

الله أكبر
الحمد لله
والصلاة والسلام
على سيدنا محمد
وآله الطيبين الطاهرين
الطاهرين الأئمة
العليين



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه:

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

مطالعه پتانسیومتری و اسپکتروسکوپی تشکیل کمپلکس برخی فلزات
واسطه با لیگندهای ماکروسیکل دارای گروه های دهنده اکسیژن
ونیتروژن با بازوهای الکلی

گروه شیمی معدنی
دکتر علی اکبر خاندان

استاد راهنما:

دکتر علی اکبر خاندان

۱۳۸۷ / ۲ / ۸

استاد مشاور:

دکتر سید ابولفضل حسینی یزدی

پژوهشگر:

امیررضا عارف

شهریور ۸۶

۹۵۸۷۴

باقی آگنده از سپاسها تقدیم به

استاد ارجمندم دکتر علی اکبر خاندان

پدر بزرگوارم

مادر محرابانم

تقدیر و تشکر از:

بر خود لازم می‌دانم از تمامی کسانی که به نحوی در پیشرفت این پایان‌نامه مرا یاری داده‌اند تشکر نمایم، به ویژه از:

- استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر علی اکبر خاندان که در طی مراحل کار همیشه راهنما و مشوق اینجانب بوده‌اند. شاگردی در محضر ایشان افتخاری بزرگ برای من است.
- استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر سید ابولفضل حسینی یزدی که از هیچ کمکی در پیش‌برد پایان‌نامه دریغ نمودند.

- استاد ارجمند جناب آقای دکتر زعفرانی معطر به جهت تقبل امر داوری این پایان‌نامه
- استاد ارجمند جناب آقای دکتر پورنقی آذر که همواره از همفکری‌های علمی ارزشمندشان استفاده کرده‌ام.

- مدیر محترم گروه شیمی معدنی آقای دکتر بهروز شعبانی
- ریاست محترم دانشکده، آقای دکتر مجیدی، معاونت محترم آموزشی، آقای دکتر خاندان و معاونت محترم پژوهشی آقای دکتر نیائی.
- اساتید و اعضای محترم گروه شیمی معدنی.
- نماینده تحصیلات تکمیلی در دانشکده شیمی، شورای تحصیلات تکمیلی دانشکده شیمی، و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز.
- کارمندان محترم دانشکده در بخش‌های مختلف انبار، زیراکس، دبیرخانه، کتابخانه، شیشه‌گری، امور دانشجویی و حسابداری.
- دوستان و همکاران عزیزم:

آقایان: دکتر ناصری، دکتر زارعی، بختیاری، پورعلی، امامعلیزاده، رستگار، عزیزی، سعادت، علیزاده، ایرانی‌فام، نیکجو، شجاعی، حنیفه پور، موساوات
خانم‌ها: عابدی، نیک سیرت، زارعی، شقاقی، مرتضوی، مصطفوی، شعارغفاری، علاجی، کریم‌پور، اختیاری، هاشمیان، ایرانی و سرکارات.

- آقای دکتر ناصری که در طول این مدت از نقطه نظرات ارزشمندشان در ارتباط با کارهای پژوهشی بهره‌مند می‌شدم.

نام خانوادگی: عارف	نام: امیررضا
عنوان پایان نامه: مطالعه پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری تشکیل کمپلکس برخی فلزات واسطه با لیگندهای ماکروسیکل دارای گروه های دهنده اکسیژن و نیتروژن با بازوهای الکلی	
استاد راهنما: دکتر علی اکبر خاندان	
اساتید مشاور: دکتر سید ابولفضل حسینی یزدی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	گرایش: معدنی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	دانشگاه: تبریز
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۸۶
کلید واژه ها: ثابتهای پایداری، ثابتهای پروتوناسیون، پتانسیومتری، اسپکتروفوتومتری، ماکروسیکل	تعداد صفحه: ۸۰
چکیده:	
<p>ثابتهای پایداری (ثابتهای تعادل) برای تشکیل کمپلکسهای فلزی در طول سالیان زیادی بعنوان اندازه گیری موثر برای تمایل یک لیگند به یک یون فلزی بکار برده شده است.</p> <p>در اغلب موارد دقت و اطمینان روشهای پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری برای سنجش ثابتهای پروتوناسیون لیگند و ثابتهای تشکیل کمپلکسها زیادتر از روشهای دیگر مانند گرماسنجی، طیف سنجی ESR، NMR، هدایت سنجی و ... می باشد. لذا ما در این کار پژوهشی از روش پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری برای تعیین ثابتهای پروتوناسیون و تشکیل کمپلکس استفاده کردیم. ثابتهای پروتوناسیون L^1 و ثابتهای پایداری آن با یونهای Co(II)، Ni(II) بوسیله تیتراسیون پتانسیومتری با نسبت ۱:۱ لیگند به فلز انجام گرفت. اما به علت حلالیت کمتر لیگندهای ماکروسیکل ذکر شده و همچنین کمپلکسهای آنها در آب اندازه گیری پتانسیومتری در مخلوط 90% v/v متانول - آب انجام گرفت. سپس داده های تجربی با داده های محاسباتی حاصل از نرم افزار BEST برازش شده و ثابتهای پروتوناسیون لیگند مذکور و ثابتهای پایداری کمپلکسهای آنها با کاتیونهای فوق تعیین گردید.</p> <p>در کار بعدی ثابتهای پروتوناسیون لیگند L^2 و ثابتهای پایداری آن با یونهای Co(II)، Ni(II)، Cu(II) به روش اسپکتروفوتومتری در حلال متانول و با استفاده از m-فایل نوشته شده توسط مؤلف تعیین گردید. نتایج حاصله با سری ابروینگ-ویلیامز همخوانی کامل نشان داد. همچنین نسبت</p>	

ادامه چکیده پایان نامه

استوکیومتری لیگند به فلز در تمامی کمپلکسهای فوق بجز کمپلکس Co(II) ۱:۱ بدست آمد و در مورد کمپلکس لیگند L^2 با نمک کلرید Co(II) نسبت ۳:۲ بین فلز و لیگند پیشنهاد شد.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: بررسی منابع

۱-۱- سیر تاریخی	۱
۲-۱- تعیین ثابت پایداری	۲
۳-۱- ثابتهای تعادل، پروتوناسیون، تشکیل	۳
۴-۱- ثابتهای تشکیل مرحله ای و ثابتهای تشکیل کل	۴
۵-۱- ثابت تعادل فعالیت و ثابت تعادل غلظتی	۵
۶-۱- روشهای اندازه گیری ثابت های تعادل	۷
۱-۶-۱- اندازه گیری ثابت های تعادل به روش پتانسیومتری	۷
۱-۱-۶-۱- تئوری و الگوریتم BEST برای محاسبه ثابت پایداری کمپلکسها	۸
۲-۱-۶-۱- محدودیتهای روش پتانسیومتری	۱۰
۳-۱-۶-۱- کالیبراسیون دستگاه pH متر در واحد $p[H]$	۱۱
۲-۶-۱- روش اسپکتروفتومتری	۱۲
۱-۲-۶-۱- روش نسبت مولی	۱۵
۲-۲-۶-۱- روش تیتراسیون pH متری و جذبی	۱۶
۷-۱- فاکتورهای موثر در ثابت پایداری	۱۷
۱-۷-۱- فاکتورهای مربوط به کاتیون	۱۷
۲-۷-۱- فاکتورهای مربوط به لیگند	۱۹
۱-۲-۷-۱- محل های اتصال	۱۹
۲-۲-۷-۱- شکل لیگندها و موقعیت فضایی اتم های دهنده لیگند	۱۹
۳-۲-۷-۱- شکل و اندازه حفره	۲۰
۴-۲-۷-۱- اثر کیلیت	۲۰
۳-۷-۱- اثر حلال	۲۱
۸-۱- اهداف پروژه	۲۲

فصل دوم: مواد و روشها

۱-۲- معرفیها و مواد شیمیایی	۲۳
۲-۲- دستگاهها و تجهیزات	۲۵

۲۵	۱-۲-۲-۲ روش پتانسیومتری
۲۶	۲-۲-۲ روش اسپکتروسکوپی
۲۷	۳-۲ نرم افزارهای مورد استفاده
۲۷	۴-۲ مطالعه اسپکتروفوتومتری واکنش کمپلکس شدن $Co(II), Ni(II), Cu(II)$ با لیگاند L^1 در حلال متانول
۲۸	۵-۲ مطالعه پتانسیومتری واکنش کمپلکس شدن $Pb(II)$ با لیگند IDA در حلال آب
۲۸	۱-۵-۲ کالیبراسیون دستگاه pH متر در حلال آب
۲۸	۲-۵-۲ تعیین ثابت پروتوناسیون لیگند IDA در حلال آب
۲۸	۳-۵-۲ تعیین ثابت پایداری لیگند IDA با یون فلزی $Pb(II)$
۲۸	۶-۲ مطالعه پتانسیومتری واکنش کمپلکس شدن $Co(II), Ni(II)$ با لیگند L^1 در حلال متانول- آب $90\%(v/v)$
۲۹	۱-۶-۲ کالیبراسیون دستگاه pH متر در حلالهای نا آبی و مخلوط حلالها
۳۰	۲-۶-۲ تعیین ثابت پروتوناسیون لیگند L^1 در حلال متانول- آب $90\%(v/v)$
۳۰	۳-۶-۲ تعیین ثابت پایداری لیگند L^1 با یونهای فلزی $Co(II), Ni(II)$ در حلال متانول- آب $90\%(v/v)$

فصل سوم: نتایج و بحث

۳۲	۱-۳ روش پتانسیومتری
۳۲	۱-۱-۳ تعیین ثابت پروتوناسیون لیگند IDA و ثابت تشکیل کمپلکس آن با یون فلزی $Pb(II)$ در حلال آب
۳۲	۲-۱-۳ تعیین ثابت پروتوناسیون لیگند L^1 و ثابت تشکیل کمپلکسهای آن با یونهای فلزی $Co(II), Ni(II)$ در حلال متانول- آب $90\%(v/v)$
۳۲	۲-۳ روش اسپکتروفوتومتری
۵۷	۱-۲-۳ تئوری و الگوریتم روش ارائه شده برای محاسبه ثابت پایداری کمپلکسها
۵۷	۲-۲-۳ نحوه شبیه سازی داده های جذبی کمپلکس ML و اندازه گیری ثابت پایداری داده های شبیه سازی شده
۶۱	۳-۲-۳ تعیین ثابت تشکیل کمپلکسهای $Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ با لیگاند L^2 در حلال متانول
۶۴	۳-۳ نتیجه گیری نهایی
۷۸	۴-۳ نظرات و پیشنهادات
۷۹	فهرست منابع

فهرست اشکال

عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱- طرح شماتیک ابزارهای آزمایشی مورد نیاز برای تعیین ثابت پایداری به روش اسپکتروفوتومتری	۱۵
شکل ۱-۲- طرح شماتیک ابزارهای آزمایشی مورد نیاز برای تعیین ثابت پایداری به روش تیتراسیون pH متری و جذبی	۱۶
شکل ۱-۳- ساختار لیگندهای L^1 و L^2 و کمپلکسهای مربوطه	۲۲
شکل ۱-۲- ابزارهای آزمایشی مورد نیاز برای تیتراسیون پتانسیومتری	۲۵
شکل ۱-۳- نمودار مقایسه ای pH تجربی و pH محاسبه ای برای لیگند IDA	۳۳
شکل ۲-۳- دیاگرام توزیع گونه ها	۳۶
شکل ۳-۳- نمودار مقایسه ای pH تجربی و pH محاسبه ای برای کمپلکس $Pb+2$ IDA	۳۷
شکل ۴-۳- دیاگرام توزیع گونه ها	۴۰
شکل ۵-۳- دیاگرام پتانسیومتری HCl با افزایش KOH	۴۴
شکل ۶-۳- نمودار مقایسه ای pH تجربی و pH محاسبه ای برای لیگند L^1	۴۵
شکل ۷-۳- دیاگرام توزیع گونه ها	۴۸
شکل ۸-۳- نمودار مقایسه ای pH تجربی و pH محاسبه ای برای کمپلکس $Ni - L^1$	۴۹
شکل ۹-۳- دیاگرام توزیع گونه ها	۵۲
شکل ۱۰-۳- دیاگرام مقایسه ای pH های تجربی و محاسبه ای کمپلکس $Co-L^1$	۵۳
شکل ۱۱-۳- دیاگرام توزیع گونه ها	۵۶
شکل ۱۲-۳- پروفایلهای غلظتی شبیه سازی شده برای کمپلکس ML با $\log K=3$	۶۲
شکل ۱۳-۳- پروفایلهای طیف جذب مولی شبیه سازی شده برای کمپلکس ML	۶۲
شکل ۱۴-۳- طیف های جذبی شبیه سازی شده برای کمپلکس ML	۶۳
شکل ۱۵-۳- تغییرات طیف الکترونی لیگند L^2 بر اثر افزایش کلرید نیکل	۶۶
شکل ۱۶-۳- تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی نمک فلزی $NiCl_2$ به لیگند L^2	۶۷
شکل ۱۷-۳- مقایسه طیف الکترونی لیگند L^2 و کمپلکس آن با یون فلزی Ni^{2+}	۶۷
شکل ۱۸-۳- مقایسه نتایج تجربی و محاسباتی تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی یون فلزی Ni^{2+} به لیگند L^2 در طول موج 602 nm	۶۸

- شکل ۳-۱۹- تغییرات طیف الکترونی لیگند L^2 بر اثر افزایش کلرید کبالت ۶۹
- شکل ۳-۲۰- تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی یون فلزی Co^{2+} به لیگند L^2 ۷۰
- شکل ۳-۲۱- مقایسه طیف الکترونی لیگند L^2 و کمپلکس آن با یون فلزی Co^{2+} ۷۰
- شکل ۳-۲۲- مقایسه نتایج تجربی و محاسباتی تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی یون فلزی Co^{2+} به لیگند L^2 در طول موج ۴۰۳ nm ۷۱
- شکل ۳-۲۳- تغییرات طیف الکترونی لیگند L^2 بر اثر افزایش کلرید مس ۷۲
- شکل ۳-۲۴- مقایسه طیف الکترونی لیگند L^2 و کمپلکس آن با یون فلزی Cu^{2+} ۷۳
- شکل ۳-۲۵- تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی یون فلزی Cu^{2+} به لیگند L^2 ۷۳
- شکل ۳- مقایسه نتایج تجربی و محاسباتی تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی یون فلزی Cu^{2+} به لیگند L^2 در طول موج ۶۷۱ nm ۷۴
- شکل ۳-۲۷- تغییرات طیف الکترونی لیگند L^2 بر اثر افزایش پرکلرات نیکل ۷۵
- شکل ۳-۲۸- تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی نمک فلزی $Ni(ClO_4)_2$ به لیگند L^2 ۷۶
- شکل ۳-۲۹- طیف الکترونی لیگند L^2 و کمپلکس آن با یون فلزی Ni^{2+} ۷۶
- شکل ۳-۳۰- مقایسه نتایج تجربی و محاسباتی تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی یون فلزی Ni^{2+} به لیگند L^2 در طول موج ۶۰۲ nm ۷۷

فهرست جداول

عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۱- تقسیم بندی یونهای فلزی و لیگندها از نظر سختی و نرمی	۱۷
جدول ۱-۲-: ثابتهای پایداری کل برای کمپلکسهای فلزی لیگندهای اتیلن دی آمین و EDTA با کاتیونهای Zn^{2+} تا Mn^{2+}	۱۸
جدول ۱-۳- مقایسه ثابتهای پایداری تعدادی از کریپتندها با کاتیونهای K^+ و Ag^+	۱۹
جدول ۱-۴- مقایسه انطباق شعاع کاتیون با اندازه حفره لیگند	۲۰
جدول ۱-۲- مشخصات مواد شیمیایی بکاررفته	۲۳
جدول ۱-۳- خروجی برنامه BEST برای لیگند IDA	۳۴
جدول ۲-۳- خروجی برنامه BEST برای کمپلکس $Pb+2IDA$	۳۸
جدول ۳-۳- خروجی برنامه GLEE	۴۲
جدول ۳-۴- خروجی برنامه BEST برای لیگند L^1	۴۶
جدول ۳-۵- خروجی برنامه BEST برای کمپلکس $Ni-L^1$	۵۰
جدول ۳-۶- خروجی برنامه BEST برای کمپلکس $Co-L^1$	۵۴
جدول ۳-۷- نتایج حاصله از کمپلکس شدن لیگند L^1 با یونهای Co^{2+} و Ni^{2+} و همچنین ثابتهای پروتوناسیون لیگند L^1	۵۷
جدول ۳-۸- مشخصات محلولها جهت شبیه سازی داده های جذبی کمپلکس ML	۶۱
جدول ۳-۹- مقایسه نتایج ثابت های پایداری واقعی و محاسبه ای داده های شبیه سازی شده	۶۴
جدول ۳-۱۰- مقادیر لگاریتم ثابتهای پایداری کمپلکسهای L^2 با نمکهای فلزی $CoCl_2, NiCl_2$	۶۵
$CuCl_2, Ni(ClO_4)_2$ در حلال متانول ($I=0.1 M, T=25^\circ C$)	۶۵

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- سیر تاریخی

ترکیبات کئوردیناسیون در صنایع شیمیایی و در مسائل زیستی نقش بسیار مهمی ایفا می کنند. اهمیت کمپلکسهای فلزی وقتی روشن می شود که پی ببریم کلروفیل که برای فتوسنتز در گیاهان حیاتی است کمپلکسی از منیزیم است و هموگلوبین که اکسیژن را به سلولهای بدن می رساند کمپلکسی از آهن است.

به سختی میتوان زمان کشف اولین کمپلکس فلزی را دقیقاً مشخص کرد شاید اولین کمپلکس کشف شده آبی پروس، $\text{Fe}(\text{CN})_3$ ، $\text{Fe}(\text{CN})_2$ ، KCN باشد که در اوایل قرن هیجدهم توسط دیسباخ^۱ که در برلین برای کارهای هنری رنگ می ساخت، بدست آمد.

به هر حال می توان گفت شیمی کئوردیناسیون با کشف کمپلکس هگزامین کبالت(III) کلرید، $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ توسط تاسرت^۲ در سال ۱۷۹۸ میلادی آغاز شد. اگر چه کشف تاسرت اتفاقی بود، اما بی شک تشخیص او به این که در اینجا چیزی جدید و متفاوت وجود دارد، اتفاقی نبود و نمودی از توانایی پژوهشی شگرف وی بود.

مشاهدات تجربی تاسرت بر اساس تئوری شیمیایی موجود در آن زمان قابل توضیح نبود. درک این موضوع مستلزم حل این مسئله بود که NH_3 و CoCl_3 که هر دو ترکیباتی پایدار هستند، چگونه می توانند با هم ترکیب شوند و در عین حال ترکیب بسیار پایدار دیگری هم بوجود آورند. این مسئله معمایی برای شیمیدانان و محرکی برای تحقیقات بیشتر بود اما جواب این معما تا حدود ۱۰۰ سال بعد هم پیدا نشد. تئوریهای بسیاری پیشنهاد شد که اغلب آنها به دلیل عدم کفایت در توضیح داده های تجربی بعدی کنار گذاشته شد [۱].

1. Diesbach
2. Tassaert

۲-۱- تعیین ثابت پایداری:

اولین کسانی که در تعیین ثابت پایداری پیشقدم بودند وان اولر^۱ و بدلندر^۲ در سال ۱۹۰۲ و ۱۹۰۳ بودند [۳و۲]. سپس در سال ۱۹۰۸ هیدرولیز مرحله ای (III) Cr در تز دکترای آقای ان بجروم^۳ مطالعه شد [۴]. اما بطور موثر و کلاسیک اندازه گیری ثابت پایداری مرحله ای برای لیگندهای تک دندانه ای آمین با فلزات مختلف توسط جی بجروم^۴ شروع شد و این کار آغازی برای کاربرد ریاضی معادلات موازنه جرم برای بدست آوردن ثابتهای تعادل شد. [۵].

کاربرد کامپیوتر انقلابی در تعیین و محاسبه ثابت پایداری از داده های تعادلی بوجود آورده است بطوریکه امروزه بسیاری از سیستمهای کمپلکسی به آسانی قابل لمس شده اند. . قبل از ظهور روشهای کامپیوتری برای تعیین ثابتهای پایداری، محاسبه درصد و غلظت فلزات و کمپلکسها در سیستمهای محیط زیستی و بیولوژیکی غیر ممکن بود [۶].

سه پیشرفت مهم و وسیع در شیمی کئوردیناسیون محلولها نقش مهمی را در تعیین ثابت پایداری داشته اند که عبارتند از:

۱- توسعه شیمی ماکروسیکلها و کریپتندها با رقابت در سنتز و طراحی لیگندهایی با قدرت انتخاب گری بالا

۲- توسعه در شاخه های جدید بیوشیمی معدنی و شیمی معدنی محیط زیست که هر دو رشته نیازمند دانش تشکیل کمپلکس در سیستمهای چند جزئی از لیگندها و یونهای فلزی می باشد.

۳- توسعه در زمینه های محاسباتی با استفاده از کامپیوتر برای پردازش داده های تعادلی و تعیین دقیق ترو سریعتر ثابت های تعادل

-
1. Von Euler
 2. Bodlander
 3. N.Bjerrum
 4. J.Bjerrum

تکنیکهای زیادی برای سنجش ثابت های پروتاسیون لیگندها و ثابتهای پایداری کمپلکسها وجود دارد که عبارتند از پتانسیومتری، اسپکتروفتو متری، پلاروگرافی، رنگ سنجی، هدایت سنجی، ESR، و NMR ...

اما پتانسیومتری و اسپکتروفتو متری مناسب ترین و موفقیت آمیزترین تکنیک ها برای بدست آوردن ثابت پایداری کمپلکسهای فلزی می باشند و بیش از ۹۰ درصد ثابت های پایداری که در مقالات گزارش شده اند با این دو تکنیک بدست آمده اند. بخاطر اهمیت موضوع در اینکار پژوهشی از این دو تکنیک برای تعیین ثابت پایداری استفاده شده است [۶].

امروزه داده های ثابتهای پایداری توسط کمیته داده های تعادلی آیوپاک (subcomission V6) جمع آوری و بررسی میشود و یک سری جداول ثابتهای پایداری بررسی شده توسط همین کمیته منتشر شده است [۷].

البته ثابتهای پایداری کمپلکسها در زمینه های مختلف علمی و صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردار است مثلاً در داروسازی از داده های ثابت پایداری کی لیت- فلز بعنوان معیاری برای تعیین و انتخاب کی لیت مناسب بعنوان دارو جهت درمان مسمومیت فلزات سنگین و بیرون کشیدن فلزات سنگین استفاده می شود [۹ و ۸]. یا در کشاورزی انتقال مقادیر اندک اما ضروری فلزات برای رشد گیاهان از خاک به گیاه توسط معرفهای کی لیت کننده انجام می گیرد که داده های ثابت پایداری معیاری برای انتخاب این معرفهاست و نیز در خوردگی و شستشوی شیمیایی، حذف الودگی محیط زیست، کروماتوگرافی و... از این داده ها استفاده فراوان می شود [۱۰].

۱-۳- ثابتهای تعادل، پروتوناتسیون، تشکیل:

ثابتهای تعادل کمپلکسها و ثابتهای پروتوناتسیون لیگندها در مقالات به چندین مدل مختلف بیان شده است مثلاً: ثابت تفکیک اسیدی، ثابت تفکیک مرحله ای، ثابت تشکیل، ثابت ناپایداری، ثابت تشکیل مرحله ای، ثابت تشکیل کل، ثابتهای جابجایی، ثابتهای هیدرولیز، ثابتهای مبادله، ثابت ایزومریزه شدن، ثابت لیگند مخلوط، ثابت تشکیل یون فلزی مخلوط و ... بطوریکه حداقل ۸۱۲ عبارت ثابت تعادل در

مقالات گزارش شده است. اما امروزه توصیه میشود سعی شود از دو عبارت ثابتهای تشکیل

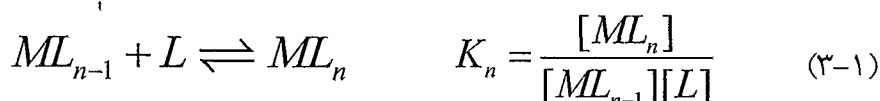
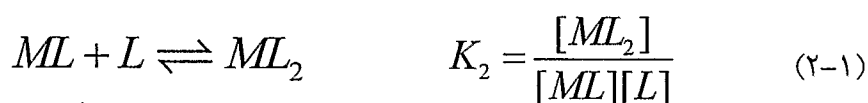
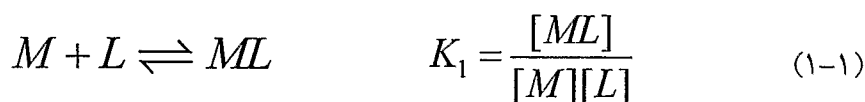
کل (β_n) و ثابتهای تشکیل مرحله ای (K_n) استفاده شود (روابط ۱-۶ و ۱-۳).

و در اکثر برنامه های کامپیوتری از ثابت های پایداری کل که با عبارت β نشان داده می شود استفاده می شود [۱۱].

۱-۴- ثابتهای تشکیل مرحله ای و ثابتهای تشکیل کل:

کمپلکسهای فلزی با واکنشهای مرحله ای در محلول تشکیل می شوند و برای هر مرحله ثابت تعادل

تشکیل وجود دارد. بعنوان مثال در واکنش (۱-۱) داریم:



K_n را ثابتهای تشکیل مرحله ای می نامند.

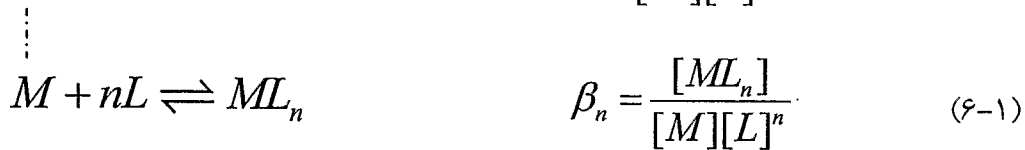
هر چه مقدار این ثابتها بزرگتر باشد غلظت گونه های کمپلکس در تعادل بیشتر شده و کمپلکس

پایدارتر است.

نوع دیگر ثابت تعادل یعنی ثابت تشکیل کل β را میتوان برای هر کدام از واکنشهای زیر بصورت

روابط (۱-۴) - (۱-۶) تعریف نمود.





از آنجا که K_n ها و β ها سیستمهای دقیقاً یکسانی را توصیف می کنند، لذا بین آنها رابطه (۷-۱) برقرار است.

$$\beta_n = \prod_1^n K_n \quad (7-1)$$

بعنوان مثال:

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3 \quad (8-1)$$

نوشتن ثابت تعادل کل نشان دهنده اضافه شدن دو یا چند لیگند بصورت همزمان نمی باشد. بلکه تمامی واکنشها مرحله به مرحله انجام می گیرد [۶].

۱-۵- ثابت تعادل فعالیت و ثابت تعادل غلظتی :

معلوم شده است که در یک واکنش در حال تعادل در یک دمای معین حاصلضرب فعالیت‌های مواد حاصل، تقسیم بر حاصلضرب فعالیت‌های مواد واکنش دهنده با احتساب ضرایب استوکیومتری ، مقداری ثابت است که اصطلاحاً به آن ثابت تعادل بر حسب فعالیت گفته می شود.

ثابت تعادل فعالیت واکنش (۲-۱) در رابطه (۹-۱) نشان داده شده است:



$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (9-1)$$

$$a = \gamma C \quad (10-1)$$

در رابطه بالا a : فعالیت، γ : ضریب فعالیت، C : غلظت مولی می باشد.

ضریب فعالیت در محلولهای خیلی رقیق نزدیک واحد است بطوریکه در چنین شرایطی غلظتها و فعالیتها از نظر عددی تقریباً برابر می شوند.

اما تعیین فعالیت گونه های موجود در واکنش کمپلکس شدن در محلولهای واقعی کاری بسیار دشوار و زمان بر می باشد. در محلول با نیروی یونی ثابت، ارتباط مستقیمی بین فعالیت و غلظت گونه های موجود وجود دارد، لذا نیروی یونی محلول توسط الکترولیت حامل تثبیت شده و ثابت تعادل در این نیروی یونی ثابت تعیین می گردد.

اما ثابت تعادل غلظتی در واکنش (۱-۲) در رابطه (۱-۱۱) داده شده است

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (11-1)$$

[]: نشان دهنده غلظت مولی و زیروند c تاکید بر تثبیت نیروی یونی دارد [۶].

قدمت تکنیک محاسبه ثابت پایداری در نیروی یونی ثابت و دمای ثابت به یک قرن پیش برمی گردد که قروسمن^۱ از KNO_3 بعنوان الکترولیت زمینه استفاده کرد [۱۲].

تعیین ثابتهای تعادل در نیروی یونی ثابت علاوه بر اندازه گیری آسان، دارای مزایای زیادی می باشند بعنوان مثال این ثابتها مستقیماً در معادله های موازنه جرم، برای تعیین ثابت پروتانسین و ثابت پایداری بکار برده می شوند. همچنین این مقادیر غلظتی می توانند توسط تکنیکهای دیگر مانند اسپکتروسکوپی نیز اندازه گیری شوند. چون تغییرات ضریب فعالیت در محلول حاوی الکترولیت حامل و محلول های رقیق مواد حل شده خیلی جزئی می باشد، لذا ثابتهای تعادل غلظتی خیلی به ثابتهای تعادل ترمودینامیکی (فعالیتی) نزدیک می باشند.

الکترولیت حامل باید دارای خلوص بسیار زیادی باشد بخاطر اینکه به مقدار زیادی (مثلاً ۱۰۰ برابر آنالیت) مورد استفاده قرار می گیرد، لذا ناخالصی فلزی در الکترولیت حامل ممکن است در واکنش کمپلکس شدن وارد شده و باعث ایجاد خطا کند. KCl ، KNO_3 و $NaClO_4$ برای

بیشتر سیستمها الکترولیت حامل مناسب می باشد اما برخی لیگندها (بعنوان مثال کریپتندها و کراون اترها) با یونهای Na^+ , K^+ و NO_3^- ایجاد کمپلکس میکنند برای اجتناب از تشکیل چنین کمپلکسهایی الکترولیت تترا متیل آمونیوم پر کلرات پیشنهاد می شود [۶].

۱-۶- روشهای اندازه گیری ثابت های تعادل:

روشهای متنوعی برای اندازه گیری ثابت پایداری وجود دارد که اهم آنها در زیر آورده شده است این روشها به دو دسته تقسیم می شوند که عبارتند از:

۱- روشهای استاندارد مانند: پتانسیو متری، اسپکتروفوتومتری، اندازه گیری نیروی الکتروموتوری

(EMF) یون خاص، NMR، پلاروگرافی، مبادله یون، رنگ سنجی، هدایت سنجی، توزیع بین دو فاز،

سینتیک واکنشها، اندازه گیری فشار جزئی، اندازه گیری قدرت انحلال

۲- روشهای رقابتی برای کمپلکسهای قوی مانند: اندازه گیری اسپکتروفوتومتری رقابت بین فلز -

فلز، اندازه گیری پتانسیومتری رقابت بین لیگند - لیگند. اندازه گیری اسپکتروفوتومتری رقابت بین لیگند - لیگند.

بطوریکه قبلاً نیز اشاره شده است پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری مناسب ترین و موفقیت آمیزترین

تکنیک ها برای بدست آوردن ثابت پایداری کمپلکسهای فلزی می باشند و ما در اینکار پژوهشی از این

دو تکنیک برای تعیین ثابت پایداری استفاده کرده ایم لذا شرح این دوروش در زیر آورده شده است [۶].

۱-۶-۱- اندازه گیری ثابت های تعادل به روش پتانسیومتری:

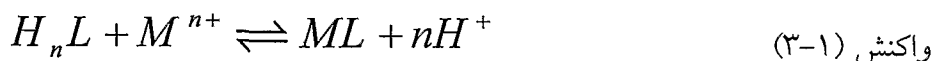
در روش پتانسیومتری غلظت یون فلزی را بوسیله الکترودهای یون گزین و یا الکترودهای فلزی

اندازه گیری می کنند. تعداد این الکترودهای یون گزین کم و دارای حد تشخیص پایینی می باشند. اما

بدلیل اینکه غلظت یون فلزی و پروتون باتوجه به واکنش (۱-۳) در ارتباط هم هستند لذا در

تیتراسیونهای پتانسیومتری معمولاً از الکترودهای غشاء شیشه که دارای حد تشخیص بالا برای اندازه گیری

غلظت پروتون (حدوداً 10^{-14}) می باشد استفاده می شود [۶].

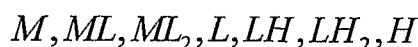


بدین منظور باز استاندارد به تدریج به لیگند پروتونه شده یکبار در غیاب یون فلزی و بار دیگر در حضور یون فلزی اضافه شده و pH محلول در مراحل پتانسیومتری خوانده می شود. این داده‌های pH متری توسط نرم افزار BEST که تئوری و الگوریتم آن در زیر آورده شده است، آنالیز شده و داده های ثابت پایداری که شامل خروجی برنامه نیز هست، محاسبه میشود.

البته به خاطر وابستگی pH محلول به دما، کنترل دما در طول انجام واکنش ضروری می باشد.

۱-۱-۶-۱- تئوری و الگوریتم BEST برای محاسبه ثابت پایداری کمپلکسها:

در مطالعات ثابتهای تعادل مدل ریاضی از معادلات موازنه جرم حاصل می شود. بعنوان مثال اگر گونه های ممکن در محلول بصورت زیر باشد:



که در این مثال M, L, H را اجزاء^۱ و ML, LH, ML_2, LH_2 را که از ترکیب اجزاء بدست آمده اند گونه^۲ می نامند.

در حالت کلی می توان واکنش تشکیل گونه ها از اجزاء را بصورت زیر نوشت:



ثابت تشکیل این واکنش را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x [L]^y [H]^z} \quad (۱۳-۱)$$

با استفاده از رابطه (۱۳-۱) می توان غلظت آزاد گونه ها را حساب کرد:

$$[M_x L_y H_z] = \beta_{xyz} [M]^x [L]^y [H]^z \quad (۱۴-۱)$$