

مطالعه رفتار کمپلکس‌های آهن (III) و کبالت (II) استیل استونیت در حلال‌های آلی با استفاده از روش‌های فلورئورسانس و اسپکترومتری فرابنفش - مرئی

مهرنوش شه دوست خانی، ژیلآ آزاد*⁺

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

کاظم کارگشا

پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، عملکرد کمپلکس‌های آهن (III) و کبالت (II) استیل استونیت در حلال‌های آلی از جمله دی‌کلرومتان، تولوئن و کرین تراکلرید در شرایط گوناگون، با استفاده از روش‌های اسپکتروفلوریمتری و اسپکترومتری فرابنفش - مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی‌های کیفی بر اساس میزان کاهش شدت فلورئورسانس حلال خالص، با افزودن غلظت‌های گوناگون از کمپلکس پایه گذاری شدند. تغییرهای شدت پیک‌های نشری فلورئورسانس در چندین طول موج برانگیختگی، بر روی محلول‌هایی در بازه‌ی غلظتی 10^{-3} تا 10^{-1} مول بر لیتر از کمپلکس در حلال‌های آلی بررسی شدند و از محلول‌های تهیه شده در حلال تولوئن، به دلیل ثبت پیک‌های مناسب تر برای مطالعه‌های پیش‌تر استفاده شد. عامل مؤثر بر شدت نشر فلورئورسانس حلال خالص، در ناحیه 306 نانومتر با طول موج برانگیختگی 250 نانومتر، نوع و میزان غلظت کمپلکس در حلال بوده و بر اساس آن افزایش و کاهش در شدت نشر حلال خالص دیده شد. طیف جذبی این محلول‌ها نیز، ارتباط مستقیم افزایش شدت جذب نور با افزایش در غلظت کمپلکس، با توجه به حذف میزان جذب حلال خالص در محلول‌های تهیه شده را نشان داد. همچنین بررسی‌های انجام شده در مورد زمان پایداری و محیط نگهداری برخی از محلول‌ها، نشان دهنده‌ی تأثیر این عوامل بر روی شدت پیک‌ها بود. بنابراین بر اساس طیف‌های به دست آمده بر مبنای اثر غلظت کمپلکس بر روی شدت نشر فلورئورسانس حلال، می‌توان از اثر خاموش‌کنندگی این نوع کمپلکس‌ها و عملکرد متغیر آن‌ها در شرایط گوناگون، در زمینه‌ی مطالعه‌های مربوط به ویژگی‌های این نوع کمپلکس‌ها و اندازه‌گیری‌های کمی فلزهای واسطه در نمونه‌های حقیقی کمک گرفت.

واژه‌های کلیدی: کبالت (II) استیل استونیت؛ آهن (III) استیل استونیت؛ اسپکتروفلوریمتری؛ اسپکترومتری فرابنفش - مرئی؛ اثر خاموش‌کنندگی.

KEYWORDS: Cobalt (II) acetylacetonate; Fe (III) acetylacetonate; Spectrofluorimetry; Ultra Violet - Visible Spectrometry; Quenching effect.

*عده دار مکاتبات

+E-mail: jilaa.azaad@gmail.com

مقدمه

مطالعه بر روی فلزهای واسطه و یافتن روش‌های مناسب برای اندازه‌گیری آن‌ها از نظر زیست محیطی و صنعتی از اهمیت بالایی برخوردار است و می‌توان از طریق تشکیل کمپلکس‌های مشخص و بررسی عملکرد آن‌ها در محیط‌های شیمیایی متفاوت، غلظت فلز مورد نظر را ردیابی کرد [۱].

کمپلکس‌های آهن (III) و کبالت (II) استیل استونیت با عدد اکسایش^(۱) (O.S) ۳ و ۲ از نوع کمپلکس‌های کوئوردیناسیون^(۲) بوده و در گروه مشتق‌های فلزی ۱ و ۳- دی‌کتون قرار دارند و با حضور گروه‌های متان در ساختار لیگاندشان، این ترکیب‌های موسوم به استیل استونیت^(۳) (acac) می‌باشند و می‌توان این کمپلکس‌ها را با استفاده از فرایند استخراجی توسط استیل استون از نمونه‌های حقیقی تهیه کرد [۴-۲]. این دسته از کمپلکس‌ها به دلیل ویژگی‌های خاص رفتاری، در توسعه مطالعه‌های مربوط به نظریه‌های شیمیایی از جمله نظریه ورنر^(۴) و توتومریزم^(۵) نقش داشته و در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی [۵] و کاتالیز^(۶) از جمله واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن^(۶)، هیدروژناسیون، پلیمریزاسیون و ایزومریزاسیون مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹-۶]. بنابراین مطالعه عملکرد این کمپلکس‌ها در محیط‌های شیمیایی گوناگون و بررسی ویژگی‌های مربوط به ساختار شیمیایی، پایداری و انحلال‌پذیری در این محیط‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۱۵-۱۰]. بر این اساس از روش‌های بسیاری مانند اسپکتروسکوپی فوتو الکترون فرابنفش - مرئی^(۷) [۱۶ و ۱۷]، طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته^(۸) (NMR) [۱۸]، پراش پرتو ایکس^(۹) (XRD) [۱۹]، اسپکتروسکوپی فروسرخ^(۱۰) [۲۰] و غیره [۲۱-۲۳] در این زمینه استفاده شده است. اسپکتروفلوریمتری^(۱۱) روشی با قابلیت انتخاب‌پذیری و حساسیت بالا بوده و کاربرد گسترده‌ای در زمینه بررسی مواد معدنی و اندازه‌گیری گونه‌های فلزی دارد [۲۴].

در این مطالعه برای اولین بار، از این روش برای بررسی رفتاری این دو کمپلکس در حلال‌های آلی و اثر خاموش‌کنندگی آن‌ها بر شدت فلورسانس حلال خالص در شرایط گوناگون استفاده شد.

بخش تجربی

دستگاه‌های مورد استفاده

طیف‌های مربوط به اسپکترومتری فلورسانس با دستگاه Cary Eclipse، ساخت شرکت Varian شامل لامپ زنون ۱۵ وات به عنوان منبع نوری و همچنین اسپکترومتر FP-6500، ساخت شرکت Jasco با سل کوارتزی ۱ سانتی متر ثبت شد. بررسی‌های اسپکترومتری فرابنفش - مرئی با دستگاه Lambda 35 ساخت شرکت Perkin Elmer انجام شد. در این مطالعه پهنای باند نشری اسپکترومتری فلورسانس بر روی ۱۰ نانومتر و قدرت آشکارساز در حد بیشینه قرار داده شد.

آماده‌سازی محلول‌ها

برای تهیه محلول‌ها با توجه به انحلال‌پذیری کمپلکس‌ها، از حلال‌های آلی دی‌کلرومتان (ساخت شرکت Lobal Chemie با خلوص ۹۹٫۵ درصد)، تولوئن (ساخت شرکت Merck و Lobal Chemie با خلوص ۹۹٫۵ درصد) و کربن تتراکلرید (ساخت شرکت Merck با خلوص ۹۹ درصد) استفاده شد. محلول‌ها با غلظت‌های گوناگون از رقیق‌سازی متوالی محلول مادر^(۱۲) با غلظت ۰٫۰۰۱ مول بر لیتر ساخته شدند. برای تهیه محلول‌های مادر در حجم ۵۰ میلی لیتر از ۰٫۰۱۲۸۵ گرم کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت و ۰٫۰۱۷۶۵ گرم آهن (III) استیل استونیت (ساخت شرکت Merck با خلوص ۹۹ درصد) استفاده شد. برای انحلال کامل کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت، از مقدار اندکی گرما کمک گرفته شد. محلول‌ها در دمای اتاق در حدود ۲۵ درجه سلسیوس نگهداری شدند و برای دستیابی به نتیجه‌های بهتر، از محلول‌های تازه تهیه شده در هر آزمایش استفاده شد. تمامی وسایل شیشه‌ای مورد استفاده، چندین بار با استون و اتانول شست و شو داده شدند.

روش آزمایش

محلول‌های کمپلکس آهن (III) و کبالت (II) استیل استونیت در بازه‌ی غلظتی 10^{-3} تا 10^{-10} مول بر لیتر تهیه شده و با استفاده

(۱) Oxidation state

(۲) Coordination

(۳) Acetylacetonate

(۴) Theory of Werner

(۵) Tautomerism

(۶) C-C Cross coupling reaction

(۷) Ultra Violet - Visible photoelectron

(۸) Nuclear magnetic resonance

(۹) X-ray diffraction

(۱۰) Infrared spectroscopy

(۱۱) Spectrofluorimetry

(۱۲) Stock solution

جدول ۱- شدت نشر فلونئورسانس حلال‌های آلی در حضور مقادیر غلظتی گوناگون از کمپلکس آهن (III) استیل استونیت.

غلظت کمپلکس آهن (III) استیل استونیت (مول بر لیتر)						طول موج نشر (نانومتر)	طول موج برانگیختگی (نانومتر ^(۱) (nm))	حلال آلی
۰	۱۰ ^{-۸}	۱۰ ^{-۶}	۱۰ ^{-۵}	۱۰ ^{-۴}	۱۰ ^{-۳}			
شدت پیک حلال آلی (a.u) ^(۲)								
۴۴۲	۴۶۱	۴۴۷	۱۳۳	۴۶	<۵	۳۰۶	۲۵۰	تولوئن
۹۹۸	-	۹۲۴	۸۸۳	۵۰۵	<۵	۳۸۸	۳۵۰	
۲۷۸	-	۳۰۰	۲۶۶	۱۳۷	<۵	۴۵۴	۴۰۰	
۸۵۶	-	-	-	-	۱۴	۵۸۴	۲۵۰	دی کلرو متان
۳۸۶	-	-	۲۱۳	۱۷۸	۱۷	۵۷۷	۴۰۰	
۲۱	-	-	-	۱۲	<۵	۴۴۲	۲۵۰	کربن تتراکلرید
۲۰	-	-	-	۶۱	۳۱	۵۳۳		
۱۳۹	-	-	-	۱۸	<۵	۴۹۳		
۲۸	-	۳۱	-	۱۰	-	۴۴۰	۲۵۰	کربن تتراکلرید/ تولوئن (حجم یکسان)
۲۴	-	۲۱	-	۲۱	-	۵۳۱		

1) Nanometer, 2) Arbitrary Unit

کربن تتراکلرید / تولوئن برای هر کدام از کمپلکس‌ها، همانند دو طیف ارایه شده در شکل‌های ۱ و ۲، وجود پیک‌هایی نامناسب یا میزان شدت نشر پایین را نشان دادند. بنابراین به دلیل انحلال بیش‌تر کمپلکس‌ها، ارایه پیک‌های مناسب‌تر از لحاظ شدت و همچنین کاهش پیک‌های جانبی، محلول‌های تهیه شده در حلال تولوئن در طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر و پیک نشری ظاهر شده در طول موج ۳۰۶ نانومتر، مورد مطالعه بیش‌تر قرار گرفت و طیف‌های ثبت شده در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. بر این مینا اثر خاموش‌کنندگی هر دو کمپلکس بر روی پیک نشری در ناحیه‌ی ۳۰۶ نانومتر در حدود غلظت‌های بالای ۱۰^{-۵} مول بر لیتر و تأثیر افزایشی بر نشر فلونئورسانس در مقادیر اندک از این کمپلکس‌ها در حلال تولوئن دیده شد. پیک دوم در ناحیه‌ی ۴۴۰ نانومتر، تأثیر متفاوت میزان غلظت بر روی شدت نشر فلونئورسانس و ارتباط مستقیم شدت پیک با میزان غلظت مربوط به کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت را نشان داد. بر این اساس، رفتار دوگانه‌ای از این کمپلکس در بررسی‌های فلونئورسانی در طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر مشاهده شد. به دلیل تغییر میزان شدت نشر فلونئورسانس بدون جابه‌جایی در طیف‌های نشری، اثر خاموشی ناشی از جذب تابش نشری حلال خالص توسط کمپلکس

از دستگاه اسپکتروفلوریمتر در طول موج‌های برانگیختگی ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ نانومتر بررسی شدند. میزان کاهش شدت نشر فلونئورسانس حلال‌های آلی در حضور این کمپلکس‌ها و تغییرهای به دست آمده در طیف‌های به دست آمده با توجه به نوع حلال و کمپلکس، طول موج برانگیختگی تنظیم شده، زمان پایداری و محیط نگهداری محلول‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. طیف‌های جذبی نیز، با توجه به حذف میزان جذب حلال خالص در محلول‌های تهیه شده ثبت شدند.

نتیجه‌ها و بحث

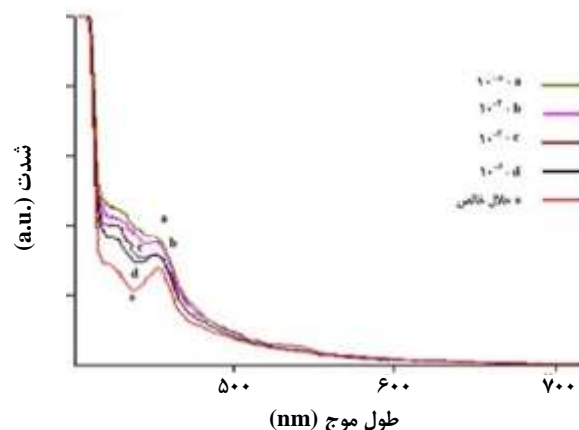
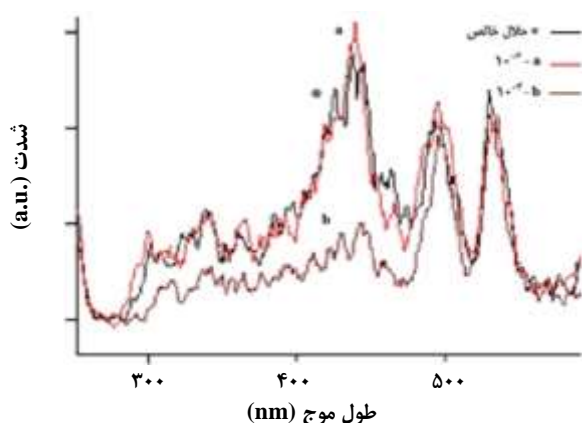
مطالعه طیف‌های نشر فلونئورسانس

تغییرهای شدت نشر فلونئورسانس حلال آلی با افزودن غلظت‌های گوناگون کمپلکس‌ها، در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. طیف‌های ثبت شده با حذف میزان نشر فلونئورسانس حلال خالص، نبود خاصیت فلونئورسانی هر دو کمپلکس را نشان دادند. میزان اثرگذاری کمپلکس بر روی نشر فلونئورسانس در محلول‌هایی با غلظت‌های گوناگون روند متغیری را نشان داد. طیف‌های به دست آمده مربوط به طول موج‌های برانگیختگی ۳۵۰ و ۴۰۰ نانومتر و همچنین محلول‌های تهیه شده در دی‌کلرومتان و

جدول ۲- شدت نشر فلئورسانس حلال های آلی در حضور مقادیرهای غلظتی گوناگون از کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت.

حلال آلی	طول موج برانگیختگی (نانومتر)	طول موج نشر ^۱ (نانومتر)	غلظت کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت (مول بر لیتر)						
			۱۰ ^{-۳}	۱۰ ^{-۴}	۱۰ ^{-۵}	۱۰ ^{-۶}	۱۰ ^{-۸}	۱۰ ^{-۱۰}	۰
تولون	۲۵۰	۳۰۶	<۵	۱۱۸	-۲	۴۱۳	۴۳۹	۴۷۶	۴۳۳
	۴۰۰	۴۴۰	۷۶	۴۳	۴۷	۴۱	-	-	۳۳
	۴۰۰	۴۵۴	۳۱۸	۳۵۵	۳۷۵	۳۱۵	-	-	۲۷۸
دی کلرو متان	۲۵۰	۵۸۴	۴۳	-	-	-	-	-	۸۵۶
	۴۰۰	۵۷۴	۱۵۲	۱۵۱	-	-	-	-	۲۲۶
کربن تتراکلرید/ تولون (حجم یکسان)	۲۵۰	۴۴۰	-	۳۳	-	۲۸	-	-	۲۸
	۲۵۰	۵۳۱	-	۹۲	-	۲۸	-	-	۲۴

(۱) ناحیه ی دارای ماکزیمم شدت نشر
(۲) محلول های تهیه نشده یا دارای شدت نشر پایین تر از حد تشخیص



شکل ۲- طیف نشر فلئورسانس کربن تتراکلرید/تولون با حضور غلظت های گوناگون از کمپلکس آهن (III) استیل استونیت (مول بر لیتر) در طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر.

شکل ۱- طیف نشر فلئورسانس تولون با حضور غلظت های گوناگون از کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت (مول بر لیتر) در طول موج برانگیختگی ۴۰۰ نانومتر.

بر روی شدت نشر تولون در طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر ثبت شد. نتیجه ها نشان دهنده اثر خاموشی بیش تر کمپلکس آهن (III) استیل استونیت بر شدت نشر فلئورسانس تولون نسبت به کمپلکس کبالت (II) می باشد (شکل ۵).

مطالعه طیف های جذب

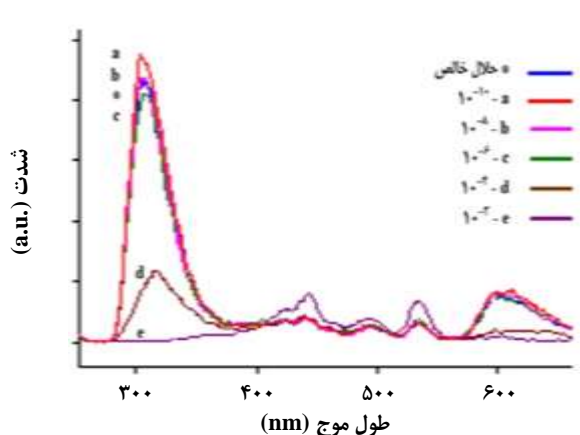
پیک های جذب مربوط به هر محلول با توجه به حذف میزان جذب حلال خالص، در بازه ی ۲۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر به ثبت رسیده

و تغییر در ترازهای انرژی بوده است و هیچ گونه واکنش فوتوشیمیایی و تغییر در ساختار مولکول ها ایجاد نشده است. بنابراین، با توجه به ویژگی های منحصر به فرد این دو کمپلکس از لحاظ ساختار شیمیایی لیگاند آن ها، می توان میزان اثرگذاری بر شدت فلئورسانس را به نوع و میزان برهمکنش این کمپلکس ها با حلال خالص نسبت داد و عامل تأثیرگذار در این زمینه تغییر در غلظت کمپلکس است.

طیف های محلول های دارای غلظت های گوناگون از هر دو کمپلکس (به جدول ۳ نگاه کنید) جهت بررسی اثر هم زمان

جدول ۳- محلول‌های تهیه شده با مقادیر غلظتی گوناگون از هر دو کمپلکس کبالت (II) و آهن (III) استیل استونیت در حلال تولوئن

شماره محلول	غلظت $\text{Co}(\text{acac})_2$ (مول بر لیتر)	غلظت $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (مول بر لیتر)
۱	10^{-4}	10^{-4}
۲	10^{-4}	5×10^{-5}
۳	5×10^{-5}	10^{-4}
۴	10^{-6}	10^{-4}
۵	10^{-4}	10^{-6}

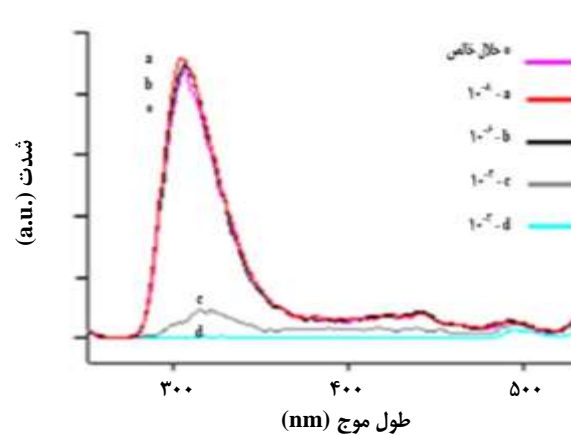


شکل ۴- طیف نشر فلئورسانس تولوئن با حضور غلظت‌های گوناگون از کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت (مول بر لیتر) در طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر.

روند نامنظمی را بر روی شدت پیک‌های نشری و همچنین ناپایداری محلول‌ها از لحاظ خاصیت فلئورسانسی را نشان داد. همچنین در اثر گذشت زمان و تغییر عدد اکسایش کبالت از ۲ به ۳ (ترکیب پایدارتر کمپلکس)، محلول‌های دارای این کمپلکس، از بنفش به سبز تغییر رنگ پیدا کردند [۲۶، ۲۵].

مطالعه شرایط محیطی بر شدت نشر فلئورسانس

به دلیل تغییرهای شدید ایجاد شده در طیف محلول‌های دارای کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت و عملکرد متفاوت این کمپلکس در بررسی‌های فلئورسانسی در ناحیه ۴۴۰ نانومتر و همچنین واکنش اکسایش تدریجی برآمده از ترکیب کمپلکس با اکسیژن موجود در محیط و تغییر رنگ، محلول با غلظت 10^{-3} مول بر لیتر از این کمپلکس در حلال تولوئن تهیه



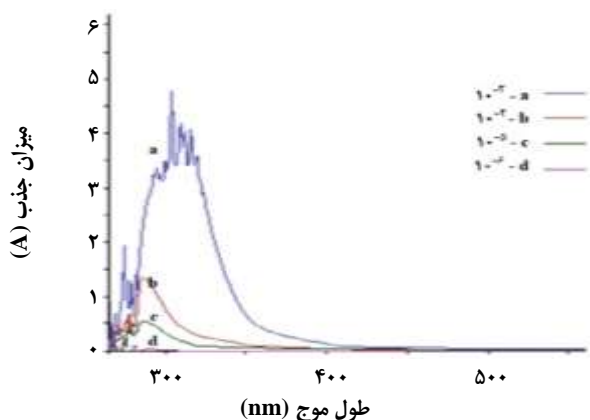
شکل ۳- طیف نشر فلئورسانس تولوئن با حضور غلظت‌های گوناگون از کمپلکس آهن (III) استیل استونیت (مول بر لیتر) در طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر.

و در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. طیف‌ها نشان دهنده‌ی ارتباط مستقیم افزایش شدت جذب نور^(۱) (A) با افزایش در غلظت کمپلکس در محلول‌های تهیه شده است. از بررسی طیف‌ها، جهت انتخاب طول موج برانگیختگی مناسب (۲۵۰ نانومتر) برای مطالعه‌های فلئورسانس کمک گرفته شد.

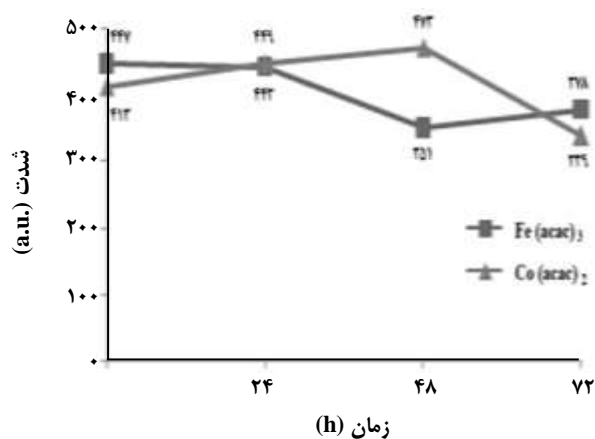
مطالعه اثر گذشت زمان بر شدت نشر فلئورسانس

به منظور بررسی میزان پایداری محلول‌های تهیه شده از کمپلکس‌ها با گذشت زمان بر حسب ساعت (hrs) و همچنین بررسی تغییرهای ایجاد شده در شدت نشر فلئورسانس محلول، طیف مربوط به محلول هر کدام از کمپلکس‌ها با غلظت 10^{-6} مول بر لیتر در چهار روز متوالی در محیط تاریک به ثبت رسیده و تغییرها بر روی نمودار رسم شدند (شکل ۸). اثر گذشت زمان،

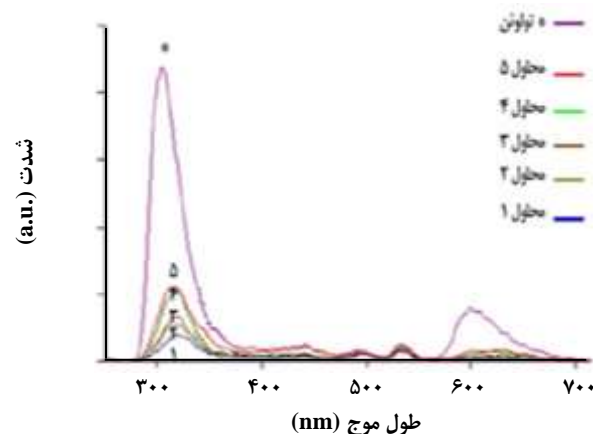
(۱) Absorption



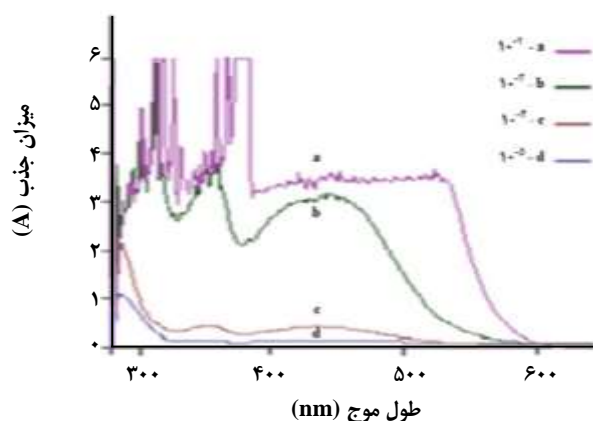
شکل ۷- طیف جذبی محلول‌های غلظتی کمپلکس کبات (II) استیل استونیت (مول بر لیتر) در تولوئن.



شکل ۸- اثر گذشت زمان بر روی شدت نشر فلئورسانس محلول با غلظت 10^{-6} مول بر لیتر از کمپلکس در حلال تولوئن.



شکل ۵- طیف نشر فلئورسانس تولوئن در حضور غلظت‌های گوناگون از هر دو کمپلکس کبات (II) و آهن (III) استیل استونیت (مول بر لیتر).



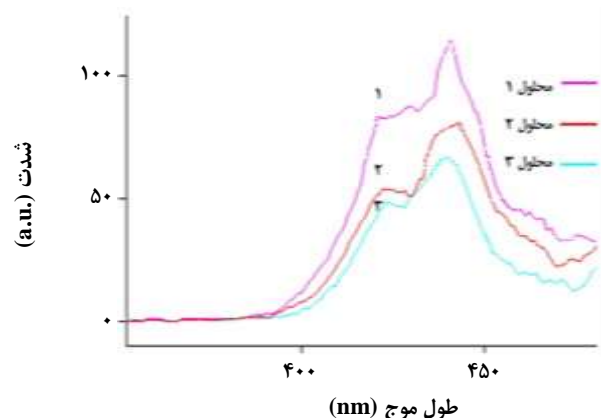
شکل ۶- طیف جذبی محلول‌های غلظتی کمپلکس آهن (III) استیل استونیت (مول بر لیتر) در تولوئن.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عملکرد کمپلکس‌های آهن (III) و کبات (II) استیل استونیت در محیط‌های شیمیایی متفاوت و همچنین تأثیر عامل‌های محیطی و زمانی بر آن‌ها، توسط دستگاه‌های طیف‌سنجی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور، میزان اثرگذاری حضور غلظت‌های گوناگون از این دو کمپلکس بر روی شدت نشر فلئورسانس حلال‌های آلی در طول موج‌های گوناگون بررسی شد. هم چنین طیف‌های جذبی به دست آمده مربوط به هر کمپلکس، در بازه‌ی مشخصی برای تعیین طول موج تهییج مناسب فلئورسانس ثبت شد. نتیجه‌های به دست آمده، نشان‌دهنده‌ی

و از نظر تأثیرپذیری در مقابل نور در ناحیه ۴۴۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت و طیف‌های مربوط به آن پس از گذشت ۲۴ ساعت، در شرایط محیطی تاریک و هم چنین در برابر نور طبیعی محیط ثبت شد (شکل ۹). محلول قرار گرفته در برابر نور، کاهش بیشتری در شدت نشر فلئورسانس حلال نشان داد که عاملی بر تغییرهای دمایی و افزایش فرایند اکسایش می‌باشد. بنابراین این بررسی‌ها، نشان‌دهنده‌ی تأثیرپذیری بالای محلول‌های تهیه شده از این کمپلکس نسبت به شرایط محیطی است. همچنین می‌توان از اثر افزایشی بر شدت فلئورسانس، برای مطالعه غلظت‌های بالاتر این کمپلکس استفاده کرد.

شدت نشر فلئورسانس حلال خالص در مورد کمپلکس آهن (III) استیل استونیت به طور کامل مشهود است و در مورد کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت این اثر در ناحیه‌های گوناگون طول موج نشر، متفاوت ظاهر می‌شود. بررسی‌های کیفی انجام شده در این زمینه، نشان دهنده‌ی بخشی از ویژگی‌های متفاوت و ویژه این نوع کمپلکس‌ها در مواجهه با مواد شیمیایی گوناگون از لحاظ انحلال‌پذیری، پایداری و نوع برهمکنش‌ها می‌باشد و در برای شناخت بیش‌تر کاربرد آن‌ها در واکنش‌های شیمیایی و کاتالیستی مهم صنعتی از جمله واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن و افزایش تعداد کربن در ترکیب‌هایی مانند متانول که در حال حاضر به شکل پروژه‌های ملی بسیاری در دست بررسی می‌باشد، مؤثر واقع شود. همچنین با توجه به خطی بودن تقریبی کاهش شدت فلئورسانس حلال با افزایش غلظت این کمپلکس‌ها، می‌توان از اطلاعات دریافتی برای تدوین یک روش تجزیه‌ای و سنجش کمی این کمپلکس‌ها در نمونه‌های زیست محیطی و صنعتی استفاده کرد.



شکل ۹- اثر شرایط محیطی بر روی شدت نشر فلئورسانس محلول با غلظت 10^{-3} مول بر لیتر از کمپلکس کبالت (II) استیل استونیت در حلال تولونن: (۱) محلول تازه تهیه شده، (۲) محلول نگهداری شده در تاریکی پس از ۲۴ ساعت، (۳) محلول نگهداری شده در معرض نور طبیعی محیط پس از ۲۴ ساعت

اثر مستقیم میزان غلظت کمپلکس بر روی شدت نشر فلئورسانس و تغییر در ترازهای انرژی حلال بوده و در شرایط گوناگون، اثرهای متفاوتی از نظر افزایش یا کاهش بر شدت نشر بدون جابه‌جایی در طیف‌های نشری را نشان می‌دهد. اثر خاموش‌کنندگی بر روی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۱

مراجع

- [1] Kargosha K., Saeedi Maleki M., Azad J., Spectrofluorimetric Determination of Nickel (II) with Murexide, *J. Fluoresc.* **24**(3): 855-858 (2014).
- [2] Bag M., Chattopadhyay P., Basu S., Estimation of Fe (III) Using ^{59}Fe and Acetylacetonate by Substoichiometric Isotope-Dilution Analysis, *Indian J. Chemtech.* **19**: 357-360 (2012).
- [3] Sekine T., Kawana T., Kitahara H., Abdurahman A., Rate of Back-Extraction of Tris(acetylacetonato) Cobalt(III) from Carbon Tetrachloride into Aqueous Acid Perchlorate Solutions, *Anal. Sci.* **9**: 473-478 (1993).
- [4] Ozel M. Z., Bartle K. D., Clifford A. A., Burford M. D., Extraction, Solubility and Stability of Metal Complexes Using Stainless Steel Supercritical Fluid Extraction System, *Anal. Chim. Acta.* **417**: 177-184 (2000).
- [5] Sadeek S.A., Spectroscopic and Thermal Studies of The Reaction of Iodine with Cobalt(II) and Copper(II) Acetylacetonate, *J. Argent. Chem. Soc.* **93**: 165-176 (2005).
- [6] Consorti C. S., Umpierre A. P., de Souza R. F. and co-workers, Selective Hydrogenation of 1, 3-Butadiene by Transition Metal Compounds Immobilized in 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids, *J. Braz. Chem Soc.* **14**:401-405 (2003).

- [7] Hoeck M., Dvorakova H., [An Efficient Synthesis of 2-Substituted 6-Methylpurine Bases and Nucleosides by Fe- or Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of 2,6-Dichloropurines](#), *J. Org. Chem.* **68**(14): 5773-5776 (2003).
- [8] Jedrzejewska A., Bachmatiuk A., Ibrahim I., Srekova H. and co-workers , [A Systematic and Comparative Study of Binary Metal Catalysts for Carbon Nanotube Fabrication using CVD and Laser Evaporation](#), *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **21**: 273-285 (2013).
- [9] Leino A.R., Mohl M., Kukkola J., Maki-Arvela P., and co-workers, [Low-Temperature Catalytic Oxidation of Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Carbon*, **57**: 99-107 (2013).
- [10] Zavoianu R., Ionescu R., Pavel O.D., Birjega R., Angelescu E., [Comparison between MeII/Mg/Al Hydrotalcites and Hydrotalcite-Supported Me\(II\) Acetylacetonates \(Me\(II\)= Co, Cu or Ni\) Catalysts for the Epoxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen](#), *Appl. Clay Sci.*, **52**: 1-10 (2011).
- [11] Stary J., Liljenzin J. O., [Critical Evaluation of Equilibrium Constants Involving Acetylacetonate and Its Metal Chelates](#), *Pure Appl. Chem.*, **54**: 2557-2592 (1982).
- [12] Siddiqui M.A., Siddiqui R.A., Atakan B., [Thermal Stability, Sublimation Pressures and Diffusion Coefficients of Some Metal Acetylacetonates](#), *Surf. Coat. Technol.* **201**: 9055-9059 (2007).
- [13] Urbaniak W., Jurek K., Witt K., Goraczko A., [Properties and Application of Diketones and Their Derivatives](#), *Chemik*, **65**: 273-382 (2011).
- [14] Shabani M., Yousefi M., Abdouss M., Aziznejad F., Shahrosvand H., [Kinetics and Mechanism of the Substitution Reaction of Amine in \(bis\(Acetylacetonato\) Ethylenediimine\) \(Diamine\) Cobalt \(III\) Perchlorate with N₃-, Br- and NCS-](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE)*, **30**(1): 49-54 (2011).
- [15] Stary J., ["The Solvent Extraction of Metal Chelates"](#), Pergamon Press book, Elsevier, (2013).
- [16] Ustinov A. Yu., Vovna V. I., Ustinova O. M., [Experimental and Theoretical Investigation of Aluminium, Gallium and Indium Tris-Acetylacetonates Ground, Excited and Ionized States Nature](#), *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88-91**: 103-108 (1998).
- [17] Kitagawa S., Morishima I., Yoshikawa K., [UV photoelectron Spectra of Some Transition Metal \(II\) Acetylacetonates](#), *Polyhedron* . **2**: 43-46 (1983).
- [18] Goff H. M., Hines J., Griesel J., Mossman C., [Synthesis, Characterization, and Use of a Cobalt \(II\) Complex as an NMR Shift Reagent](#), *J. Chem. Ed.*, **59**: 422-423 (1982).
- [19] Ismail H.M., [A Thermoanalytical Study of Metal Acetylacetonates](#), *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **21**: 315-326 (1991).
- [20] Osawa Z., Aiba M., [Effect of Various Metal Acetylacetonates on the Photodegradation of Poly \(Vinyl Chloride\)](#), *Polym. Photochem.*, **2**: 447-455 (1982).
- [21] Sumathi S., Anitha C., Tharmaraj P., Sheela C. D., [Synthesis, Characterization, and Biological Activity of Some Transition Metal Complexes Derived from Novel Hydrazone Azo Schiff Base Ligand](#), *J. Inorg. Chem.*, **2011** (2011).

- [22] Xu H., Zhang W., Zhang X., Wang J., Wang J., [Simultaneous Preconcentration of Cobalt, Nickel and Copper in Water Samples by Cloud Point Extraction Method and their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *Procedia Environ Sci.*, **18**: 258-263 (2013).
- [23] Matsumoto K., Ajiro H., Habaue S., Okamoto Y., [Application of TLC-MALDI-TOFMS to Identification of Co\(II\) and Co\(III\) Acetylacetonates](#), *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **50**: 15-17 (2002).
- [24] Sahedur Rahman M., [Quenchofluorimetric Determination of Mercury Trace with Murexide](#), *Microchim. Acta.*, **137**: 203-207 (2001).
- [25] Sekine T., Ishii T., Sato A., Abdurahman A., [Oxidation of Cobalt\(II\) During Its Solvent Extraction with Acetylacetone](#), *Anal. Sci.*, **8**: 599-604 (1992).
- [26] Tanase S., Bouwman E., Reedijk J. and co-workers, [Synthesis and Structural Studies of Two New Base Adducts of Bis\(2,4-pentanedionato\)cobalt\(II\)](#), *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**: 1963-1969 (2004).