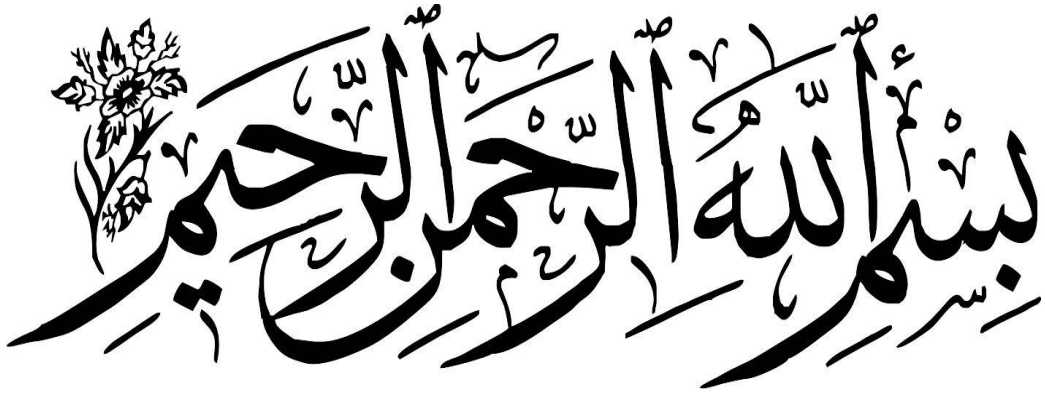

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه سیستان و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان:

مطالعه‌ی ترمودینامیکی واکنش‌های تشکیل کمپلکس بین کاتیون هیدروکسیل آمونیوم و دی آزا-۱۸-کرون- ۶ درمخلوط‌های دو جزئی حلال‌ها به روش هدایت‌سنجی

استاد راهنما:

دکتر خلیل اله طاهری

استاد مشاور:

دکتر رضا حیدری

تحقیق و نگارش:

زهرا دانایی فر

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

خرداد ۱۳۹۳

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مطالعه‌ی ترمودینامیکی واکنش‌های تشکیل کمپلکس بین کاتیون هیدروکسیل آمونیوم و دی آزا-۱۸-کرون- ۶ در مخلوط‌های دو جزئی حلال‌ها به روش هدایت‌سنجی قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی تجزیه توسط دانشجو زهرا دانایی فر با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر خلیل اله طاهری تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

زهرا دانایی فر

این پایان نامه ۶ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ..... توسط هیئت داوران بررسی و درجه ..... به آن تعلق گرفت.

	نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر خلیل اله طاهری		
استاد راهنما:			
استاد مشاور:	دکتر رضا حیدری		
داور ۱:	دکتر مسعود کیخوائی		
داور ۲:	دکتر محمد انصاری فرد		
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر مهدی شهرکی		

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب زهرا دانایی فر تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: زهرا دانایی فر

امضاء

تقدیم به همه آنان که

معنی حقیقی معرفت را یافتند

و

بر پایه آن زیستن را معنی بخشیدن

پدر و **مادر** عزیز و مهربانم؛

برای قدردانی از تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خود گذشتگی و

قلبهای بزرگشان که فریادرس است؛

و محبت‌ها و حمایت های بی دریغشان.

سپاسگزاری

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمّد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

استاد بزرگوار جناب آقای دکتر خلیل اله طاهری که راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و با عنایت و راهنمایی‌های ارزنده‌شان مرا در انجام این پژوهش یاری نمودند.

از اساتید بزرگوار دکتر مسعود کیخوائی و دکتر محمد انصاری فرد که داوری این پایان‌نامه را عهده دار شدند و با نظرات ارزشمند خود یاری‌ام نمودند.

و در نهایت از تمامی دوستان و عزیزانی که در طی این مدت همراهم بوده و در به سرانجام رسیدن این پایان‌نامه یاری‌ام نمودند به خصوص خانم فاطمه ابراهیمی ، خانم افسانه جابری، خانم نرگس کامران، خانم بهاره روانان، آقای کاووس سیفی، آقای مهدی آقایی، آقای مرتضی میری، آقای یونس مرادی سپاسگزارم.

چکیده:

واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت‌حلقه‌ی دی آزا- ۱۸-کرون- ۶ با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در سیستم‌های حلالی استونیتریل/ دی متیل فرمالدهید، متانول/ دی متیل فرمالدهید، متانول/ استونیتریل، متانول/ اتیل استات، استونیتریل/ اتیل استات، استونیتریل/ ۱- پنتانول و متانول/ آب با استفاده از روش هدایت‌سنجی در دماهای مختلف، مورد مطالعه قرارگرفت. نتایج نشان می‌دهند که کمپلکس‌های تشکیل شده دارای استوکیومتری ۱:۱ [ML] می‌باشند.

مقادیر ثابت‌های پایداری کمپلکس‌ها که با استفاده از داده‌های هدایت‌سنجی تعیین شدند نشان می-دهند که سیستم حلالی نقش مهمی در پایداری کمپلکس‌های مذکور ایفا می نماید. در تمام مخلوط‌های دوجزئی حلال‌ها یک ارتباط غیرخطی برای تغییرات ثابت پایداری کمپلکس‌های مذکور بر حسب ترکیب حلال مشاهده شد. این نوع رفتار ناشی از برهم‌کنش‌های حلال – حلال و مخلوط‌های دوتایی حلال می-باشد. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی (ΔH_c° ، ΔS_c° و ΔG_c°)، برای واکنش‌های تشکیل کمپلکس‌ها، از وابستگی دمایی ثابت‌های پایداری بدست آمدند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که ترمودینامیک واکنش تشکیل کمپلکس مذکور تحت تاثیر ماهیت و ترکیب مخلوط حلال‌ها قرار می‌گیرد و تشکیل این کمپلکس‌ها در اکثر مخلوط‌های دوتایی حلال‌های مورد مطالعه از نظر آنتروپی و آنتالپی مساعد می‌باشند.

کلمات کلیدی: دی-آزا-۱۸-کرون- ۶، هیدروکسیل‌آمونیوم، هدایت‌سنجی، ترمودینامیک، مخلوط حلالها

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول:معرفی کرون اترها ۱
۱-۱- مقدمه ۲
۱-۲- تعریف کرون اترها ۴
۱-۲-۱- طبقه بندی ترکیبات کرون ۴
۱-۲-۱-۱- کرون تک حلقه ۴
۱-۲-۱-۲- کرون چند حلقه ۴
۱-۲-۲- نام گذاری کرون اترها ۵
۱-۳- کمپلکسهای کرون اترها ۶
۱-۳-۱- انواع کمپلکسهای کرون اترها ۶
۱-۳-۲- ساختمان کمپلکسهای کرون اتر در محلولها ۷
۱-۳-۳- ترمودینامیک تشکیل کمپلکس های کرون اتر ۸
۱-۳-۴- عوامل موثر بر تشکیل کمپلکس و گزینش پذیری کرون اترها ۹
۱-۴- کاربرد های کرون اترها ۱۰
۱-۵- هدایت سنجی ۱۱
۱-۵-۱- واحد های اندازه گیری هدایت ۱۱
۱-۵-۲- پیل هدایت سنج ۱۳
۱-۶- نگاهی به شیمی محلولهای نا آبی ۱۳
۱-۷- نمک هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۱۴
۱-۷-۱- کاربردهای هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۱۵
۱-۷-۲- ایمنی کار با هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۱۵
۱-۸- سابقه تحقیق در مورد کرون اترها ۱۶
۱-۹- معرفی پروژه ۱۷

فصل دوم: بخش تجربی ۱۸
۲-۱- مقدمه ۱۹
۲-۲- مواد مورد استفاده ۱۹
۲-۳- ابزار و لوازم ۲۱
۲-۴- روش انجام آزمایش ۲۱
۲-۵- محاسبه ی پارامترهای ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس ۲۳
۲-۶- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس ها با استفاده از یک نرم افزار کامپیوتری ۲۳

فصل سوم: بحث و بررسی نتایج ۲۵
۳-۱- مقدمه ۲۶
۳-۲- مطالعه‌ی واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت‌حلقه‌ی دی- آزا- ۱۸- کرون-۶ (DA18C6) با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در مخلوط‌های دوجزئی حلال‌های استونیتریل/ دی متیل فرمالدهید..... ۲۷
۳-۳- مطالعه‌ی واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت‌حلقه‌ی دی- آزا- ۱۸- کرون-۶ (DAH18C6) با کاتیون هیدروکسیل‌آمونیوم در مخلوط حلالی متانول/ دی‌متیل‌فرمامید..... ۳۱
۳-۴- مطالعه‌ی واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت‌حلقه‌ی دی آزا- ۱۸-کرون-۶ (*DA18C6*) با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم ($HONH_3^+$) در مخلوط دوجزئی حلال‌های متانول/ استونیتریل..... ۳۵
۳-۵- مطالعه ی واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت حلقه ی دی- آزا- ۱۸- کرون-۶ (DA18C6) با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در مخلوط های دوجزئی متانول/ اتیل استات، استونیتریل/ اتیل استات، استونیتریل/ ۱- پنتانول، متانول/ آب..... ۳۹
۳-۶- نتیجه گیری ۴۹

منابع ۵۲

پیوست ها ۵۸
پیوست (الف) - نمودارهای هدایت سنجی..... ۵۸
پیوست (ب) - برنامه کار با نرم افزار GENPLOT ۷۱

فهرست جدول ها

عنوان جدول **صفحه**

جدول ۲-۱- مشخصات نمک هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۲۰

جدول ۲-۲- مشخصات حلال های مورد استفاده ۲۰

جدول ۲-۳- مشخصات کرون اتر مورد استفاده ۲۱

جدول ۳-۱- مقادیر $log\ K_f$ برای تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم دوجزئی استونیتریل/ دی متیل فرمالدهید ۲۹

جدول۳-۲- مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم دوجزئی استونیتریل/ دی متیل فرمالدهید با در صدهای مولی مختلف ۳۱

جدول ۳-۳- مقادیر $LogK_f$ برای تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم‌های دوجزئی متانول/ دی‌متیل‌فرمامید ۳۳

جدول ۳-۴- مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم‌های دوجزئی متانول/ دی‌متیل‌فرمامید با درصدهای مولی مختلف ۳۵

جدول ۳-۵- مقادیر $log\ K_f$ برای تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم دوجزئی متانول/ استونیتریل ۳۷

جدول ۳-۶- مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم دوجزئی متانول/ استونیتریل با در صدهای مولی مختلف ۳۹

جدول۳-۷- مقادیر $LogK_f$ برای تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم های دوجزئی متانول/ اتیل استات، استونیتریل/ اتیل استات، استونیتریل/ ۱- پنتانول، متانول/ آب ۴۳

جدول ۳-۸- مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم های دو جزئی متانول/ اتیل استات، استونیتریل/ اتیل استات، استونیتریل/ ۱- پنتانول، متانول/ آب ۴۷

فهرست شکل ها

عنوان شکل **صفحه**

شکل ۱- ۱ – ساختار ترکیب تک حلقه ای (۱۸-کرون- ۶) ۴

شکل ۱- ۲- ساختار کریپتند ۵

شکل ۱- ۳- ساختار دو ترکیب کرون اتر ۵

شکل ۱- ۴- ساختار کمپلکس دی سیکلو هگزیل ۱۸-کرون-۶ با کاتیون پتاسیم ۷

شکل ۱- ۵- ساختار کمپلکس های ساندویچی $[ML_2]$ و $[ML_3]$ ۷

شکل ۱-۶- آ) ساختارنمک هیدروکسیل آمونیوم ب) پودر نمک هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۱۵

شکل ۲-۱- سل دوجداره مجهز به سیر کولاتور آب ۲۲

فهرست نمودارها

عنوان نمودار **صفحه**

نمودار ۳-۱- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی دو جزئی استونیتریل/ دی متیل فرمالدهید (درصد مولی استونیتریل= ۶۰) در دماهای مختلف ۲۸

نمودار ۳-۲- تغییرات $logK_f$ برحسب کسر مولی حلال متانول برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی استونیتریل/ دی متیل فرمالدهید در دماهای مختلف ۳۰

نمودار ۳-۳- نمودار وانتهف برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی استونیتریل / دی متیل فرمالدهید با درصدهای مولی مختلف ۳۰

نمودار ۳-۴- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی دو جزئی متانول/ دی‌متیل‌فرمامید (درصد مولی متانول = ۸۰) در دماهای مختلف ۳۲

نمودار ۳-۵- تغییرات $logK_f$ بر حسب کسر مولی حلال متانول برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی متانول/ دی‌متیل‌فرمامید در دماهای مختلف ۳۳

نمودار ۳-۶- نمودار وانتهوف برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی متانول/ دی‌متیل‌فرمامید با درصدهای مولی مختلف ۳۴

نمودار ۳-۷- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی دو جزئی متانول/ استونیتریل (درصد مولی متانول= ۶۰) در دماهای مختلف ۳۶

نمودار ۳-۸- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی دو جزئی ۳۶

متانول/ استونیتریل (درصد مولی متانول = ۴۰) در دماهای مختلف

نمودار ۳-۹- تغییرات $logK_f$ برحسب کسر مولی حلال متانول برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی متانول/ استونیتریل در دماهای مختلف ۳۸

نمودار ۳-۱۰- نمودار وانتهف برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی متانول/ استونیتریل با درصدهای مولی مختلف ۳۸

نمودار ۳-۱۱- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی دو جزئی متانول / اتیل استات، (درصد مولی متانول = ۸۰) در دماهای مختلف ۴۰

نمودار ۳-۱۲- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی استونیتریل/ اتیل استات(درصد مولی استونیتریل- ۶۰) در دماهای مختلف ۴۱

نمودار ۳-۱۳- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی دو جزئی استونیتریل/ ۱- پنتانول (درصد مولی استونیتریل = ۸۰) در دماهای مختلف ۴۱

نمودار ۳-۱۴- تغییرات $logK_f$ بر حسب کسر مولی حلال متانول برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی متانول/ اتیل استات در دماهای مختلف ۴۴

نمودار ۳-۱۵- تغییرات $logK_f$ بر حسب کسر مولی حلال استونیتریل برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی استونیتریل/ اتیل استات در دماهای مختلف ۴۴

نمودار ۳-۱۶- نمودار وانتهوف برای تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی متانول/ اتیل استات با درصدهای مولی مختلف ۴۵

نمودار ۳-۱۷- نمودار وانتهوف برای تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی استونیتریل/ اتیل استات با درصدهای مولی مختلف ۴۶

نمودار ۳-۱۸- نمودار وانتهوف برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در ۴۶

سیستم حلالی استونیتریل/ ۱- پنتانول با درصدهای مولی مختلف

نمودار ۳-۱۹- منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.HONH_3)^+$ در سیستم حلالی دوجزئی متانول/ آب (درصد مولی متانول =۴۰) در دماهای مختلف ۴۸

فصل اول

معرفی کرون اترها

۱-۱- مقدمه

کرون‌اترها یکی از خانواده‌های ترکیبات میزبان هستند و در زمینه‌ی شیمی سوپرامولکولی[1] که شامل برهم کنش‌های غیرکوالانسی است [۱]، به طور وسیع مورد مطالعه قرارگرفته‌اند. از زمان کشف اتفاقی پلی‌اترهای درشت‌حلقه ای توسط پدرسن[2] در سال ۱۹۶۷ [۲]، دانشمندان علاقه ی زیادی نسبت به این ترکیبات به عنوان عامل کمپلکس‌دهنده، برای یون‌های فلزی و هم‌چنین برخی آنیون‌ها و گونه‌های طبیعی از خودنشان دادند. کرون‌اترها مولکول‌های حلقوی ویژه در شناسایی مولکولی سوبسترا مناسب از طریق پیوند هیدروژنی، برهم-کنش‌های یونی و برهم‌کنش‌های آب‌گریز می‌باشند.

شیمی "میزبان- میهمان"[3] کرون‌اترها (که در آن کرون نقش میزبان را ایفا می‌کند) می‌تواند کلیدی برای شناخت حرکات عناصر حیاتی در بدن بوده و هم‌چنین می‌تواند بخشی از واکنش‌های بسیار پیچیده‌ی بیولوژیکی، مانند عملکرد آنزیم‌ها را انجام دهد که برای توسعه داروسازی جدید قابل استفاده اند [۳].

کرون‌اترها به دلیل توانایی آن‌ها برای شناسایی گزینش‌پذیر کاتیون‌های با اندازه‌های متفاوت، در بسیاری از زمینه‌ها کاربرد پیدا کرده‌اند. در شیمی تجزیه کرون‌اترها به خاطر خصلت یون‌گزینی خود در فرایندهای جداسازی و انتقال برای بازیابی یا حذف کاتیون‌ها از محلول‌های خیلی رقیق [۶-۴]، طراحی الکترودهای یون-گزین [۷] و هم‌چنین به عنوان فاز ساکن در روش‌های کروماتوگرافی [۸-۵] مورد استفاده قرارگرفته‌اند. کرون‌اترها به دلیل توانایی خود در حل نمودن نمک‌ها در حلال‌های آلی، با کاهش دادن برهم‌کنش کاتیون/ آنیون از طریق سولواسیون کاتیون‌ها در بسیاری از سنتزهای آلی، به عنوان کاتالیزور انتقال فاز [۹]، مدل تقلیدکننده‌ی آنزیم‌ها و هم‌چنین به عنوان عامل تشخیصی یا درمانی در پزشکی مورد استفاده قرار گرفته [۱۰].

کرون‌اترها با توجه به گستره ی وسیع کاربردهای خود، به منظور ارتقای توانایی تشکیل کمپلکس برای کاتیون‌های با اندازه‌های مختلف اصلاح شده‌اند. برخی از این اصلاحات عبارتند از: جایگزینی گروه‌های آلکیل، حلقه‌های آروماتیک، اتم‌های نیتروژن یا گوگرد به جای اکسیژن در حلقه‌ی ماکروسیکلی و سایر اصلاحات که کرون‌هایی با خواص کمپلکس دهندگی ویژه فراهم می‌کند. نتایج زیادی از ثابت‌های تعادل و پارامترهای ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس کرون‌اترها با کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی، یون‌های فلزات واسطه، یون

[1] Supramolecular chemistry
[2] Pedersen
[3] Host-guest

های لانتانید و مولکول‌های آلی کوچک گزارش شده است [۱۲و۱۱]. برهم‌کنش بین این لیگاندها و کاتیون‌های فلزی عموما غیر کوالانسی‌اند [۱۳و۱۴]. رفتار گزینش‌پذیر کرون‌اترها برای کاتیون‌های فلزی اغلب بر اساس تناسب اندازه توضیح داده شده‌اند. یعنی کمپلکس پایدارتر وقتی تشکیل می‌شود که اندازه‌ی کاتیون با اندازه‌ی حفره‌ی کرون مطابقت داشته باشد.

تکنیک‌های فیزیکوشیمیایی بسیار متنوعی مانند اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) [۱۵]، اسپکترومتری جرمی [۱۶]، الکتروفورز موئینه‌ای [۱۷]، رنگ سنجی[۱۸]، پلاروگرافی[۱۹]، اسپکترومتری [۲۰]، پتانسیومتری [۲۱] و فلورومتری [۲۲]، برای مطالعه‌ی تشکیل کمپلکس بین کرون‌اترها و کاتیون‌های فلزی در محلول استفاده شده‌اند. علاوه براین تکنیک‌ها، هدایت‌سنجی به عنوان یک روش ساده و ارزان برای مطالعه‌ی این کمپلکس‌ها پیشنهاد شده است. امتیاز هدایت‌سنجی این است که اندازه‌گیری‌ها می‌توانند با دقت بالا در سیستم‌های حلالی با غلظت بسیار پایین انجام شوند. این روش یکی از مورد اعتماد ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری ثابت تشکیل کمپلکس‌های کرون‌اترها می‌باشد [۲۳].

کمپلکس‌های کاتیون‌های غیر معدنی با لیگاندهای درشت‌حلقه در دهه‌های گذشته به طور مشتاقانه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. بر این مبنا گزینش‌پذیری تشکیل کمپلکس در محلول‌ها، نه تنها به نسبت قطر کاتیون و حفره‌ی کرون، که به توانایی حلال پوشی کاتیون و کمپلکس و لیگاند توسط حلال نیز وابسته است. با این وجود مطالعات انجام شده در مورد اثر حلال بر واکنش‌های تشکیل کمپلکس کاتیون- کرون‌اتر به ویژه در مخلوط حلال‌ها اندک هستند[۷۱].

حلال‌ها نه تنها به عنوان محیطی برای واکنش‌ها در فاز مایع عمل می‌کنند، بلکه (از طریق انواع حلال پوشی) در برهم‌کنش با واکنشگرهای حل شده فعالانه سهیم می‌باشند؛ به عبارت دیگر، حلال ساختار جسم حل‌شونده را تحت تاثیر قرار می‌دهد. حلال‌ها می‌توانند در تعادل تشکیل کمپلکس جانشین شوند و به طور اساسی درجه‌ی واکنش و مکانیسم آن را تحت تاثیر قرار دهند[۷۱].

۱-۲- تعریف کرون‌ها

طبق تعریف آیوپاک کرون‌ها واحدهای مولکولی از یک لیگاند تک‌حلقه‌ای هستند. این لیگاندها دارای سه یا تعداد بیشتری موضع پیوندی‌اند که به وسیله‌ی پیوندهای کوالانسی به هم متصل شده‌اند و می‌توانند با یک میهمان در موقعیت مرکزی (یا تقریبا در مرکز) پیوند برقرار کنند [۲۴].

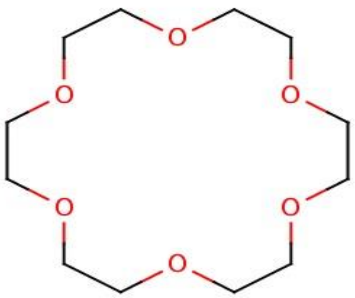
۱-۲-۱- طبقه بندی ترکیبات کرون

ترکیبات کرون به دو دسته ی کلی تک حلقه ای و چند حلقه ای تقسیم می شوند.

۱-۲- ۱-۱- کرون های تک حلقه ای

این ترکیبات برحسب نوع اتم الکترون دهنده به دو دسته تقسیم بندی می شوند.

الف- ترکیبات دارای یک نوع اتم دهنده شامل کرون اترها، آزاکرون ها و تیاکرون ها که در ساختمان حلقه ی آنها به ترتیب O، N ، S حضور دارند. شکل (۱-۱) نمونه ای از این ترکیبات را نشان میدهد[۲۵].

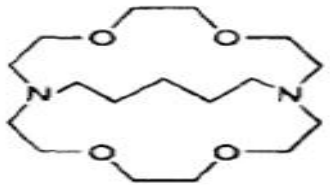


شکل ۱-۱- ساختار ترکیب تک حلقه ای (۱۸–کرون– ۶)

ب- ترکیبات دارای چند نوع اتم الکترون دهنده شامل آزاکرون اترها، تیاکرون اترها و آزاتیاکرون اترها که در ساختمان حلقه ی آنها به ترتیب اتمهای (N،O) ، (S،O) ، (S،N،O) حضور دارند[۲۵].

۱-۲-۱-۲- کرون های چند حلقه ای

ترکیباتی هستند که دارای چندین حلقه و اتم الکترون دهنده می باشند و براساس نوع اتم الکترون دهنده و تعداد حلقه ها تقسیم بندی و نام گذاری می شوند.کرون اترهای دوحلقه ای و یا سه حلقه ای که دارای چند نوع اتم الکترون دهنده می باشند، کریپتند[1] نامیده می شوند. نمونه ای از این ترکیبات در شکل (۱-۲) آورده شده است [۷۲].



شکل ۱-۲- ساختار کریپتند

۱-۲-۲- نام‌گذاری کرون‌اترها:

برای نام‌گذاری این ترکیبات ابتدا تعداد کل اتم‌های حلقه‌ی کربنی، سپس کلمه‌ی "کرون" و در نهایت تعداد اتم‌های اکسیژن ذکر می شود. نام‌های مخففی برای این ترکیبات پیشنهاد شده‌اند که در آن‌ها به جای ذکر عبارت کرون، تنها حرف C آورده می‌شود. چنانچه استخلافی روی حلقه‌ی اتری وجود داشته باشد، در ابتدای نام ترکیب باید آورده شود [۲۵]. شکل (۱-۳) دو نمونه از کرون‌اترها را نشان می‌دهد.

ب) آ)

شکل ۱-۳- ساختاردو ترکیب کرون‌اتر: آ) ۱۸-کرون- ۶ ب) دی‌سیکلوهگزیل-۱۸-کرون- ۶

[1] - Cryptand