سزائی دارد. به عنوان مثال، مولکول هائی از نوع فسفین ها و یا تیواترها لیگاندهای توانمندی برای کوئوردینه شدن با یون های  $Pt^{2+}$ ،  $Pd^{2+}$  و  $Hg^{+}$  هستند. در جدول (۱) تعدادی از بازها و اسیدهای نرم متعارف در منابع علمی معرفی شده اند.<sup>۱</sup>

جدول ۱: تعدادی از بازها و اسیدهای نرم

| اسیدهای نرم  | بازهای نرم   |
|--|--|
| $Pt^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Ag^{+}$ , $Au^{+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Hg^{+}$ , $Pd^{2+}$ | $R_3S^-$ , $I^-$ , $R_3P$ , $R_3N$ , $H^-$ , $SCN^-$ |

هنگامی که یک یون فلزی در محلول آبی با یک لیگاند واکنش می دهد، جایگزینی تدریجی مولکول های آب به وسیله ی لیگاند انجام می گیرد. اگر یون فلزی  $M$  و لیگاند را  $L$  در نظر بگیریم، مرحله ی اول جایگزینی مولکول های آب به صورت زیر است:



جهت سهولت درک این رویکرد، معمولاً واکنش قبل به صورت زیر قابل بازنویسی است:



اگر ضرایب فعالیت برابر یک فرض شود، ثابت تعادل را می توان به صورت زیر نوشت:

$$K_1 = [ML] / [M] \times [L] \quad (۳)$$

برای جایگزینی تدریجی مولکول های دیگر آب، می توان ثابت های تدریجی تعادل را به صورت زیر نوشت:



ثابت های تعادل  $K_1$  تا  $K_4$  که نشان دهنده ی تشکیل کمپلکس است، ثابت های تشکیل و یا ثابت های پایداری مرحله ی

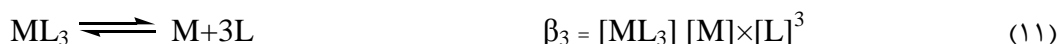
نامیده می شوند. مقادیر عددی این ثابت ها تقریباً همیشه با روند زیر کاهش می یابند:

$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > \dots > K_n \quad (۷)$$

در هر واکنش ثابت پایداری کل، بیشتر مورد توجه قرار می گیرد که به توسط رابطه ی (۸) به دست می آید:

$$\beta = [ML_4] / [M] \times [L]^4 \quad (۸)$$

روش دیگر نمایش ثابت تشکیل، به صورت تعادل‌های متوالی زیر خواهد بود:



می‌توان نشان داد که:

$$\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (۱۲)$$

و یا به طور کلی:

$$\beta_n = [ML_n] / [M] \times [L]^n \quad (۱۳)$$

در این عبارت‌ها،  $\beta_n$  ثابت تشکیل کل و یا ثابت پایداری نهائی نامیده می‌شود. در پژوهش‌های روتین (آزمایشگاهی) برای بیان تعادل معمولاً از مفهوم غلظت استفاده می‌شود. در عین حال، غلظت از نظر کمی فقط برای محلول‌های بسیار رقیق مناسب است. اگر ثابت پایداری با استفاده از غلظت گونه‌های مختلف در عبارت ثابت تعادل اندازه‌گیری شود، ثابت مربوطه ثابت غلظت نامیده شود. ثابت‌های غلظت به میزان اندک در شرایط اندازه‌گیری معتبر بوده و فقط در روش‌های نیمه کمی بسیار مفید هستند. ثابت‌های پایداری که بر اساس فعالیت بیان می‌شود، ثابت‌های ترمودینامیکی نامیده می‌شود. در محلول‌های بسیار رقیق، غلظت‌ها با فعالیت‌ها برابر و بنابراین، از دیدگاه نظری می‌توان ثابت‌های ترمودینامیکی را در این محلول‌ها اندازه‌گیری کرد. برای اندازه‌گیری تأثیر قدرت یونی بر ثابت پایداری معمولاً آزمایشات در یک سری از محلول‌هایی با غلظت‌های گوناگون از یک الکترولیت غیر کمپلکس کننده (نمک زمینه)، مانند سدیم پرکلرات و... انجام می‌شود. روش‌های اندازه‌گیری ثابت تشکیل کمپلکس‌ها بیشتر شامل روش‌های طیف نورسنجی، pH سنجی، قطبش سنجی و ... است. در بین روش‌های مختلف، روش طیف نورسنجی (اسپکتروفوتومتری)، به سبب دقت بالا و سادگی کاربرد، از بقیه متداول تر است. واکنش تعادلی فرضی زیر  $M$  یک یون فلزی و  $L$  لیگاند است و  $n$  تعداد لیگاندهای متصل شده به یون مرکزی می‌باشد.



تشکیل هر کمپلکس معمولاً شامل چند مرحله است و هر یک از مراحل، خود تشکیل یک کمپلکس را در بر می‌گیرد که ثابت تشکیل آن را می‌توان اندازه‌گیری کرد. اما اگر پایداری یکی از انواع کمپلکس‌های تشکیل شده از بقیه بیشتر باشد، می‌توان با تقریب مناسب پذیرفت که غلظت آن از بقیه بیشتر و منظور فقط تشکیل و تعیین ثابت پایداری آن است. اساس روش تغییرات پیوسته (روش جاب)، تعیین جذب کمپلکس تشکیل شده برای محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف فلز و لیگاند در طول موج مناسبی است که دارای بیشترین جذب باشد. در روش تغییرات پیوسته، معمولاً تعدادی محلول تهیه می‌شود

اثرات حلال بر پروتونه شدن، شلاته شدن و ثوابت پایداری ...

که تعداد مول‌های کل فلز و لیگاند در همه‌ی آن‌ها یکسان، ولی جزء مولی (جزء حجمی) هر یک متفاوت است. باتوجه به معادله‌ی واکنش ۱۴، ثابت تشکیل کمپلکس به صورت زیر خواهد بود:

$$K = [ML_n] / [M][L]^n \quad (15)$$

اگر  $C_M$  و  $C_L$  به ترتیب غلظت مولار اولیه‌ی فلز و لیگاند برای تشکیل کمپلکس باشند، مطابق اسلوب روش جاب،

مجموع مول‌های فلز و لیگاند در تمام محلول‌ها یکسان و برابر با  $a$  فرض می‌شود؛ یعنی:

$$C_M + C_L = a \quad (16)$$

چنانچه، در تعادل  $[ML_n] = b$  فرض شود، داریم:

$$C_L = a - C_M \quad (17)$$

$$[M] = C_M - b \quad (18)$$

$$[L] = a - C_M - nb \quad (19)$$

$$K = b / (C_M - b)(a - C_M - nb)^n \quad (20)$$

اگر در محلول تنها ماده‌ی جذب کننده، کمپلکس  $ML_n$  باشد، به سادگی می‌توان غلظت آن‌را با توجه به قانون بیرلامبرت محاسبه کرد:

$$[ML_n] = A / \epsilon_{ML_n} l \quad (21)$$

که  $A$  مقدار جذب محلول،  $\epsilon_{ML_n}$  ضریب جذب مولی کمپلکس و  $l$  طول مسیر عبور نور (ضخامت سل به کار رفته) است. در عمل در گام اول محاسبات معمولاً  $\epsilon_{ML_n}$  تعیین می‌شود. محاسبه‌ی  $\epsilon_{ML_n}$  معمولاً براساس نقاطی صورت می‌گیرد که روی خط مستقیم قرار گرفته‌اند. تحت شرایط تجربی، برای کمپلکس‌هایی که به صورت  $ML$  اند ( $n=1$ )، همه نقاطی را که روی هر دو خط مستقیم مماس بر منحنی قرار دارند، در نظر می‌گیرند. ولی چنانچه کمپلکس به صورت  $ML_n$  باشد، فقط نقاط واقع روی یکی از دو خط مستقیمی (شاخه‌ی سمت راست) را در نظر می‌گیرند که در آن‌ها غلظت لیگاند بیشتر است. در هر صورت، در هر یک از نقاط مفروض، غلظت کمپلکس تشکیل شده ( $ML_n$ ) تشکیل شده، با استفاده از رابطه‌ی (۲۱) محاسبه می‌شود. محاسبات مربوطه فقط در حالتی صادق است که ثابت تشکیل واکنش، تا حد مطلوبی بزرگ باشد. سپس، با استفاده از رابطه‌ی زیر ضرب جذب مولی نقطه‌ی مورد نظر (بر حسب لیتر بر مول  $\times$  سانتی‌متر) تعیین می‌شود:

$$\epsilon_{ML_n} = A / [ML_n] l \quad (22)$$

باید توجه کرد که در محاسبه‌ی  $\epsilon_{ML_n}$  در هر نقطه  $A$  (جذب محلول) و  $[ML_n]$  مربوط به همان نقطه است و مسلماً در نقطه‌ی بعدی مقادیر متفاوتی به دست می‌آیند. به این ترتیب، ضریب جذب مولی کمپلکس برای کلیه‌ی نقاط مورد نظر

محاسبه و با میانگین گرفتن از مقادیر عددی مربوطه  $\epsilon_{ML_n}$  تعیین می‌شود. مقدار  $[ML_n]$  را معمولاً در نقاطی مطلوب است که کمپلکس به صورت کامل تشکیل شده باشد (نقاطی واقع در نزدیکی قله‌ی منحنی). به این ترتیب، داریم:

$$[ML_n] = A / \epsilon_{ML_n} l \quad (23)$$

در رابطه‌ی (۲۳)،  $A$  مقدار جذب در نقطه‌ی بحث شده (قله‌ی منحنی) است. هم‌چنین،  $[M]$  و  $[L]$  را نیز به با روابط زیر می‌توان پیدا کرد:

$$[M] = C_M V_M / V_t - [ML_n] \quad (24)$$

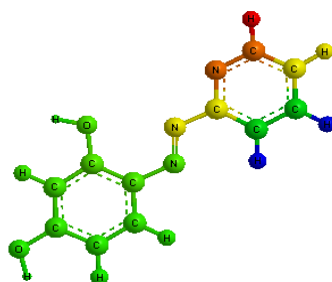
$$[L] = V_L C_L / V_t - n[ML_n] \quad (25)$$

در روابط قبل،  $C_M$ ،  $V_M$  و  $V_L$  به ترتیب دلالت بر مولاریته‌ی اولیه‌ی فلز، حجم فلز و لیگاند در نقطه‌ی یاد شده دارند. مطلوب‌ترین شرایط در روش طیف‌نورسنجی، شرایطی است که یون فلزی و لیگاند فاقد جذب و تنها کمپلکس تشکیل شده در طول موجی مناسب دارای جذب باشد. در این حالت، مطابق اسلوب روش جاب، غلظت همه‌ی اجزای در تعادل را می‌توان محاسبه کرد. در عین حال، اگر یکی از واکنش‌دهنده‌ها نیز در همان طول‌موج دارای جذب باشد، باید مقادیر جذب را نسبت به جزء مفروض دارای جذب تصحیح کرد. برای نمونه، در تعدادی محلول شامل لیگاند و فلز که حجم کل آن‌ها یکسان و برابر با  $V_t$  است، اگر علاوه بر کمپلکس یون فلز نیز دارای جذب باشد، با استفاده از رابطه‌ی زیر می‌توان جذب تصحیح شده را محاسبه کرد:

$$A_{cor} = A_{obs} - A_{fin} V_x / V_t \quad (26)$$

که  $A_{cor}$  جذب تصحیح شده (جذب مربوط به کمپلکس)،  $A_{obs}$  جذب خوانده شده و  $A_{fin}$  جذب آخرین نمونه از محلول‌های بالاست که فقط دارای یون فلزی است.  $V_x$  نیز حجم محلول فلز به کار رفته در هر یک از محلول‌های یاد شده است. برای تعیین این‌که آیا بیش از یک کمپلکس در محلول تشکیل می‌شود (که به نتایج نادرستی منجر می‌گردد)، روش جاب را معمولاً در چند طول‌موج متفاوت و در چند مقدار متفاوت از  $C$  به کار می‌گیرند.<sup>۳-۱۵</sup>

در تحقیق اخیر، هدف ارزیابی ثوابت پایداری کمپلکس‌های پالادیم-۴-۲-پیریدیل آزو-رزورسینول (PAR) در محیط‌های مختلف (آبی، الکلی و میسل غیریونی) و تحت قدرت‌های یونی متفاوت در محیط شامل نمک زمینه‌ی پتاسیم کلرید می‌باشد. PAR (شکل ۱) یک عامل رنگ‌ساز در تعادل‌های تشکیل کمپلکس با خیل عظیمی از کاتیون‌های فلزی در محلول‌های واجد گونه‌های فعال سطحی است.



شکل ۱: ساختار لیگاند ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR)

### بخش تجربی:

#### مواد و روش‌ها:

کلیه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، از قبیل پالادیم (II) کلرید، ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR)، پتاسیم کلرید، اتانول، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، استیک اسید گلاسیال و سدیم استات از شرکت مرک (دارمشتات آلمان) با درجه‌ی تجزیه‌ای و خلوص بالا تهیه شدند. در تمام آزمایش‌ها، آب دوبار تقطیر با هدایت ویژه برابر با  $1 \mu\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \pm 0.3$  استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها، از یک pH متر مدل Horiba D-14 با حساسیتی برابر با ۰/۰۱ واحد استفاده شد. اندازه‌گیری‌های طیف نورسنجی با استفاده از یک طیف نورسنج (UV-Vis) محصول شرکت پرکین المر (Perkin-Elmer) مجهز به سل کوارتز ۱ سانتی‌متری انجام شد. در هر مورد، هر آزمایش سه بار تکرار و مقادیر میانگین نتایج گزارش داده شده است.

#### تهیه‌ی محلول‌ها:

- الف) محلول ۰/۰۰۱ مولار ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) از حل کردن ۰/۰۲۱۵۲ گرم از آن در اتانول مرک و به حجم‌رساندن آن با اتانول در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.
- ب) محلول ۰/۰۰۱ مولار پالادیم (II) کلرید از حل کردن ۰/۰۱۷۷ گرم از آن در آب و به حجم‌رساندن آن با آب در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری به دست می‌آید.
- ج) محلول ۲ درصد حجمی تریتون X-۱۰۰، از حل کردن ۲ میلی‌لیتر تریتون مرک در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری و به حجم‌رساندن آن با آب مقطر تهیه می‌شود.
- د) محلول بافر استیک-استات با pH برابر با ۴/۴۵ به روش زیر تهیه شد:

ه) محلول شماره (۱): سدیم استات ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ۰/۲ مولار که از انحلال ۲/۷۲۲ گرم از آن در مقدار کافی آب مقطر دوبار تقطیر (دیونیزه) و به حجم رساندن آن در بالن ۱۰۰ میلی لیتری حاصل می شود.

و) محلول شماره (۲): استیک اسید گلاسیال ۰/۲ مولار که از انحلال ۱/۱۶ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال، در مقدار کافی آب مقطر و به حجم رساندن آن در بالن ۱۰۰ میلی لیتری حاصل می شود. نهایتاً، برای تهیه بافر با  $\text{pH}=4/45$ ، به ترتیب ۴ و ۶ میلی لیتر از محلول های شماره ی ۱ و ۲ به محلول واجد پالادیم، PAR و سایر واکنش گزهای شیمیائی افزوده می شوند.<sup>۱۶</sup>

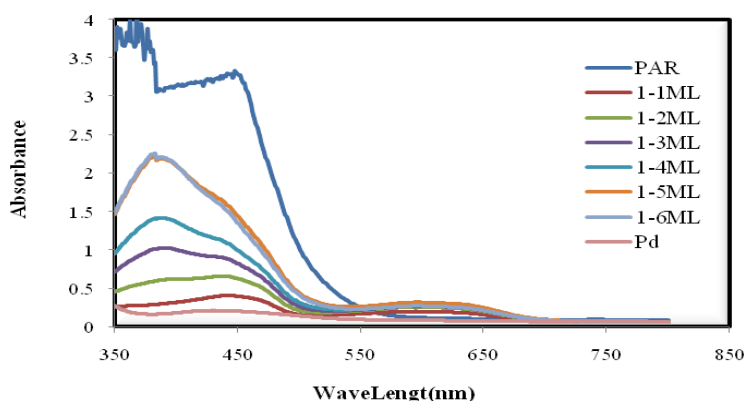
ز) محلول ۲/۰ مولار پتاسیم کلرید، از انحلال ۳۷/۲۸ گرم از پتاسیم کلرید در مقدار کافی آب مقطر و سپس به حجم رساندن در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری تهیه می شود.

ح) برای تهیه محلول هایی با قدرت های یونی ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ به ترتیب ۱/۲۵، ۳/۷۵ و ۶/۲۵ میلی لیتر، از محلول مادر پتاسیم کلرید (۲/۰M)، به بالن های حجمی ۲۵/۰ میلی لیتری اضافه شده و سپس به حجم می رسد.

## نتایج و بحث:

### طیف جذبی لیگاند و کمپلکس تشکیل شده:

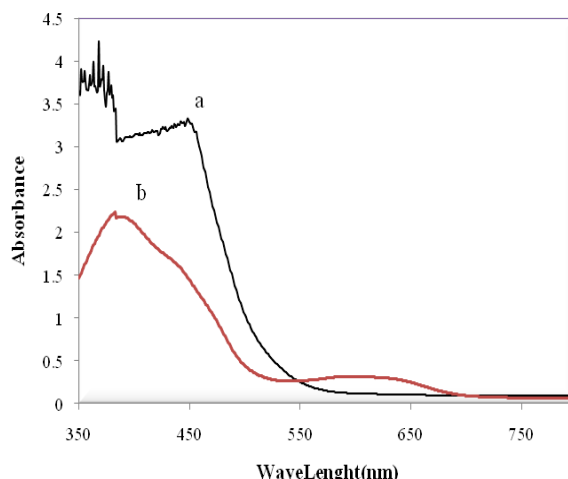
در این مرحله، نسبت های حجمی مختلفی از پالادیم (II) کلرید و لیگاند ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول با غلظت  $4 \times 10^{-4} \text{M}$  از هر یک، در بالن های ۲۵ میلی لیتری اضافه و با اتانول به حجم رسید. سپس، جذب هر یک از محلول ها جداگانه قرائت و روند تغییرات جذب به عنوان تابعی از طول موج در آن ها در شکل (۲) نشان داده شده است. مطابق نتایج حاصله در این شکل و شکل (۳)، کمپلکس تشکیل شده با نسبت حجمی لیگاند: فلز ۵:۱ از بقیه ی کمپلکس ها دارای جذب مناسب تری است. بدین ترتیب، در کلیه ی آزمایشات طول موج ۶۰۱ نانومتر جهت تعیین ثوابت پایداری انتخاب شد.



شکل ۲: طیف های جذبی ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول و کمپلکس Pd(II):PAR در

نسبت های حجمی مختلف از لیگاند

اثرات حلال بر پروتونه شدن، شلاته شدن و ثوابت پایداری ...



شکل ۳: طیف جذبی: (a) ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR)، (b) کمپلکس Pd(II):PAR

### بهینه‌سازی پارامترها جهت تعیین ثابت‌های تشکیل کمپلکس مربوطه

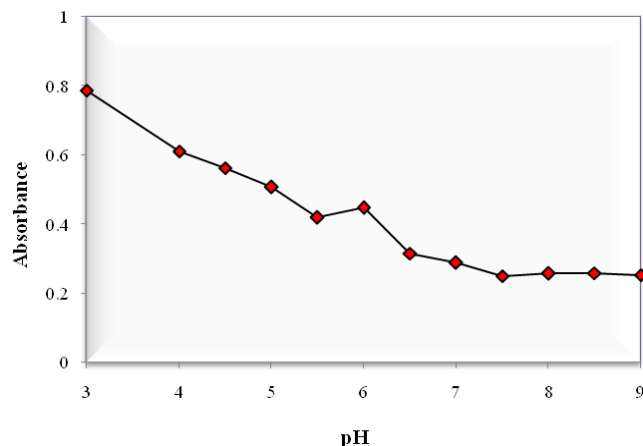
برای دستیابی به بهترین حد تشخیص و بالاترین حساسیت، لازم است پارامترهای مشروحه ذیل به روش تک عاملی بهینه شوند. به نحوی که تمامی پارامترها به استثناء پارامتری که باید بهینه شود، ثابت در نظر گرفته می‌شود. پارامترهایی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند، عبارتند از:

۱- pH      ۲- مقدار تریتون ۱۰۰-X      ۳- زمان      ۴- سرعت روبش

### اثر pH بر جذب کمپلکس Pd(II):PAR

برای بررسی اثر pH بر جذب کمپلکس پالادیم (I)-۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول، جذب محلول‌های شامل  $4 \times 10^{-4}$  مولار ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول و  $4 \times 10^{-4}$  مولار  $Pd^{2+}$  در محدوده‌ی pH ۳ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج به دست آمده در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، در کلیه‌ی آزمایش‌ها، pH برابر با ۴/۴۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در pHهای دیگر تشکیل رسوب و ظهور کدورت در محیط عمل به انحراف قابل توجه از قانون بیر-لامبرت منجر شد. هم‌چنین، در pHهای اسیدی به رغم بالا بودن مقادیر جذب، امکان پروتونه و بلوکه شدن سایت‌های دهنده‌ی پروتون وجود داشته که نهایتاً به عدم ثبات و در برخی از موارد به عدم امکان تشکیل کمپلکس می‌انجامد.

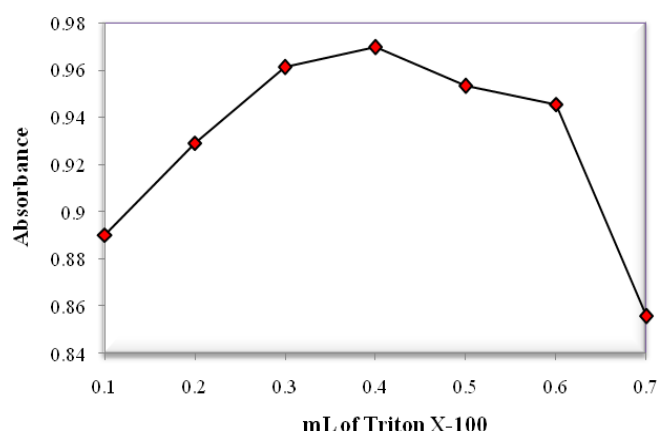




شکل ۴: اثر pH بر جذب کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر

#### اثر مقدار تریتون X-۱۰۰ بر جذب کمپلکس Pd(II):PAR

در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی لیتری، به ترتیب مقدار ۵/۰ میلی لیتر از بافر با  $\text{pH} = 4/45$  و ۱/۰ میلی لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار پالادیوم (II) کلرید و مقادیر متفاوتی از محلول ۲/۰ درصد حجمی - حجمی تریتون X-۱۰۰ و ۵/۰ میلی لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار ۲-پیریدیل آزو-رزورسینول و با اتانول مرک به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت شدن محلول، جذب آن در طول موج ۶۰۱ نانومتر اندازه گیری و نتایج حاصل در شکل (۵) نمایش داده شده است. بر این اساس، مقدار ۰/۴ میلی لیتر از محلول ۲/۰ درصد حجمی - حجمی تریتون X-۱۰۰ به عنوان مقدار بهینه، جهت ادامه ی کار انتخاب شد.



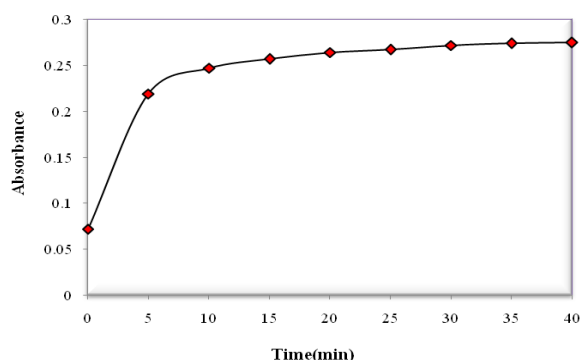
شکل ۵: اثر مقدار تریتون X-۱۰۰ بر جذب کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر

#### اثر زمان بر جذب کمپلکس Pd(II):PAR

در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی لیتری، به ترتیب مقدار ۵/۰ میلی لیتر از بافر با  $\text{pH} = 4/45$  و ۱/۰ میلی لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار پالادیوم (II) کلرید و ۰/۴ میلی لیتر از محلول ۲/۰ درصد حجمی - حجمی تریتون X-۱۰۰ و ۵/۰ میلی لیتر از

اثرات حلال بر پروتونه شدن، شلاته شدن و ثوابت پایداری ...

محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول افزوده، پس از افزودن آخرین قطره از محلول ۴-(۲-پیریدیل آزو) رزورسینول، زمان با کرومومتر اندازه گیری شد. سپس محلول با اتانول به حجم رسیده و پس از یکنواخت شدن محلول، مقادیر جذب آن در طول موج ۶۰۱ نانومتر در زمان های مختلف اندازه گیری و نتایج در شکل (۶) نمایش داده شده است. بر اساس نتایج حاصل، زمان ۳۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه، جهت ادامه ی کار انتخاب شد. در عین حال، عدم ایجاد تغییر محسوس در میزان جذب با گذشت زمان، دلیل انتخاب زمان مذکور می باشد.



شکل ۶: اثر زمان بر جذب کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر

#### سرعت روبش طول موج:

در شرایط بهینه، شامل غلظت  $4 \times 10^{-4}$  M از  $Pd^{2+}$  و PAR،  $pH=4/45$ ،  $0/4$  میلی لیتر از تریتون X-۱۰۰ (۲/۰٪ حجمی - حجمی) و پس از گذشت ۳۵ دقیقه، تأثیر سرعت روبش بر روند داده های جذبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله در جدول (۲) نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل، سرعت روبش ( $480 \text{ nm/min}$ ) انتخاب شد.

جدول ۲: اثر سرعت روبش طول موج بر جذب کمپلکس Pd(II):PAR

| سرعت روبش طول موج (nm/min) | جذب در طول موج ۶۰۱ نانومتر |
|----------------------------|----------------------------|
| ۴۰۰                        | ۰/۲۷۸                      |
| ۴۸۰                        | ۰/۲۸۲                      |
| ۶۰۰                        | ۰/۲۷۵                      |

#### شرایط بهینه:

با توجه به نتایج بدست آمده، مناسب ترین شرایط برای تعیین ثابت های تشکیل کمپلکس به صورت زیر انتخاب شد:  
 الف)  $pH=4/45$  (ب) مقدار  $0/4$  میلی لیتر از محلول ۲/۰ درصد حجمی - حجمی تریتون X-۱۰۰ (ج) زمان ۳۵ دقیقه  
 د) سرعت روبش  $480 \text{ nm/min}$  (ه) دما  $25$  درجه ی سانتی گراد.

## تعیین ترکیب کمپلکس Pd(II):PAR در شرایط بهینه:

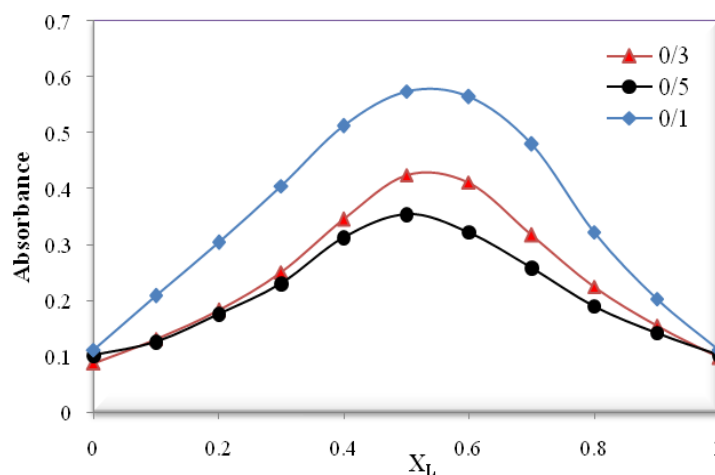
با استفاده از روش تغییرات پیوسته (روش جاب)، جذب محلول‌های کمپلکس پالادیم (II)-۴-۲- پیریدیل آزو- رزورسینول با غلظت اولیه  $4 \times 10^{-4} M$  از  $Pd^{2+}$  و PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر تحت شرایط بهینه و در قدرت‌های یونی مختلف ناشی از پتاسیم کلرید اندازه‌گیری شد. ترکیب محلول‌های به کار رفته در روش جاب به صورت جدول (۳) می‌باشد. نتایج به دست آمده در جدول (۴) و شکل (۷) نشان داده شده است. در نتایج حاصل، بیشترین جذب در کسر مولی لیگاند برابر با ۰/۵ دیده می‌شود که نشان دهنده‌ی ترکیب کمپلکس با نسبت فلز به لیگاند ۱:۱ است. برای تهیه‌ی محلول‌هایی با قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، به ترتیب ۱/۲۵، ۳/۷۵، ۶/۲۵ میلی‌لیتر از محلول مادر پتاسیم کلرید ( $2/0 M$ ) به بالن‌های حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری اضافه شده و به حجم می‌رسانیم.

جدول ۳: ترکیب بالن‌های روش جاب کمپلکس Pd(II):PAR

| شماره‌ی بالن | کسر مولی لیگاند | لیگاند $4 \times 10^{-4} M$ | فلز $4 \times 10^{-4} M$ | بافر | تریتون X-۱۰۰ |
|--------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------|------|--------------|
| ۱            | ۱               | ۱۰                          | ۰                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۲            | ۰/۹             | ۹                           | ۱                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۳            | ۰/۸             | ۸                           | ۲                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۴            | ۰/۷             | ۷                           | ۳                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۵            | ۰/۶             | ۶                           | ۴                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۶            | ۰/۵             | ۵                           | ۵                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۷            | ۰/۴             | ۴                           | ۶                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۸            | ۰/۳             | ۳                           | ۷                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۹            | ۰/۲             | ۲                           | ۸                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۱۰           | ۰/۱             | ۱                           | ۹                        | ۴    | ۰/۴          |
| ۱۱           | ۰               | ۰                           | ۱۰                       | ۴    | ۰/۴          |

جدول ۴: داده‌های جذب یونی در روش جاب در مورد کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف

| جذب       |           |           | کسر مولی لیگاند |
|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| قدرت یونی | قدرت یونی | قدرت یونی |                 |
| ۰/۵       | ۰/۳       | ۰/۱       | ۰               |
| ۰/۰۸۷۹    | ۰/۱۰۲۰    | ۰/۰۴۸     | ۰/۱             |
| ۰/۱۳۰۹    | ۰/۱۲۶۰    | ۰/۳۰۱۸    | ۰/۲             |
| ۰/۱۸۲۴    | ۰/۱۷۵۵    | ۰/۵۷۶     | ۰/۳             |
| ۰/۲۵۰۲    | ۰/۲۳۰۰    | ۰/۸۶۵۹    | ۰/۴             |
| ۰/۳۴۵۰    | ۰/۳۱۲۱    | ۱/۰۹۶۴    | ۰/۵             |
| ۰/۴۲۴۸    | ۰/۸۳۶۰    | ۱/۳۵۵۹    | ۰/۶             |
| ۰/۴۱۰۷    | ۰/۷۶۶     | ۱/۴۷۲۹    | ۰/۷             |
| ۰/۳۱۶۸    | ۰/۷۵۶     | ۱/۴۵      | ۰/۸             |
| ۰/۲۲۴۳    | ۰/۵۴۹۰    | ۱/۲۸۴     | ۰/۹             |
| ۰/۱۵۴۷    | ۰/۳۴۹۰    | ۰/۷۶۴     | ۱               |
| ۰/۰۹۷۶    | ۰/۱۲۲۶    | ۰/۱۸۲۱    |                 |

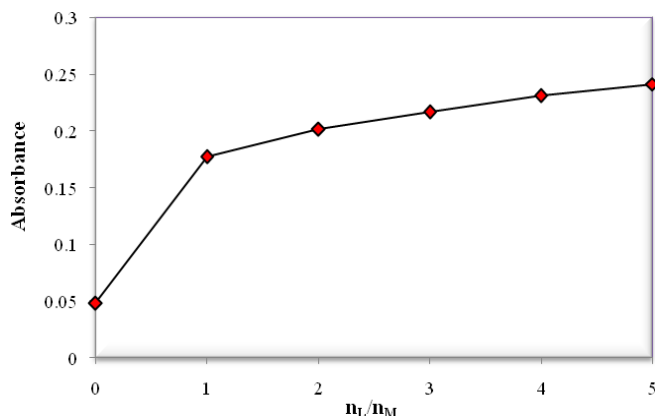


شکل ۷: منحنی‌های روش جاب در مورد کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر و در قدرت‌های یونی (۰/۱ تا ۰/۵)

## پتاسیم کلرید

هم‌چنین، با انجام روش نسبت مولی در قدرت یونی ۰/۱ مول بر لیتر از پتاسیم کلرید، ترکیب کمپلکس با نسبت ۱:۱

تأیید و نتایج به دست آمده در شکل (۸) نشان داده شده است.



شکل ۸: منحنی روش نسبت مولی در مورد کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر

### تعیین ضرایب جذب مولی کمپلکس در قدرت‌های یونی مختلف:

مقادیر ضریب جذب مولی کمپلکس، در قدرت‌های یونی مختلف، از قسمت خطی شکل‌های روش جاب در کسر مولی بالای لیگاند، جایی که تقریباً تمام یون‌های فلز به شکل کمپلکس درآمده‌اند، تعیین و نتایج مربوطه در جدول (۵) درج شده است.

جدول ۵: ضرایب جذب مولی کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف

| قدرت یونی | ضریب جذب مولی (ε)<br>$\lambda=601 \text{ nm}$ |
|-----------|---|
| ۰/۱       | ۱۶۴۷۴/۲۴                                      |
| ۰/۳       | ۷۷۶۲/۸۵                                       |
| ۰/۵       | ۴۹۹۲/۹۲                                       |

در قدرت یونی ۰/۱ مول بر دسی‌متر مکعب پتاسیم کلرید از آنجایی که کمپلکس نسبت (۱:۱) را دارد، بنابراین با استفاده از منحنی جاب در جایی که کسر مولی لیگاند مقادیر مختلفی از ۰/۳، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۷ را دارد، مقادیر جذب قرائت و سپس میانگین ضرایب جذب مولی اندازه‌گیری گردید. دنبال کردن تغییرات جذب در این ۴ نقطه، طبیعتاً باعث حصول نتایج دقیق‌تری شود.

اثرات حلال بر پروتونه شدن، شلاته شدن و ثوابت پایداری ...

### نتایج محاسبات ثابت‌های تشکیل کمپلکس Pd(II):PAR در قدرت‌های یونی مختلف

با توجه به این که پالادیم (II) با ۴-۲-پیریدیل آزو-رزورسینول، کمپلکس پایدار با نسبت استوکیومتری فلز: لیگاند، ۱:۱ تشکیل می‌دهد، واکنش تشکیل کمپلکس به صورت معادله‌ی (۲۷) و ثابت‌های تشکیل کمپلکس از معادله‌ی (۲۸) حاصل می‌شوند:



$$\beta = [\text{PdL}] / [\text{Pd}^{2+}] [\text{L}^{2-}] \quad (28)$$

در نقطه‌ی ماکزیمم شکل (۷)، غلظت کمپلکس (PdL یا [C]) از معادله‌ی (۲۹) به دست می‌آید:

$$[\text{C}] = A_c / \epsilon l \quad (29)$$

هم‌چنین غلظت‌های تعادلی پالادیم [Pd<sup>2+</sup>] و لیگاند [L<sup>2-</sup>] در نقطه‌ی ماکزیمم شکل (۷) با استفاده از معادلات (۳۰) و (۳۱) قابل تعیین می‌باشد:

$$C_M = [\text{Pd}^{2+}] + [\text{C}] \quad (30)$$

$$C_L = [\text{L}^{2-}] + [\text{C}] \quad (31)$$

با قرار دادن معادلات (۲۹)، (۳۰) و (۳۱) در معادله‌ی (۲۸)، مقادیر ثابت‌های تشکیل  $\beta$  محاسبه و نتایج حاصل در جدول (۶) نشان داده شده است.

جدول ۶: مقادیر ثابت‌های تشکیل کمپلکس Pd(II):PAR در طول موج ۶۰۱ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف

| لگاریتم ثابت تشکیل<br>(log $\beta$ )<br>$\lambda = 601 \text{ nm}$ | ثابت تشکیل ( $\beta$ )<br>$\lambda = 601 \text{ nm}$ | نسبت فلز-لیگاند<br>L/M | قدرت یونی |
|--|--|------------------------|-----------|
| ۲/۷۳   | $5/34 \times 10^2$                                   | ۱:۱                    | ۰/۱       |
| ۳/۲۹   | $1/98 \times 10^3$                                   | ۱:۱                    | ۰/۳       |
| ۳/۰۵   | $1/13 \times 10^3$                                   | ۱:۱                    | ۰/۵       |

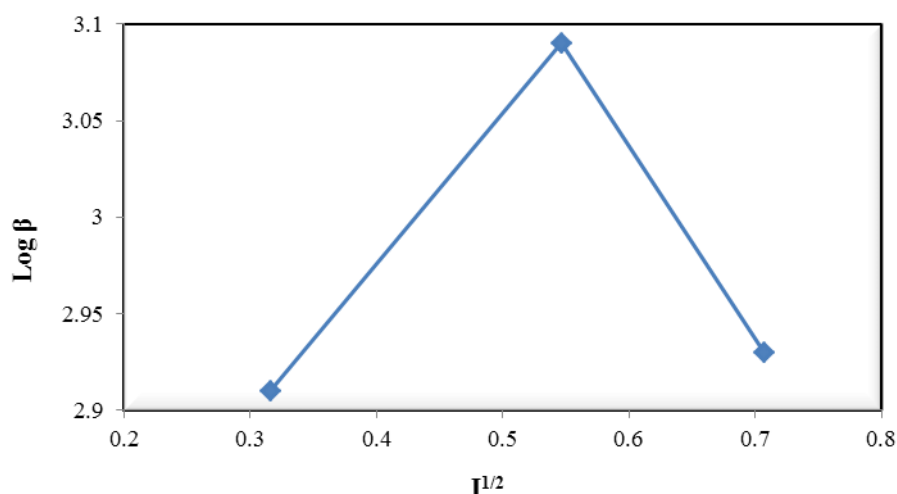
### تعیین ضرایب جذب مولی، ثابت تشکیل و لگاریتم ثابت تشکیل تصحیح شده کمپلکس Pd(II):PAR

با توجه به جذب ناچیز لیگاند (به صورت خالص)، جهت رسیدن به صحیح‌ترین نتایج در مورد ثوابت تشکیل (جدول ۷) لازم است که جذب آن از جذب کمپلکس در کسرهای مولی مورد نظر در روش جاب کسر و محاسبات عیناً تکرار شود.

جدول ۷: ثوابت تشکیل تصحیح شده در قدرت‌های یونی مختلف برای کمپلکس Pd(II):PAR

| قدرت یونی (مول بر دسی متر مکعب) |                       |                       | پارامتر                    |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| ۰/۵                             | ۰/۳                   | ۰/۱                   |                            |
| ۳۵۴۸/۰۶                         | ۶۱۹۳/۳۲               | ۱۴۱۳۴/۷۶              | $\epsilon_{\text{corr}}$   |
| $۸/۵۰ \times ۱۰^{-۲}$           | $۱/۴۲ \times ۱۰^{-۳}$ | $۸/۹۱ \times ۱۰^{-۲}$ | $\beta_{\text{corr}}$      |
| ۲/۹۳                            | ۳/۱۵                  | ۲/۹۵                  | $\log \beta_{\text{corr}}$ |

نهایتاً، تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل به عنوان تابعی از قدرت یونی در شرایط تجربی مورد بحث در گستره‌ی ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مول بر دسی متر مکعب در شکل (۹) به تصور کشیده شده است.



شکل ۹: لگاریتم ثابت‌های تشکیل Pd(II):PAR بر حسب ریشه‌ی دوم قدرت یونی در طول موج ۶۰۱ نانومتر

### نتیجه‌گیری کلی:

کمپلکس Pd(II):PAR دارای نسبت استوکیومتری ۱:۱ کاتیون  $(\text{Pd}^{2+})$  به لیگاند (PAR) در محیط الکلی واجد عامل فعال سطحی غیر یونی می‌باشد. تحت شرایط تجربی بهینه‌ی شامل  $\text{pH}=۴/۴۵$ ، مقدار ۰/۴ میلی‌لیتر از محلول ۲/۰ درصد حجمی - حجمی تریتون X-۱۰۰، زمان ۳۵ دقیقه، سرعت روبش  $۴۸۰ \text{ nm/min}$  در طول موج ۶۰۱ نانومتر در قدرت‌های یونی مختلف ناشی از نمک زمینه‌ی پتاسیم کلرید، با استفاده از روش طیف نورسنجی فرابنفش - مرئی با استناد به اطلاعات جذبی به دست آمده از انجام روش تغییرات پیوسته (روش جاب) در قدرت‌های یونی مختلف، مقادیر عددی ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌ها و لگاریتم آن‌ها (جداول ۴، ۵، ۶ و ۷) مورد محاسبه قرار گرفت. هم‌چنین، وابستگی لگاریتم ثابت‌های

اثرات حلال بر پروتونه شدن، شلاته شدن و ثوابت پایداری ...

تشکیل بر حسب ریشه‌ی دوم قدرت یونی نیز رسم گردید. برای کمپلکس Pd(II):PAR با توجه به شکل (۹) با افزایش قدرت یونی از ۰/۱ تا ۰/۳ ثابت‌های تشکیل افزایش و از ۰/۳ تا ۰/۵ مول بر دسی متر مکعب کاهش می‌یابد. همین روند برای مقادیر ثوابت تشکیل تصیحی شده و لگاریتم‌های آن برقرار است. از طرف دیگر، عوامل فعال سطحی محیطی مناسب بر انحلال کمپلکس‌های کم محلول بوده و در بین آن‌ها تریتون X-۱۰۰ پیشنهاد مطلوبی است.

## مراجع:

- ۱- م. عابدینی، ۱۳۷۷، شیمی توصیفی عنصرها، انتشارات فاطمی.
- ۲- م. اسدی، ۱۳۷۶، کمپلکس‌ها و عناصر واسطه‌ی ردیف اول، انتشارات دانشگاه شیراز.
- ۳- ف. قریب، ۱۳۸۳، آزمایشگاه شیمی فیزیک، سازمان چاپ و انتشارات دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ج ۱.
- ۴- م. محمدحسینی، م. نکوئی، م. رحیمی، مجله شیمی کوانتوم و اسپکتروسکوپی، سال اول، شماره ۱، جلد ۱، صفحات ۵۹-۶۸، چاپ دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود.
- ۵- م. محمدحسینی، م. امیری، ۱۳۸۶، تعیین ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های کبالت(II) با لیگاندهای مناسب در محیط میسلی و قدرت یونی مختلف به روش اسپکتروفوتومتری، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، دانشکده‌ی شیمی.
- 6- F. Gharib and M. Mollaie, *J. Chem. Eng.* 1999, **44**, 77.
- 7- F. Gharib, K. Zare and K. Majlesi, *J. Chem. Eng.*, 2000, **45**, 833.
- 8- F. Gharib, K. Zare and Khorrami, *J. Chem. Eng.* 2002, **40**, 186.
- 9- F. Gharib, *J. Chem. Eng.*, 2004, **49**, 271.
- 10- F. Gharib, *J. Chem. Eng.*, 1996, **41**, 1322.
- 11- F. Gharib, *J. Chem. Eng.*, 2000, **45**, 210.
- 12- F. Gharib, *J. Chem. Eng.*, 2005, **50**, 196.
- 13- F. Gharib and K. Zare, *J. Chem. Eng.* 2001, **46**, 1140.
- 14- F. Gharib and L. Afrazeheh, *J. Chem. Eng.* 2003, **48**, 999.
- 15- K. Majlesi and Zare, *J. Chem. Eng.* 2003, **48**, 680.
- ۱۶- ط. تقویان، ۱۳۷۹، "آزمایشگاه تئوری- عملی شیمی تجزیه (II) (روش‌های الکتروشیمیائی)"، انتشارات حق شناس.