

۳۲۰۱/۱۱  
۱۷/۱/۱۶

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۰۷۸ ۶۹



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد ( شیمی فیزیک )

عنوان :

بررسی ثابت پایداری تشکیل کمپلکس مشتقات  
کالیکس (۴) آرن با کاتیونهای قلیایی

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر فرخ قریب

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر سعید تقوایی گنجعلی

نگارش :

مریم شا کرمی

بهمن ۱۳۸۶

۱۰۷۸۶۹

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۶

تذکره اطلاع رسانی  
معاونت آموزشی  
دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ .....  
 شماره .....  
 پیوست .....

بسمه تعالی

« صور تجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

تهران ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

تلفن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۳۸۸۳/۲۰۰/ت/د مورخ ۸۶/۱۱/۶ جلسه هیأت  
 داوران ارزیابی پایان نامه مریم شاکرمی به شماره شناسنامه ۸۳۶۷ صادره از تهران  
 متولد ۱۳۶۰ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی - شیمی فیزیک

با عنوان :

بررسی ثابتهای پایداری تشکیل کمپلکس مشتقات کالیکس (۴) آرن با کاتیونهای قلیایی

به راهنمایی:

دکتر فرخ قریب

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۱۳۸۶/۱۱/۱۷ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوری و با  
 عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵/۱۰/۲۵ پایان نامه مزبور با  
 نمره ۱۹٫۶ و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنما: آقای دکتر فرخ قریب

۲- استادمشاور: آقای دکتر سعید تقوایی

۳- استاد داور: خانم دکتر منصوره زاهدی

۴- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر کریم زارع

تقدیم به استاد گرامی

**جناب آقای دکتر قریب**

که با راهنمایی و صبر فراوان  
مرا در انجام این پروژه یاری  
دادند.

با تشکر فراوان از

**خانواده عزیزه**

که برای اتمام این این دوره  
قدردان زحمات آنان هستم.

بر خود واجب میدانم  
از کمکهای بی شائبه  
دیگر دانشجویان دکتر قریب

بویژه

آقای فرج تبار

(دانشجوی دوره دکتری)

سپاسگزاری نمایم.

فهرست

I	چکیده
II	فهرست
۲	۱-۱-شیمی فلزات قلیایی
۷	۲-۱-کالیکس آرن ها
۸	۱-۲-۱- سنتز کالیکس آرن ها
۱۳	۲-۲-۱- نامگذاری
۱۴	۳-۲-۱- تعیین ساختار کالیکس آرن ها
۱۵	۴-۲-۱- کنفورمرهای کالیکس آرن ها
۱۶	۵-۲-۱- کالیکس(۴) آرن ها
۲۲	۶-۲-۱- بررسی ترمودینامیک کالیکس آرن ها
۲۷	۷-۲-۱- کمپلکسهای کالیکس آرن ها با کاتیونهای آلی و فلزی
۳۲	۸-۲-۱- کمپلکسهای کالیکس آرن ها با آنیونها
۳۳	۹-۲-۱- کمپلکسهای کالیکس آرن ها با گونه های خنثی
۳۵	۱۰-۲-۱- بررسی حلالیت کالیکس آرن ها
۳۶	۱۱-۲-۱- برهم کنش کالیکس آرن ها با پروتون
۳۷	۱۲-۲-۱- کاربردهای کالیکس آرن ها
۴۲	۱-۲- ثابت پایداری کمپلکس
۴۲	۲-۲- قانون بیر-لامبرت
۴۵	۳-۲- تفکیک کمپلکس

۴۵	۴-۲- ثابت پایداری و ثابت تفکیک
۴۶	۵-۲- انواع ثابت کمپلکسها
۴۷	۶-۲- محدوده پائینی و بالایی ثابت تعادل
۴۹	۷-۲- عوامل مؤثر بر ثابت تعادل
۴۹	۱-۷-۲- عوامل داخلی
۴۹	۱-۱-۷-۲- اثر شعاع یونی
۴۹	۲-۱-۷-۲- اثر پتانسیل یونیزاسیون
۴۹	۳-۱-۷-۲- قطبش پذیری یون مرکزی و لیگاندها
۵۲	۲-۷-۲- عوامل خارجی
۵۲	۱-۲-۷-۲- اثر دما بر ثابت پایداری
۵۳	۲-۲-۷-۲- اثر فشار بر ثابت پایداری
۵۳	۳-۲-۷-۲- اثر قدرت یونی بر ثابت پایداری
۵۳	۴-۲-۷-۲- تأثیر حلالپوشی یون مرکزی روی ثابت پایداری کمپلکس
۵۴	۸-۲- روشهای تجربی تعیین ثابت پایداری کمپلکسها
۵۴	۱-۸-۲- اندازه گیری به روش کالریمتری
۵۴	۲-۸-۲- اندازه گیری به روش پتانسیومتری
۵۶	۳-۸-۲- روشهای نورسنجی در سیستمهای دو جزئی
۵۶	۱-۳-۸-۲- روش نسبت مولی
۵۶	۲-۳-۸-۲- روش رقیق سازی استوکیومتری
۵۷	۳-۳-۸-۲- روش محلولهای واسطه



۵۹	۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده
۶۰	۲-۳- دستگاههای مورد استفاده
۶۰	۳-۳- مراحل آزمایش
۶۰	۴-۳- جداول جذب
۷۳	فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری
۸۱	منابع

## پکیده

نمک کلرید کاتیونهای قلیایی در حلا ترکیبی حل شده و محلولهایی با غلظت  $10^{-3}$  مولار تهیه شدند. حلال مخلوط متانول (۴۰٪) و کلروفرم (۶۰٪) است. محلول لیگاندها هم غلظت کاتیونها تهیه شد و جذب UV مخلوط فلز و لیگاند در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر قرائت شد.

باتوجه به بررسیهای انجام شده می دانیم فلز و لیگاند در این ناحیه جذب بسیار ضعیفی دارند، در نتیجه جذب مشاهده شده مربوط به کمپلکس است. از روی مقادیر جذب تجربی، ضریب جذب مولی (ε) محاسبه شده و در نهایت ثابت پایداری کمپلکس به کمک برنامه squad بدست آمد.

بررسی ثوابت پایداری در مورد دو لیگاند بررسی شده نشان داد که در هر مورد اندازه حفره

کالیکس آرن نقش کلیدی در تشکیل کمپلکس با کاتیونهای قلیایی دارد و هماهنگی بین اندازه حفره لیگاند و شعاع کاتیونی باعث تولید کمپلکسهای پایدار می شود.

## مقدمه

کمپلکس لیگاندهای ماکروسیکل در سالهای اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این میان کالیکس آرن ها با دو قسمت متفاوت ساختاری ( حلقه بالایی و پایینی) خانواده ویژه ای به شمار می روند.

تولید مشتقات مختلف که محصول استخلاف شدن حلقه بالایی و پایینی این ماکروسیکلهاست و کاربردهای بالقوه آنها بعنوان ساختارهای یون گزین نقش کلیدی در بررسی کمپلکس دهی کالیکس آرن ها با کاتیونهای فلزی دارد. در بین کاتیونهای فلزی ، کاتیونهای قلیایی بدلیل حلالیت بالا در حلالهای مختلف و در نتیجه جداسازی دشوار آنها و بعلاوه تأثیر بیولوژیکی آنها در بدن و سلولهای زنده ، گروه ویژه ای هستند. کالیکس آرن ها از دیدگاه بنیادی ، سنتزی و بویژه در زمینه کاربردهای تجزیه ای و زیست محیطی مورد توجه خاص هستند.

# فصل اول

شیمی فلزات قلیایی

و

کالیکس آرن ها

## ۱-۱- شیمی فلزات قلیایی

عناصر گروه اول جدول تناوبی که به فلزات قلیایی معروفند، در لایه ظرفیت الکترونی دارای آرایش  $ns^1$  هستند که  $n$ ، شماره دوره آنها است. این عناصر، فلزات نقره ای رنگی هستند. آنها بسیار نرم بوده و به آسانی با چاقو بریده می‌شوند. سطح درخشان آنها در معرض هوا به علت اکسیداسیون کدر می‌شود.

این عناصر بشدت واکنش پذیر هستند. واکنش پذیری آنها از بالا به پایین گروه یعنی از Li به Cs افزایش می‌یابد و از این لحاظ شبیه عناصر سایر گروهها هستند.

خواص این عناصر در جدول زیر لیست شده اند:

نام عنصر	شعاع اتمی $A^0$	شعاع یونی $A^0$	چگالی $(g.cm^{-1})$	نقطه ذوب $K^0$	جرم اتمی amu	رنگ شعله
لیتیم	۰,۱۵۲	۰,۰۶۸	۰,۵۳۴	۴۵۳,۲	۶,۹۲	قرمز
سدیم	۰,۱۸۵	۰,۰۹۸	۰,۹۷۱	۳۷۱	۲۲,۹۹	زرد
پتاسیم	۰,۲۲۷	۰,۱۳۲	۰,۸۶۲	۳۳۶,۸	۳۹,۱۰	بنفش
روبییدیم	۰,۲۴۷	۰,۱۴۸	۱,۵۳۲	۳۱۲,۲	۸۵,۴۷	قرمز
سزیم	۰,۲۶۵	۰,۱۶۷	۱,۸۷۲	۳۰۱,۶	۱۳۲,۹۱	آبی
فرانسیم				۳۰۰,۱۵	۲۲۳,۰	

لیتیم ( ازواژه یونانی لیتوس<sup>۱</sup> به معنی سنگ) ، را آروُدسون<sup>۲</sup> در سال ۱۸۱۷ کشف کرد. آروُدسون این عنصر جدید را هنگامیکه در سوئد مشغول تجزیه و تحلیل مواد معدنی اسپادومین و لپدولیت بود در یک کانی پتالیت کشف نمود . ملین<sup>۳</sup> در سال ۱۸۱۸ ، اولین کسی بود که شاهد قرمز رنگ شدن نمک لیتیم در شعله آتش بود. اما هر دوی این افراد ، در جداسازی این عنصر از نمکش ناکام ماندند.

این عنصر را برای اولین بار براند<sup>۴</sup> و همفری دیوی<sup>۵</sup> با استفاده از الکترولیز اکسید لیتیم جدا کردند.

سدیم و پتاسیم هم در سال ۱۸۰۷ توسط همفری دیوی کشف شد. دلیل نامگذاری سدیم و پتاسیم منابع اولیه تهیه این عناصر یعنی سودا و پتاس است.

سزیم را کریشهف<sup>۶</sup> در سال ۱۸۶۰ کشف کرد و یک سال بعد بونسن<sup>۷</sup> ، روبیدیم را کشف کرد . کشف فرانسیم به سال ۱۹۳۹ بر می گردد.

فلزات قلیایی بدلیل واکنش پذیری زیاد بطور آزاد در طبیعت یافت نمی شوند و معمولا بصورت ترکیب با سایر عناصر هستند. تولید لیتیم از پایان جنگ جهانی دوم به شدت افزایش یافت. این فلز در سنگهای آذرین از سایر عناصر جدا می شود و از آب چشمه های معدنی هم بدست می آید. لپدولیت ، اسپادومین ، پتالیت و امبلی گونیت ، مهمترین مواد معدنی حاوی لیتیم هستند. منبع اصلی سدیم ، هالیت یا NaCl است که بصورت محلول در آب دریا یا بصورت رسوب در بستر دریا یافت می شود.

1- lithos

2- Johann Arfvedson

3- Christian Gmelin

4- W.T.Brande

5- Humphrey Davy

6- F. Kirchoff

7- R. Bunsen

پتاسیم بصورت فراوان در اکثر معادن بصورت کانی سیلویت ( $KCl$ ) یافت می‌شود و همچنین از آب دریا هم استخراج می‌گردد.

فلزات قلیایی بسیار واکنش‌پذیر هستند و آنها را نمی‌توان با جانشین کردن سایر فلزات بصورت آزاد تهیه کرد. فلزات قلیایی بصورت فلز آزاد را می‌توان از الکترولیز نمکهای مذاب آنها تهیه کرد

فلزات قلیایی از چند جهت با بقیه فلزات تفاوت دارند. آنها نرم بوده و دارای نقطه ذوب و نقطه جوش پایین هستند. دانسیته پایینی دارند، بطوریکه دانسیته  $K$  و  $Na$  و  $Li$  از دانسیته آب پایین‌تر است. آنتالپی استاندارد ذوب و تبخیر کمتری دارند. به علت داشتن فقط یک الکترون در لایه ظرفیت معمولا پیوندهای فلزی ضعیفی ایجاد می‌کنند. این فلزات وقتی در معرض شعله قرار می‌گیرند، رنگ آن را تغییر می‌دهند.

شعاع یونی در فلزات قلیایی در مقایسه با شعاع اتمی آنها خیلی کوچکتر است. چون اتم یک الکترون در لایه  $S$  خود دارد که عدد کوانتومی آن با عدد کوانتومی لایه داخلی متفاوت است. بنابراین این لایه نسبتا دور از هسته است. وقتی اتم این الکترون را از دست داده و به یون تبدیل می‌شود، الکترونها باقیمانده در تراز نزدیک نسبت به هسته قرار دارند. بعلاوه افزایش بار مؤثر هسته آنها را بیشتر بطرف هسته جذب می‌کند. بنابراین اندازه یون کاهش می‌یابد.

قابل ذکر است که تمام این عناصر در ساختار مکعبی متبلور می‌شوند. (۱)

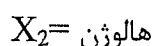
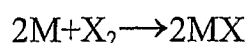
فلزات قلیایی عامل کاهنده قوی هستند. پتانسیل الکتروود منفی آنها نشانگر میل شدید آنها برای از دست دادن الکترون و تولید کاتیون در محلول است. آنها می‌توانند اکسیژن، کلر، آمونیاک و هیدروژن را احیا کنند. این کاتیونها بعنوان کاهنده در واکنشهای شیمیایی شرکت کرده و حتی می‌توانند واکنش را از مسیر خاصی پیش برده و محصول مورد نظر را تولید کنند. (۲)

فلزات قلیایی ایزوتوپهای مختلفی دارند که در میان آنها لیتیم با ۲ ایزوتوپ پایدار کمترین تعداد و سزیم با ۱۲ ایزوتوپ پر تعدادترین هستند. قابل ذکر است در میان ۴ ایزوتوپ فرانسیم، هیچ گونه پایداری وجود ندارد.

هیدروکسید، کلرید و کربنات سدیم، از جمله ترکیبات شیمیایی مهم صنعتی هستند. هیدروکسید سدیم از الکترولیز آب شور اشباع شده در پیل با کاتد فولادی و آند تیتانیوم تولید می‌شود. کربنات سدیم با فرآیند سالوی تهیه می‌شود. در این فرآیند کلرید سدیم قابل حل در آب به بی‌کربنات سدیم نامحلول تبدیل شده و بعد از صاف کردن و حرارت دادن به کربنات سدیم تبدیل می‌شود.

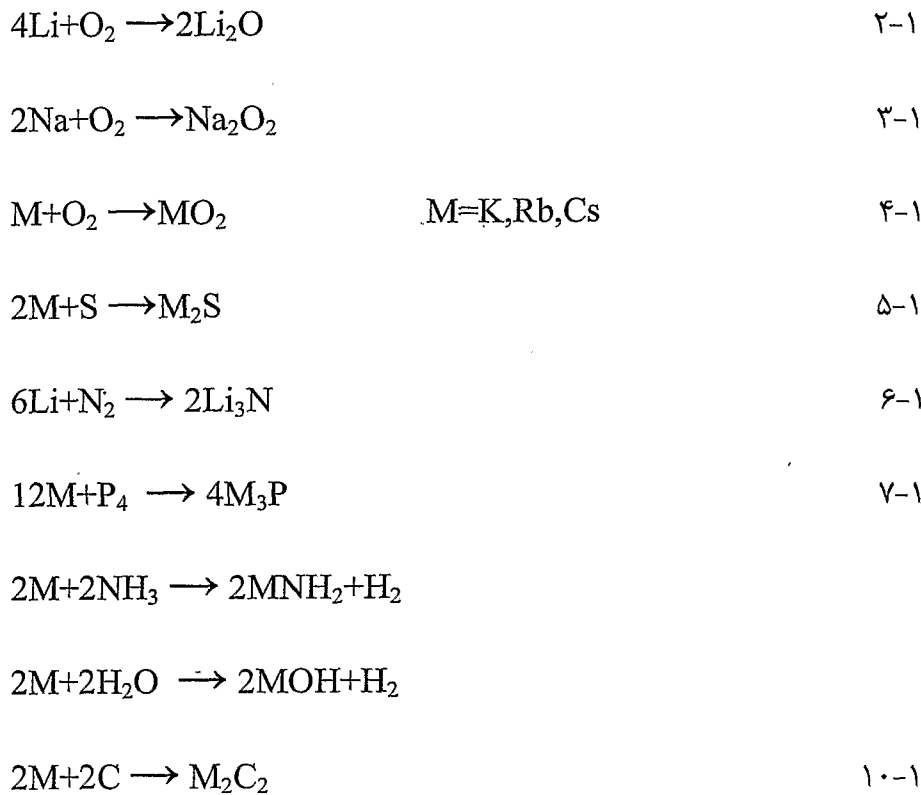
به هر حال محصول اصلی در این فرآیند کلرید کلسیم است و فرآیند رسوبگیری و حرارت و تهیه کربنات سدیم به کارخانه بستگی دارد. فرآیند سالوی رفته رفته جای خود را به تهیه کربنات سدیم از جداسازی و تلخیص کربنات سدیم موجود به معادن می‌دهد.

واکنشهای فلزات قلیایی در زیر آورده شده اند:



۱-۱



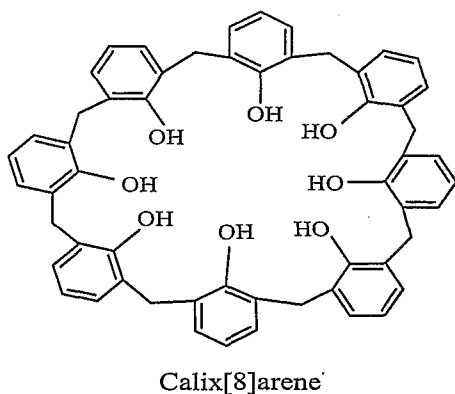
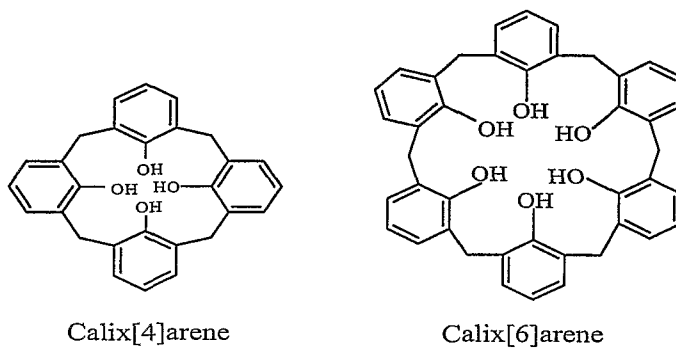


مطالعات گسترده ای در مورد خواص (۴ و ۳) و کاربردهای فلزات قلیایی انجام شده است. کاتیونهای قلیایی بعنوان دوپانت در بستر کاتالیزورها وارد شده و آنها را فعال می کنند. (۵ و ۶) این کاتیونها بعنوان کاهنده در واکنشهای شیمیایی شرکت کرده و حتی می توانند واکنش را از مسیر خاصی پیش برده و محصول مورد نظر را تولید کنند. (۲)

این کاتیونها در ساختار الکترودهای یون گزین وارد شده و اجازه می دهند یونهای مختلف ( بویژه کاتیون موجود در ساختار الکتروده) بصورت گزینشی جابجا شده و از محلول واکنش جدا شود. (۷)

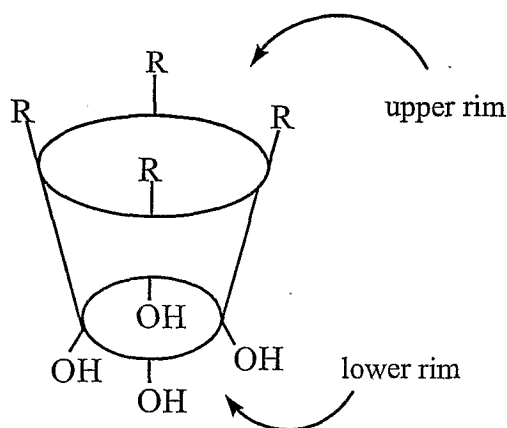
## ۱-۲-کالیکس آرن ها

انواع مختلفی از لیگاندهای ماکروسیکل شناخته شده اند که باکاتیون، آنیونها و گونه های خنثی بر هم کنش می کنند. این لیگاندها از منابع طبیعی و روش های آزمایشگاهی تهیه می شود. در بین گونه های سنتزی، کالیکس آرن ها (محصول تراکم فنولهای پارا استخلاف شده و فرمالدهید) و مشتقاتش در سال های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده اند و در کتب مختلف (۸ و ۹) و مقالات متنوع (۱۰ و ۱۱) بررسی شده اند.



شکل ۱. نمونه های کالیکس آرن ها

ساختار کالیکس آن ها دارای دو قسمت است که به حلقه بالایی<sup>۱</sup> و حلقه پایینی<sup>۲</sup> موسومند. در واقع گروه های هیدروکسیل در قسمت پایین و گروه های آلکیل در قسمت بالا قرار می گیرد. قرار دادن استخلاف روی حلقه بالایی و حلقه پایینی خواص شیمیایی و فیزیکی کالیکس آن ها را بهبود بخشیده و آنرا بسیار متنوع می کند. برای مثال کالیکس [۴] آن<sup>۳</sup> که دارای ۴ گروه ترسیو بوتیل روی حلقه بالایی هستند نسبت به هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای گزینش پذیری بالایی دارند. (۱۲)



شکل ۲. ساختار کالیکس آن ها

### ۱-۲-۱- سنتز کالیکس آن ها

آغاز سنتز کالیکس آن ها به سال ۱۸۷۲ میلادی بر می گردد. بایر<sup>۴</sup> (۸) دانشمند آلمانی، نتیجه مخلوط کردن الدهیدها و فنول ها در حضور اسید قوی را بررسی کرد و در نهایت نوعی رزین

1 - upper rim  
2 - lower rim

3 - calix [4] arene  
4 - Baeyer

