

مطالعه الکتروشیمیایی فرآیند تشکیل مایسل در حضور

کراون اتردی سیکلو هگزیل ۱۸- کراون-۶

منصور انبیاء^۱، حسن غلامی

۱- عضو هیأت علمی دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، مرکز تحقیقات شیمی تجزیه

First Author E-mail: mranbia@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق پس از ساختن یک الکتروود غشایی حساس به کاتیون هگزادسیل پیریدینیم، فرآیند تشکیل مایسل در حضور کراون اتردی سیکلو هگزیل ۱۸- کراون-۶ مورد مطالعه قرار گرفت. به کمک روش پتانسیومتری و با استفاده از یک سیستم سه الکتروودی، تغییرات پتانسیل الکتروودهای یون گزین غشایی نسبت به هر یک از الکتروودهای مرجع بر مید و سدیم بررسی شده و از آنجا، مقادیر ضریب فعالیت گونه‌های یونی و غلظت هر یک در محلول تعیین گردید. همچنین با بررسی روند تغییرات خطی لگاریتم فعالیت یونهای HDP^+ نسبت به فعالیت یونهای مخالف Br^- ، درجه تفکیک یونهای مخالف (α)، در غلظتهای مختلف کراون اتر محاسبه گردید. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که در یک دمای ثابت با افزایش غلظت ماده کراون اتر درجه تفکیک یونهای مخالف افزایش یافته ولی غلظت بحرانی تشکیل مایسل (CMC) کاهش پیدا می‌کند. در ادامه ثابت تشکیل کمپلکس بین HDP^+ و کراون اتر DCH18C6 محاسبه گردید.

واژه های کلیدی : ماده سطح فعال؛ مایسل؛ کراون اتر؛ الکتروشیمی؛ پتانسیومتری

۱- مقدمه

مایسل (Critical Micelle Concentration) (CMC) " (CMC) دچار تغییرات شدید و ناگهانی می‌شوند. تغییرات ناگهانی خواص مذکور ناشی از تغییر شکل سریع یک محلول حقیقی به یک محلول کلوئیدی است که خود ناشی از تجمع خودبه خودی مواد سطح فعال در ناحیه غلظتی CMC است. تجمع خودبه خودی مواد سطح فعال در محلولهای آبی منجر به شکل‌گیری مجموعه‌هایی موسوم به "مایسل" می‌شود. شکل‌گیری چنین مجموعه‌هایی مستلزم ایجاد یک بار الکتریکی متراکم و یا نزدیکی گروههای قطبی و یونی انتهایی در ناحیه سطحی مایسل می‌باشد که در صورت ایجاد

مواد سطح فعال (surface active substant) به دلیل برخورداری از یک ساختار دوگانه (گروه انتهایی قطبی و زنجیره غیر قطبی) دارای خواص دوگانه و متضادی هستند. [۲،۱] به همین جهت مطالعه بر روی ویژگیهای محلولهای آبی مواد سطح فعال یکی از جذابترین زمینه‌های تحقیقاتی محسوب می‌شود. روشها و تکنیکهای مختلفی که برای مطالعه خواص محلولهای آبی مواد سطح فعال بکار گرفته شده‌اند بر پایه این حقیقت استوارند که اکثر خواص شیمی فیزیکی مربوط به محلولهای مایسلی در یک محدوده غلظتی مشخص و تعریف شده‌ای تحت عنوان "ناحیه بحرانی

شده است [۱۴,۱۳,۱۱] ولی در این تحقیق سعی شده است تا بر همکنش بین کراون اتردی سیکلو هگزیل ۱۸- کراون-۶ با ماده سطح فعال کاتیونی هگزادسیل پیریدینیم بر مایند مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته و نقش و تاثیر این ماده افزودنی بر روی فرآیند تشکیل مایسل مورد ارزیابی قرار گیرد.

در این مطالعه سعی شده است در یک دمای ثابت (28°C) تاثیر غلظت کراون اتر (DCH 18-C-6) بر روی پارامترهای شیمی فیزیکی فرآیند تشکیل مایسل نظیر "درجه تفکیک مایسل" ثابت تشکیل مایسل، ناحیه بحرانی CMC و درجه تجمع کراون اتر با ماده سطح فعال مورد بررسی قرار گیرد.

۲- بخش تجربی:

در تمامی آزمایشات از آب مقطر دوبار تقطیری که یون زدایی شده است استفاده گردید. ماده سطح فعال هگزادسیل پیریدینیم بر مایند HDPBr، از شرکت BDH، چهاربار تبلور مجدد شده و در خلاء در مجاورت P_2O_5 خشک گردید. سدیم بر مایند مورد استفاده از شرکت Merck، به همان شکل خریداری شده مورد استفاده قرار گرفت.

کراون اتردی سیکلو هگزیل ۱۸- کراون-۶ (از شرکت Fluka) دارای درجه خلوص بالا بوده و به همان شکل مورد استفاده قرار گرفت.

الکترو د غشایی حساس به هگزادسیل پیریدینیم بر مایند بر اساس روش مرجع [۱۵] ساخته شد. بخش غشای الکترو د که در واقع بخش حساس الکترو د است با استفاده از نوع خاصی از پلی وینیل کلراید (PVC) با گروههای انتهایی کربوکسیلات ($-\text{COO}^-$) که با یونهای HDP^+ قبل از استفاده خنثی شده بود و به کمک نوع خاصی از حالت دهنده (Elvoloy 742) ساخته شد. دستگاه پتانسیومتر (مدل Metrohm) با دقت 0.1mV برای اندازه گیری نیروی الکترو موتوری سل (emf) مورد استفاده قرار گرفت. الکترو د مرجع سدیم از نوع (Metrohm) و الکترو د مرجع بر مایند از نوع (Corning) بوده است.

چنین بارالکتریکی سطحی، مجموعه مایسل متلاشی خواهد شد ولی تجمع "یونهای مخالف" موجود در محلول در ناحیه سطحی مایسل و خنثی کردن بخش قابل ملاحظه ای از بار الکتریکی سطحی آن مانع از تلاشی مجموعه مایسلی می شود. [۶-۱].

یکی از پیامدهای چنین تجمعی اینست که غلظت یونهای مخالف و مواد سطحی فعال آزاد (مونومری)، همزمان با تشکیل مایسل بطور ناگهانی در محیط کاهش پیدا می کند. زیرا مقدار قابل ملاحظه ای از آنها در ساختار مایسل تجمع می کنند. چنین تغییری کاهش شدید هدایت الکتریکی محلولهای آبی مواد سطح فعال را در ناحیه CMC تفسیر می کند. [۳-۱].

تاکنون برای مطالعه خواص شیمی فیزیکی محلولهای مایسلی روشها و تکنیکهای مختلفی بکار گرفته شده است. روشهایی نظیر اندازه گیری کشش سطحی [۷]، هدایت الکتریکی [۸]، پراکنش نور [۹-۱۲] و....

روشی که در اینجا مورد استفاده قرار گرفته روش پتانسیومتری به کمک یک الکترو د یون گزین حساس به ماده سطح فعال بوده است. لذا یکی از بخشهای عمده کار عملی ساخت الکترو د مذکور و بررسی رفتار نرنستی آن بوده است. الکترو د ساخته شده نسبت به ماده سطح فعال هگزادسیل پیریدینیم (HDP^+) حساس بوده و برای مطالعه محلولهای آبی این ماده بکار رفته است.

یکی از ویژگیهای منحصر به فرد روش پتانسیومتری و داده های حاصل از آن، برتری قابل ملاحظه داده های حاصل از این روش نسبت به داده های سایر روشها می باشد. زیرا آنچه که در این روش وبا استفاده از الکترو د یون گزین اندازه گیری می شود عبارتست از فعالیت گونه های موجود در محیط نه غلظت تقریبی آنها. بدین ترتیب بزرگترین مشکل مربوط به مطالعه محلولهای حقیقی که برآورد ضریب فعالیت متوسط (γ_{\pm}) از این طریق حل شده است.

بر همکنش بین کراون اترها و مواد کاتیونی نظیر یونهای چهارتایی آمونیم، یونهای فلزی و یونهای پیریدینیم گزارش

سرنگهای هاملتونی $100\mu l, 10\mu l$ برای انجام تیتراسیون پتانسیومتری استفاده گردید.

۳- بحث و بررسی:

برای تعیین غلظت مونومر آزاد ماده سطح فعال (m_1) پتانسیل الکتروود غشایی را نسبت به الکتروود سدیم اندازه گیری کرده و از روی پتانسیل سل (I) مقدار m_1 محاسبه گردید.

الکتروود مرجع سدیم	محلول مورد آزمایش حاوی غلظت ثابتی از $\text{NaBr}(10^{-5}\text{M})$ و کراون اتر (DCH 18-C-6)	الکتروود HDPB
--------------------	--	---------------

سل (I)

تمامی محلولهای مورد استفاده در این آزمایش حاوی مقدار ثابتی از یون Na^+ بوده و برای این منظور در تهیه محلولهای مورد آزمایش از محلول 10^{-5} مولار NaBr استفاده گردید. برای اندازه گیری فعالیت (غلظت) یونهای مخالف (Br^-) از پتانسیل نسبی الکتروود غشایی نسبت به الکتروود مرجع (Br^-) استفاده گردید.

الکتروود مرجع برمید	محلول مورد آزمایش حاوی غلظت ثابتی از $\text{NaBr}(10^{-5}\text{M})$ و کراون اتر (DCH 18-C-6)	الکتروود HDPB
---------------------	--	---------------

سل (II)

اندازه گیریهای فوق برای محلولهایی با غلظتهای مختلف کراون اتر و در دمای ثابت 28°C انجام گرفت. طی مدت اندازه گیری، محلول مورد آزمایش به کمک یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت همزده شد.

دمای داخل سل به وسیله یک سل دوجداره که در جداره دوم آن آب با دمای مشخص در گردش بوده ثابت نگهداشته شد. دمای داخل سل به کمک یک ترمومتر دیجیتالی با دقت $\pm 0.1^\circ\text{C}$ کنترل گردید.

غلظت مونومر آزاد (m_1) موجود در محلول از روی emf سل (I) بدست آمد. از آنجا که یون سدیم و ماده سطح فعال هردو دارای بار الکتریکی یکسان هستند می توان با در نظر گرفتن ضریب فعالیت یکسان برای هردو یون و ثابت نگه داشتن غلظت سدیم در محلول بیرونی، رابطه زیر را برای

emf سل (I) نوشت:

$$emf_1 = E_1^0 + \frac{2.30RT}{F} \log m_1 \quad (1)$$

که در آن emf_1 نیروی الکتروموتوری سل (I) بوده و E_1^0 ، R ، T ، F ، به ترتیب پتانسیل استاندارد مشروط، ثابت گازها بر حسب $J/mol K$ ، دمای مطلق بر حسب کلونین و ثابت فارادی بر حسب $Coulun/mol$ است و m_1 غلظت مونومر آزاد HDP^+ در محلول می باشد.

نیروی الکتروموتوری سل (II) (emf_2) که در واقع اختلاف پتانسیل الکتروود HDP^+ نسبت به الکتروود Br^- است عبارتست از:

$$emf_2 = E_2^0 + 2 \times \frac{2.30RT}{F} \log (m_1 m_2)^{\frac{1}{2}} \gamma_{\pm} \quad (2)$$

که در آن E_2^0 پتانسیل استاندارد مشروط، γ_{\pm} ضریب فعالیت متوسط و m_2 غلظت یون آزاد برماید Br^- می باشد.

نمودار تغییرات emf سلهای (I) و (II) برای غلظت های مختلف کراون اتر (DCH 18-C-6) در دمای ثابت 28°C در شکلهای (۱) و (۲) آورده شده است. در شکل (۱) تغییرات emf_1 بر حسب $\log C_1$ رسم شده است که در آن C_1 غلظت کل ماده سطح فعال HDPB است.

شکل (۲) تغییرات emf سل (II) را بر حسب $\log(C_1 C_2)^{\frac{1}{2}}$ نشان می دهد که در آن C_2 غلظت کل یونهای مخالف Br^- موجود در محیط است و عبارتست از $C_2 = C_1 + C_s$ و C_s غلظت NaBr افزوده شده به محیط است که در این تحقیق $C_s = 10^{-5}\text{M}$ است. برای بدست آوردن مقادیر m_2 و γ_{\pm} از روی معادله (۲) از روش عددی زیر استفاده شد.

۱- مقدار m_1 از روی معادله (۱) محاسبه گردید.

۲- مقدار m_1 حاصل از معادله (۱) و یک γ_{\pm} فرضی را در معادله (۲) قرار داده تا یک مقدار فرضی برای m_2 بدست آید.

۳- قدرت یونی محیط به کمک مقادیر فرضی m_2 و γ_{\pm} و همچنین m_1 حاصل از معادله (۱) و با استفاده از معادله زیر

محاسبه گردید.

$$\log a_{HDP} = \text{Cons} \tan t - \frac{p}{n} \log a_{\text{crown}} - \frac{m}{n} \log a_{Br^-} \quad (9)$$

در معادله (9) a_{crown} ، a_{Br^-} ، a_{HDP} به ترتیب عبارتند از فعالیت گونه‌های HDP^+ ، Br^- و $DCH18C6$ در محلول آبی و ضریب $\frac{m}{n}$ در واقع کسری از یونهای مخالف Br^- است که در سطح مایسل باقی مانده‌اند و بصورت زیر تعریف می‌شوند.

$$\frac{m}{n} = 1 - \alpha \quad (10)$$

در رابطه (10)، α همان درجه تفکیک مایسل و یا کسری از یونهای مخالف Br^- است که از سطح مایسل جدا شده‌اند.

ضریب $\frac{p}{n}$ در معادله (9) به درجه تجمع کراون اتر و ماده سطح فعال در فاز مایسلی موسوم است. از آنجائیکه در هر سری از آزمایشات فعالیت کراون اتر ثابت نگه داشته می‌شود پس می‌توان معادله (9) را به صورت زیر خلاصه کرد

$$\log a_{(HDP)} = \frac{\log K}{n} - (1 - \alpha) \log a_{(Br^-)} \quad (11)$$

که در آن:

$$\frac{\log K}{n} = \text{cons} \tan t - \frac{p}{n} \log a_{(\text{crown})} \quad (12)$$

از آنجائیکه در محلولهای مورد آزمایش غلظت کراون اتر خیلی بیشتر از غلظت ماده سطح فعال است، لذا می‌توان به جای فعالیت از غلظت کراون اتر در معادله (12) استفاده کرد.

طبق معادله (11) از رسم مقادیر $\log a_{(HDP^+)}$ بر حسب $\log a_{Br^-}$ خط راستی به دست خواهد آمد که از روی شیب آن α (درجه تفکیک مایسل) و از روی عرض از مبدا آن ثابت $\frac{\log K}{n}$ بدست می‌آید. مقادیر حاصل از این روش

برای α و $\frac{\log K}{n}$ در جدول (1) آورده شده است. نمودار

تغییرات $\log a_{(HDP)}$ بر حسب $\log a_{Br^-}$ برای غلظتهای مختلف کراون اتر در شکل (3) رسم شده است. از طرف

دیگر طبق معادله (12) از رسم $\frac{\log K}{n}$ بر حسب \log

$$I = \frac{1}{2} (m_1 + m_2 + C_s) \quad (3)$$

4- با بکار بردن معادله دبای - هوکل مقدار $\gamma \pm$ را می‌توان از روی رابطه زیر بدست آورد:

$$\log \gamma \pm = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad (4)$$

مقادیر A و B برای شرایط مختلف دمایی و محیطی به کمک رابطه زیر و با استفاده از مقادیر موجود در مراجع قابل محاسبه هستند:

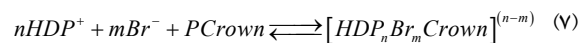
$$\left(\frac{A_2}{A_1} \right) = \left(\frac{\epsilon_1 T_2}{\epsilon_2 T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

$$\left(\frac{B_2}{B_1} \right) = \left(\frac{\epsilon_1 T_2}{\epsilon_2 T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

5- $\gamma \pm$ حاصل از معادله (4) را در معادله (2) قرار داده تا مقدار جدیدی برای m_2 بدست آید.

6- عملیات مراحل (2) الی (5) را آنقدر تکرار می‌کنیم تا $\gamma \pm$ مقدار ثابتی به خود بگیرد.

با توجه به اینکه مولکولهای کراون اتر با ماده سطح فعال در فاز مایسلی برهمکنش می‌دهند لذا می‌توان مخلوط ماده سطح فعال و کراون اتر را بصورت یک مخلوط مایسلی دوجزئی در نظر گرفت و بدین ترتیب طبق مدل جدایی فاز می‌توان نوشت:



با توجه به معادله (7) به ازاء (n) مول ماده سطح فعال HDP^+ ، (m) مول یون مخالف Br^- و (P) مول کراون اتر (DCH 18-C-6) از فاز آبی به فاز مایسلی منتقل می‌شود.

بنابراین با توجه به ثابت تعادل فرآیند (7) می‌توان نوشت:

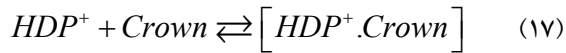
$$n \log a_{(HDP)} + m \log a_{(Br^-)} + p \log a_{(\text{crown})} = \text{Constant} \quad (8)$$

معادله (8) را می‌توان بصورت زیر بازنویسی کرد:

که در آن:

$$[HDP^+] = [HDP^+] + [HDP^+ \cdot Crown] \quad (16)$$

همانطور که در بالا نشان داده شد استوکیومتری برهمکنش HDP⁺ ، DCH 18-C-6 بصورت ۱:۱ است لذا می توان نوشت:



و ثابت تعادلی این برهم کنش عبارتست از:

$$K_f = \frac{[HDP^+ \cdot Crown]}{[HDP^+][Crown]} \quad (18)$$

بنابراین از تلفیق معادلات (۱۸) و (۱۶) می توان نتیجه گرفت:

$$[HDP^+] = [HDP^+] (1 - K_f \cdot Crown) \quad (19)$$

باجایگزینی معادله (۱۹) در معادله (۱۵) می توان نوشت:

$$K' = \frac{1}{[HDP^+]^n (1 + K_f \cdot C_{(crown)}) [Br^-]^n} = \frac{K}{(1 + K_f C_{(crown)})} \quad (20)$$

باگرفتن لگاریتم از دوطرف معادله (۲۰) و نوآرایی آن خواهیم داشت:

$$10^{(\log K'/n - \log K'/n)} = 1 + K_f \cdot C_{(crown)} \quad (21)$$

طبق معادله (۲۱) از رسم $10^{(\log kn - \log k'n)}$ برحسب غلظت کراون اتر (C_{crown}) خط راستی بدست می آید که عرض از مبدا آن ۱ و شیب آن ثابت تشکیل کمپلکس بین (HDP^+) و (DCH 18-C-6) خواهد بود. شکل (۵) نمودار تغییرات $10^{(\log kn - \log k'n)}$ را برحسب C_{crown} نشان می دهد مقدار K_f همانطور که در شکل (۵) دیده می شود نسبتاً بزرگ بوده و نشان دهنده قوی بودن برهمکنش کراون اتر باماده سطح فعال است.

$C_{(crown)}$ خط راستی بدست می آید که از روی شیب آن

می توان درجه تجمع کراون اتر با ماده سطح فعال $\frac{p}{n}$ را

بدست آورد و نکته جالب اینکه مقدار پارامتر $\frac{p}{n}$ برای

برهمکنش (DCH 18-C-6) و (HDP^+) دردمای $28^\circ C$

تقریباً برابریک بدست آمده است که نشان دهنده یک

برهمکنش ۱:۱ بین این دو جزء است. شکل (۴)

نمودار تغییرات (α) بر حسب غلظت کل کراون اتر را نشان

می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش

غلظت کراون اتر مقدار (α) افزایش پیدا کرده است. این

تغییرات بیانگر آنست که کراون اتر و ماده سطح فعال در

فازمایسلی با همدیگر یک برهمکنش "سینرژیک" دارند که

سبب می شود تا بخش زیادی از بار الکتریکی گروههای

انتهای HDP^+ خنثی شده و تراکم بار الکتریکی سطح

مایسل کم شود و در نتیجه تعداد کمتری از یونهای مخالف

Br^- به سطح مایسل بچسبند.

براساس مدل جدایی فاز فرآیند تشکیل مایسل را می توان

بصورت زیر نوشت:



که ثابت تشکیل مایسل برای آن عبارتست از:

$$K = \frac{1}{a_{(HDP)}^n \cdot a_{(Br)}^m} \quad (14)$$

اگر در محیط کراون اتر وجود داشته باشد می تواند با

سرقطبی ماده سطح فعال بر همکنش داده و بدین ترتیب

فعالیت یونهای آزاد HDP^+ را در محیط کاهش دهند.

بنابراین فرآیند تشکیل مایسل دارای یک "ثابت تشکیل

ظاهری" (Apparent Complexation Constant)

خواهد شد که به صورت زیر نوشته می شود:

$$K' = \frac{1}{[HDP^+]^n [Br^-]^m} \quad (15)$$

Electrochemical Study of micelle formation in the presence of Cyclohexyl-18-Crown-6.

M.Anbia, H-Ghilami

Abstracte

In this research after constructing a membrane electrode selective to hexadecylpyridinium cation, the micellization process of this cation in the presence of dicyclohexyl 18- crown-6 ether was studied. Using potentiometric method with a three electrode system, potential variation of the membrane electrode vs. each of bromide and sodium reference electrodes were considered and from that, activity coefficient of ionic particles and their concentration in the solution was determined. The degree of counter ion dissociation was calculated from linear relationship of $\log a_{(HDP)}$ vs. $\log a_{(Br)}$ in the presence of various concentration of crown ether. The results show that at a constant temperature by increasing of crown ether concentration, the degree of counter ion dissociation (α) increases but the critical micelle concentration (CMC) decreases. Also in this research the complexation constant of HDP^+ with DCH18C6 was calculated.

Key words: Surfactant, Micelle, Crown ether, Electrochemistry, Potentiometry

- 1-J.H. Clint, "Surfactant Aggregation", New York, U.S.A: Chapman and Hall, (1991).
- 2-D.Attwood, A.T.Florence, " Surfactant systems", London, New York hapman and Hall, (1993).
- 3-D. A.Fridrickhsberg, "A Course in Colloid Chemistry", Noscow,Mir,(1996).
- 4-R.Zana, " Surfaxtant Solutions" , New York and Basel. Marcel Dekker,(1986).
- 5-D.C. Cullum, " Introduction to Surfactant Analysis" , London,Glasgow, ...,Blackie Acade.
- 6-M.R.Porter, " Handbook of surfactant", NewYork , Chapman and Hall.(1994).
- 7-L.J.Chen.S.Y.Line.C.C. Huang, J.phys.Chem.B.Vol.102.No.22.P.4350,(1998).
- 8-B.C.Paul.S.S Islam, K. Ismail.J.Phys.Chem.B.Vol.102.No.40.P.7807.(1998).
- 9-J.V.Stam.S.Depaemelaere.F.C.C.Schryver.J.Chem.Edu.Vol.75.No.1.P.93.(1998).
- 10 -K.Shinoda.M.Kobayashi. J.Phys.Chem. Vol.91.No.20.P.5292.(1987).
- 11-M. Ginley. U.Henrilsson... J.Phys.Chem.Vol.94.No.11.P.4644.(1990).
- 12- D. Ciccarelli.L.Costantion.G.D.Errico... Langmuir.Vol.14.No.25.P.7130.(1998).
- 13- J.Gormally.B. Sztuba... J.Chem.Soc.Faraday.Trans.2.Vol.81.P.395.(1985).
- 14- W.M.Z. Wan.Junus... J.Phys.Chem.Vol.96.No.22.P.9879.(1992).
- 15- V.J.Wtring.PK.Prince. ... Analyst. Vol.116.P.581.(1991).