

تعیین ثابت پایداری کمپلکس یون سزیم با ۳،۱-کلیکس [۴] - بیس -کراون - ۶ با استفاده از برنامه Data Fit

کریم زارع^۵

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران

پویک خزانلی پارسا

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

فرخ قریب

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران

محمد رضا یاقتیان

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان - ایران

زهیر اسفیری

واحد تحقیقات شماره ۷۵۱۲ مرکز ملی تحقیقات، دانشکده شیمی پلیمر و مواد، دانشگاه لوئیس پاستور،

استراسبورگ، فرانسه.

موریس لروا

واحد تحقیقات شماره ۷۵۱۲ مرکز ملی تحقیقات، دانشکده شیمی پلیمر و مواد، دانشگاه لوئیس پاستور،

استراسبورگ، فرانسه.

چکیده

در این تحقیق توانایی لیگاند ۳،۱-کلیکس [۴] - بیس -کراوان - ۶ (BC۶) در تشکیل کمپلکس با یون Cs^+ در مخلوط ۱۰٪ آب و ۹۰٪ استونتریل با روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از برنامه Data Fit به روش محاسباتی رگرسیون غیرخطی بررسی شده است. کلیه اندازه گیری ها در دمای 25°C و در قدرت یونی

۵ - عهده دار مکاتبات

۰/۰۱ مولار ترامتیل آمونیم کلراید انجام شده و ثابت پایداری برای تشکیل کمپلکس ۱:۱ تعیین شده است.

واژه‌های کلیدی: کلیکس کراوان‌ها، ثابتهای تشکیل، یون سزیم

مقدمه

بر همکنش یونهای فلزی با لیگاندها در محلول که مخلوطی در حال تعادل از کمپلکسها را ایجاد می‌کند از سال ۱۹۴۱^(۱) بطور اصولی مورد بررسی قرار گرفته است، هرچند که مراجع، آغاز این زمینه تحقیقاتی را ۳۰ سال قبل از این تاریخ نشان می‌دهند.^(۲)

در ۱۹۶۱^(۳) اولین برنامه کامپیوتری عمومی برای تعیین ثابتهای پایداری با استفاده از داده‌های مخلوط در حال تعادل گزارش گردید. بسیاری از این برنامه‌ها توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف دنبال شده‌اند، برنامه از Letagrop جمله این تکنیکهای کامپیوتری می‌باشد.^(۴)

ما در این بررسی به چگونگی استفاده از برنامه کامپیوتری - Data Fit در تعیین ثابت پایداری کمپلکس، ۳:۱-کلیکس [۴] بیس-کراوان-۶ با یون سزیم خواهیم پرداخت.

مراحل تعیین ثابت پایداری

۱- بخش تجربی

مواد:

کلیکس [۴] - بیس - کراوان - ۶ طبق فرایند سنتز که قبلاً منتشر شده تهیه شده است.^(۵) حلال مورد استفاده استونتریل (SDS, Analytical grade) می‌باشد. قدرت یونی با اضافه کردن ترامتیل آمونیم کلراید (Fluka, purum) در ۰/۰۱ مولار ثابت نگه داشته شده و محلول اولیه یون فلزی از CsCl (Merck, p.a.) تهیه شده است. تیتراسیون اسپکتروفتومتری به صورت زیر انجام گرفت:

محلول شامل فلز $(\text{C}_3/0 \times 10^{-2} \text{M} \leq \text{C}_M \leq 1/5 \times 10^{-2} \text{M})$ در مخلوط ۱۰٪ آب و ۹۰٪ استونتریل به ۲ میلی‌لیتر از محلول لیگاند $(\text{C}_L 3/0 \times 10^{-2} \text{M})$ مستقیماً در سل اسپکتروفتومتری اضافه شده، به صورتی که نسبت نهایی فلز به لیگاند بین ۲/۵ و ۵ متغیر باشد. پس از هر نوبت افزایش یون فلز، طیف محلول بین ۲۵۰ تا ۲۸۰ نانومتر با PC اسپکتروفتومتر مدل Simadzu UV-2101 و با استفاده از یک سل به ضخامت یک سانتیمتر و در دمای ثابت $25/0 \pm 0/1^\circ\text{C}$ ثبت گردیده است.

۲- بخش محاسباتی

مراحل محاسبه طبق چارت نشان داده شده در شکل (۱) انجام گرفته است. معادله توصیف کننده تعادل کمپلکس شدن را می‌توان به شکل زیر در نظر گرفت:



و ثابت تعادل مطابق با این معادله عبارت خواهد بود از:

$$\beta = \frac{[ML^{+}]}{[M^{+}][L]}$$

معادله جذب تئوری جهت تشکیل کمپلکس ۱:۱ به صورت زیر تعریف گردید:

$$F1 = (1 + (\beta * (x1 + x2))) - ((1 + (\beta * (x1 + x2)))^{42} - (4 * (\beta^{42} * x1x2)))^{0.5}$$

$$Y = (\varepsilon 2 - \varepsilon 1) / (2 * \beta) * (F1) + (\varepsilon 1 * x1)$$

F1=theoretical Abs. (regression line)

x1=concentration of calix

x2=concentration of metal ion

$\varepsilon 1 = \varepsilon$ of calix in studied wavelength

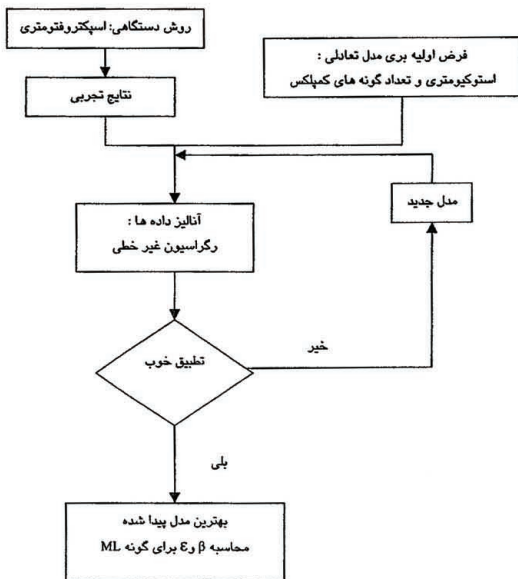
$\varepsilon 2 = \varepsilon$ of complex in studied wavelength

$\beta 1$ =Stability constant

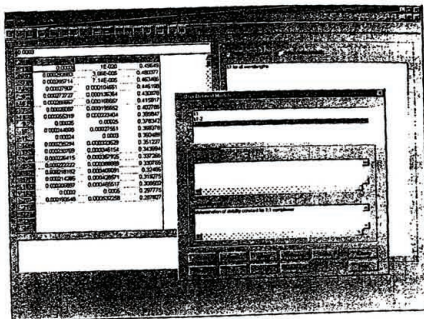
و سپس با به کارگیری نتایج حاصل شده از تیتراسیون اسپکتروفنومتری و به روش رگرسیون غیر خطی، مقادیر ثابت تشکیل و ضریب جذب مولی برای کمپلکس تشکیل شده محاسبه گردید (شکل ۲).

نتایج

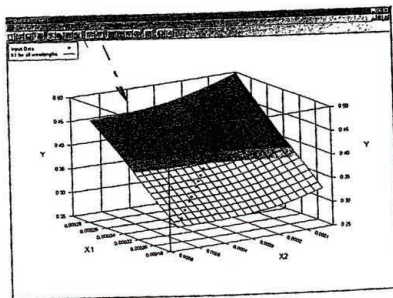
در جدول (۱) نتایج حاصل از محاسبات در طول موج ۲۶۸ نانومتر آورده شده، این نتایج قابل مقایسه با تخمین ثابت پایداری این کمپلکس در محیطهای استونیتریل و متانل می باشد که با روش دیگری^(۶) محاسبه و گزارش شده اند.^(۷) نکته قابل توجه تغییر نکردن ثابت پایداری تشکیل کمپلکس با تغییر ثابت دی الکتریک محیط است بدین معنی که با تغییر حلال بر خلاف انتظار تغییر چندانی در پایداری کمپلکس حاصل نمی شود. همچنین در شکل (۳) نمودار دویعدی همخوانی جذب تئوری و جذب تجربی پس از تطبیق (fitting) و محاسبه β و ε_{ML} نمایش داده شده است.



شکل ۱: شمای کلی اندازه گیری ثابت پایداری



شکل ۲: وارد کردن داده‌های تجربی و معادله رگرسیون در برنامه Data Fit



شکل ۳: همخوانی نتایج تئوری و تجربی

جدول ۱: نتایج محاسبات

DataFit version 7.1.44				
Results from project "C:\Program Files\DataFit\k1(Cs+BC6)p3-268nm.dft"				
Equation ID: k1 for all wavelengths				
Number of observations = 20				
Number of missing observations = 0				
Solver type: Nonlinear				
Nonlinear iteration limit = 250				
Diverging nonlinear iteration limit = 10				
Number of nonlinear iterations performed = 250				
Residual tolerance = 0.0000000001				
Sum of Residuals = 3.64030094271628E-03				
Average Residual = 1.82015047135814E-04				
Residual Sum of Squares (Absolute) = 3.5348474298052E-05				
Residual Sum of Squares (Relative) = 3.5348474298052E-05				
Standard Error of the Estimate = 1.40135795843516E-03				
Coefficient of Multiple Determination (R ²) = 0.9995174997				
Proportion of Variance Explained = 99.95174997%				
Adjusted coefficient of multiple determination (Ra ²) = 0.9994906942				
Durbin-Watson statistic = 0.373580366345142				
Regression Variable Results				
Variable	Value	Standard Error	t-ratio	Prob(t)
β	34905.6979	11665.08924	2.992321549	0.00781
α_a	1466.16544	8.170186191	179.4531244	0.0
α_b	1655	0		
68% Confidence Intervals				
Variable	Value	68% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit
β	34905.6979	11929.88676	22975.81113	46835.5847
α_a	1466.16544	8.355649418	1457.809789	1474.52109
α_b	1655	0	1655	1655
90% Confidence Intervals				
Variable	Value	90% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit
β	34905.6979	20228.43125	14677.26665	55134.1291
α_a	1466.16544	14.16791987	1451.997519	1480.33336
α_b	1655	0	1655	1655
95% Confidence Intervals				
Variable	Value	95% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit
β	34905.6979	24507.18598	10398.51192	59412.8839
α_a	1466.16544	17.16474417	1449.000695	1483.33018
α_b	1655	0	1655	1655
99% Confidence Intervals				

ادامه جدول ۱

Variable	Value	99% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit	
β	34905.6979	33576.79286	1328.905037	68482.4908	
σ_{β}	1466.16544	23.51706393	1442.648375	1489.6825	
σ_{β}	1655	0	1655	1655	
Variance Analysis					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob(F)
Regression	1	0.073225697	0.073225697	37287.6783	0
Error	18	3.53485E-05	1.9638E-06		
Total	19	0.073261045			

منابع و مراجع

1. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Haase, Copenhagen (1941) (reprint 1957).
2. David J. Leggett, *Computation methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press (1985)
3. D. Dyrssen, N. Ingri, L. J. Sillen, "Pit-Mapping", *Acta Chem. Scand.*, **15**, 694-696 (1961).
4. N. Ingri, G. Sillen, *High-Speed Computers as a Supplement to Graphical Methods*. IV. An ALGOL Version of LETAGROP VRID, *Arkiv Kemi* 23,97-121 (1964).
5. Z. Asfari, C. Bressot, J. Vicens, C. Hill, J.-F. Dozol, H. Rouquette, S. Eymard, V. Lamare and B. Tournois, *Anal. Chem.* **67**, 3133 (1995).
6. V. I. Vetrogon, N. G. Lukyanenko, M.-J. Schwing- Weill, F. Arnaud-Neu, *Talanta* **41**, 2105 (1994)
7. F. Arnaud-Neu, Z. Asfari, B. Soley and J. Vicens: *New J. Chem.* **20**, 453 (1996).