





دانشکده علوم-گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

مطالعه ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت حلقوی

۱۰۰۱-دی آزا-۱۸-کرون-۶ (DA18C6) با کاتیون سریم (III)

در مخلوط حلال های دوجزئی به روش هدایت سنجی

استاد راهنما:

دکتر غلامحسین رونقی

استاد مشاور:

دکتر محمود چمساز

نگارنده:

فرشته وجهدین

زمستان ۹۲

تقدیرم به:

ساحت مقدس آفتاب عام توس

هم او که وجودش دایمی بود برای آمدن و بهمانه این برای ماندن...

تقدیرم به: پدر و مادر عزیزم

به پاس تقدیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای وجودشان

و به پاس قلب های بزرگشان.

## تقدیر و تشکر:

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 محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است.

بر حسب وظیفه و از سبب "لنعم من ا لـ خاوقین ام یسار الله عزو جـل"؛

از پدر و مادر عزیزم که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یآوری بی چشم داشت برای من بوده اند؛ کمال تشکر و قدر دانی رادارم.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم؛ اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛

از استاد با کمالات و فرهیخته ام؛ جناب آقای دکتر غلامحسین رونقی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق، فروتنی و مهربانی بسیار، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و وجودشان مایه دلگرمی من بود؛ ایشان که بر بنده منت نهادند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛

از استاد بزرگوارم، جناب آقای دکتر محمود چمساز ، که مشاوره این پایان نامه را متقبل شدند و از اساتید فرزانه و دلسوزم، جناب آقای دکتر سرافراز و سرکار خانم دکتر اشرف که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند و از کلیه کسانی که من را در انجام این پایان نامه یاری کردند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
(I).....	چکیده فارسی.....
(II).....	چکیده انگلیسی.....

### فصل اول: شیمی ترکیبات درشت مولکول

۲.....	۱-۱ مقدمه.....
۲.....	۲-۱ تاریخچه شیمی سوپرا مولکولی.....
۳.....	۳-۱ مفاهیم مهم در شیمی سوپرامولکولی.....
۳.....	۱-۳-۱ شیمی میهمان- میزبان.....
۳.....	۲-۳-۱ خود آرایی مولکولی.....
۴.....	۳-۳-۱ تشخیص مولکولی و تشکیل کمپلکس.....
۴.....	۴-۳-۱ مهندسی قفل مولکولی.....
۵.....	۴-۱ ترکیبات درشت مولکول.....
۶.....	۱-۴-۱ سایکلودکسترتین ها.....
۶.....	۲-۴-۱ پودنها.....
۶.....	۳-۴-۱ کریپتنداها.....
۷.....	۴-۴-۱ کرون ها.....
۹.....	۱-۴-۴-۱ کاربرد کرون ها.....
۱۰.....	۵-۱ برهمکنش های سوپرا مولکولی.....
۱۰.....	۱-۵-۱ برهمکنش یون - یون.....
۱۰.....	۲-۵-۱ برهمکنش یون - دوقطبی.....

- ۱-۶ آزا کرون ها..... ۱۱
- ۱-۶-۱ معرفی آزا کرون ها..... ۱۱
- ۱-۶-۲ مروری بر واکنش های تشکیل کمپلکس لیگاند ۱۰،۱-دی آزا-۱۸- کرون -۶..... ۱۱
- ۱-۶-۳ کاربرد آزا کرون ها..... ۱۴
- ۱-۷ معرفی پروژه..... ۱۴

## فصل دوم: مطالعه واکنش های تشکیل کمپلکس بین کرون اترها با کاتیون های فلزی

- ۲-۱ مقدمه..... ۱۶
- ۲-۲ انواع کمپلکس های کرون اترها..... ۱۷
- ۲-۳ تکنیک های مورد استفاده برای مطالعه کمپلکس های کرون اترها..... ۱۹
- ۲-۴ مطالعه کمپلکس های بین کرون اترها با کاتیون های فلزی با روش هدایت سنجی..... ۱۹
- ۲-۴ مطالعه ترمودینامیکی واکنش های تشکیل کمپلکس بین کرون اترها با کاتیون های فلزی..... ۲۰
- ۲-۵ اهمیت بررسی فرآیند واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DA18C6 با کاتیون  $Ce^{3+}$ ..... ۲۱

## فصل سوم: بخش تجربی

- ۳-۱ مقدمه..... ۲۴
- ۳-۲ مواد مورد استفاده..... ۲۴
- ۳-۳ دستگاه ها و لوازم مورد استفاده..... ۲۶
- ۳-۴ روش انجام آزمایش ها..... ۲۷

## فصل چهارم: مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DA18C6 با کاتیون $Ce^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی حلال های ناآبی

- ۴-۱ مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DA18C6 با کاتیون  $Ce^{3+}$  در مخلوط های دو جزئی استونیتریل - متانول (AN-MeOH)..... ۲۹

۲-۴ مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DA18C6 با کاتیون $Ce^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی اتانول - دی متیل فرمامید (EtOH-DMF).....	۴۲
۳-۴ بررسی فرایند واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DA18C6 با کاتیون $Ce^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی استونیتریل - اتیل استات (AN-EtOAc).....	۵۲
۴-۴ بررسی فرایند واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DA18C6 با کاتیون $Ce^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی استونیتریل - متیل استات (AN-MeOAc).....	۵۶
۵-۴ بحث و نتیجه گیری.....	۶۲
۶-۴ پیشنهادات.....	۶۵
بخش ضمیمه.....	۶۶
منابع.....	۹۳

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۸	جدول (۱-۲) انواع کمپلکس های کرون اترها.....
۲۴	جدول (۲-۳) مواد مورد استفاده.....
۲۵	جدول (۳-۳) مشخصات حلال های مورد استفاده.....
۲۵	جدول (۴-۳) مشخصات لیگاند مورد استفاده.....
۲۵	جدول (۵-۳) مشخصات نمک مورد استفاده.....
۳۹	جدول (۷-۴) مقادیر $\text{Log } K_f$ برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی استونیتریل-متانول با در صد مولی مختلف و در دماهای متفاوت.....
۳۹	جدول (۸-۴) مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی استونیتریل - متانول با درصد مولی متفاوت.....
۵۳	جدول (۱۵-۴) مقادیر $\text{Log } K_f$ برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی اتانول-دی متیل فرمامید با در صد مولی مختلف و در دماهای متفاوت.....
۴۹	جدول (۱۶-۴) مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی دی متیل فرمامید - اتانول با درصد مولی متفاوت.....
۶۱	جدول (۲۵-۴) مقدار $\text{Log } K_f$ برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در مخلوط دو جزئی استونیتریل - متیل استات ( $\text{mol \%AN} = ۸۰$ ).....
۶۱	جدول (۲۶-۴) مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی استونیتریل - متیل استات ( $\text{mol \%AN} = ۸۰$ ).....
۷۳	جدول (۱-۴) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در متانول خالص.....
۷۴	جدول (۲-۴) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در استونیتریل خالص.....
۷۵	جدول (۳-۴) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس $(\text{DA18C6.Ce})^{3+}$ در مخلوط های دو جزئی استونیتریل- متانول ( $\text{mol \%AN} = ۲۰$ ).....



- جدول (۴-۴) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل- متانول (mol %AN= ۴۰)..... ۷۶
- جدول (۴-۵) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل- متانول (mol %AN= ۶۰)..... ۷۷
- جدول (۴-۶) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل- متانول (mol %AN= ۸۰)..... ۷۸
- جدول (۴-۹) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در اتانول خالص..... ۷۹
- جدول (۴-۱۰) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در دی متیل فرمامید خالص..... ۸۰
- جدول (۴-۱۱) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی دی متیل فرمامید-اتانول (mol %DMF= ۲۰)..... ۸۱
- جدول (۴-۱۲) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی دی متیل فرمامید-اتانول (mol %DMF= ۴۰)..... ۸۲
- جدول (۴-۱۳) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی دی متیل فرمامید-اتانول (mol %DMF= ۶۰)..... ۸۳
- جدول (۴-۱۴) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی دی متیل فرمامید-اتانول (mol %DMF= ۸۰)..... ۸۴
- جدول (۴-۱۷) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-اتیل استات (mol %AN= ۲۰)..... ۸۵
- جدول (۴-۱۸) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-اتیل استات (mol %AN= ۴۰)..... ۸۶
- جدول (۴-۱۹) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-اتیل استات (mol %AN= ۶۰)..... ۸۷
- جدول (۴-۲۰) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-اتیل استات (mol %AN= ۸۰)..... ۸۸

جدول (۴- ۲۱) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-متیل استات (AN% = ۲۰)..... ۸۹

جدول (۴- ۲۲) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-متیل استات (AN% = ۴۰)..... ۹۰

جدول (۴- ۲۳) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-متیل استات (AN% = ۶۰)..... ۹۱

جدول (۴- ۲۴) بخش ضمیمه) داده های هدایت سنجی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط های دوجزئی استونیتریل-متیل استات (AN% = ۸۰)..... ۹۲

## فهرست اشکال و نمودارها

صفحه	عنوان
۱۶	شکل ۱-۱ مثالی از خودآرایی مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی.....
۱۷	شکل ۲-۱ انواع قفل های مولکولی.....
۱۹	شکل ۳-۱ برخی از ترکیبات درشت مولکول.....
۲۰	شکل ۴-۱ نخستین اکسا کرون های سنتز شده.....
۲۰	شکل ۵-۱ واکنشی که منجر به سنتز تصادفی نخستین کرون اتر شد.....
۳۳	شکل ۶-۱ ساختار کامپیوتری کمپلکس لیگاند DA18C6 با استونیتریل.....
۳۳	نمودار ۱-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.Ce)^{3+}$ در حلال متانول خالص در دماهای متفاوت.....
۳۴	نمودار ۲-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.Ce)^{3+}$ در حلال استونیتریل خالص در دماهای متفاوت.....
۳۴	نمودار ۳-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.Ce)^{3+}$ در مخلوط حلال های دوجزئی استونیتریل - متانول (AN= ۲۰ % mol) در دماهای متفاوت.....
۳۵	نمودار ۴-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.Ce)^{3+}$ در مخلوط حلال های دوجزئی استونیتریل - متانول (AN= ۴۰ % mol) در دماهای متفاوت.....
۳۵	نمودار ۵-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.Ce)^{3+}$ در مخلوط حلال های دوجزئی استونیتریل - متانول (AN= ۶۰ % mol) در دماهای متفاوت.....
۳۶	نمودار ۶-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس $(DA18C6.Ce)^{3+}$ در مخلوط حلال های دوجزئی استونیتریل - متانول (AN= ۸۰ % mol) در دماهای متفاوت.....

- نمودار ۴-۷ فیت شده داده های تئوری و تجربی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال متانول خالص ..... ۳۶
- نمودار ۴-۸ فیت شده داده های تئوری و تجربی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال استونیتریل خالص ..... ۳۷
- نمودار ۴-۹ فیت شده داده های تئوری و تجربی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دوجزئی استونیتریل- متانول ..... ۳۷
- نمودار ۴-۱۰ تغییرات  $\text{Log } K_f$  بر حسب کسر مولی استونیتریل برای کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دو جزئی استونیتریل - متانول در دماهای متفاوت ..... ۳۸
- نمودار ۴-۱۱ نمودارهای وانتهوف برای تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دو جزئی استونیتریل - متانول در دماهای متفاوت ( $\text{mol \%AN} = 0,60,80,100$ ) ..... ۴۰
- نمودار ۴-۱۲ نمودارهای وانتهوف برای تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دو جزئی استونیتریل - متانول در دماهای متفاوت ( $\text{mol \%AN} = 20,40$ ) ..... ۴۱
- نمودار ۴-۱۳ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال اتانول خالص در دماهای متفاوت ..... ۴۴
- نمودار ۴-۱۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال دی متیل فرمامید خالص در دماهای متفاوت ..... ۴۴
- نمودار ۴-۱۵ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی اتانول- دی متیل فرمامید ( $\text{mol \%DMF} = 20$ ) در دماهای متفاوت ..... ۴۵
- نمودار ۴-۱۶ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی اتانول- دی متیل فرمامید ( $\text{mol \%DMF} = 40$ ) در دماهای متفاوت ..... ۴۵
- نمودار ۴-۱۷ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی اتانول- دی متیل فرمامید ( $\text{mol \%DMF} = 60$ ) در دماهای متفاوت ..... ۴۶

نمودار ۴-۱۸ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی اتانول- دی متیل فرمامید (mol %DMF= ۸۰) در دماهای متفاوت..... ۴۶

نمودار ۴-۱۹ فیت شده داده های تئوری و تجربی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال اتانول خالص..... ۴۷

نمودار ۴-۲۰ فیت شده داده های تئوری و تجربی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال دی متیل فرمامید خالص..... ۴۷

نمودار ۴-۲۱ فیت شده داده های تئوری و تجربی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال اتانول خالص..... ۴۸

نمودار ۴-۲۲ تغییرات  $\text{Log } K_f$  بر حسب کسر مولی دی متیل فرمامید برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دو جزئی دی متیل فرمامید - اتانول در دماهای متفاوت..... ۴۸

نمودار ۴-۲۳ نمودارهای وانتهوف برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دو جزئی دی متیل فرمامید- اتانول در دماهای متفاوت (mol %DMF= ۰،۲۰،۱۰۰)..... ۵۰

نمودار ۴-۲۴ نمودارهای وانتهوف برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دو جزئی دی متیل فرمامید - اتانول در دماهای متفاوت (mol %DMF= ۴۰،۶۰،۸۰)..... ۵۱

نمودار ۴-۲۵ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل- اتیل استات (mol %AN= ۲۰) در دماهای متفاوت..... ۵۴

نمودار ۴-۲۶ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل- اتیل استات (mol %AN= ۴۰) در دماهای متفاوت..... ۵۴

نمودار ۴-۲۷ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل- اتیل استات (mol %AN= ۶۰) در دماهای متفاوت..... ۵۵

نمودار ۴-۲۸ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل- اتیل استات (mol %AN= ۸۰) در دماهای متفاوت..... ۵۵

نمودار ۲۹-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل-متیل استات (mol %AN= ۲۰) در دماهای متفاوت..... ۵۸

نمودار ۳۰-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل- متیل استات (mol %AN= ۴۰) در دماهای متفاوت..... ۵۹

نمودار ۳۱-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل- متیل استات (mol %AN= ۶۰) در دماهای متفاوت..... ۵۹

نمودار ۳۲-۴ منحنی های هدایت مولاری در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دوجزئی استونیتریل- متیل استات ( mol %AN= ۸۰ ) در دماهای متفاوت..... ۶۰

نمودار ۳۳-۴ فیت شده داده های تئوری و تجربی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دوجزئی استونیتریل- متیل استات..... ۶۰

نمودار ۳۴-۴ نمودار وانتروف برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط حلال های دو جزئی استونیتریل - متیل استات در دماهای متفاوت (mol %AN= ۸۰)..... ۶۱

## چکیده

فرایند تشکیل کمپلکس بین کاتیون  $Ce^{3+}$  با لیگاند درشت حلقوی ۱۰،۱-دی آزا-۱۸-کرون-۶ (DA18C6) در حلال های غیر آبی متانول (MeOH)، استونیتریل (AN)، اتانول (EtOH) و دی متیل فرمامید (DMF) و مخلوط دو جزئی حلال های استونیتریل- متانول (AN-MeOH)، استونیتریل- اتیل استات (AN-EtOAc)، استونیتریل - متیل استات (AN-MeOAc) و اتانول- دی متیل فرمامید (EtOH-DMF) در دماهای مختلف با استفاده از روش هدایت سنجی مورد مطالعه قرار گرفت. داده های هدایت سنجی نشان می دهند که در همه حلال های خالص مورد بررسی و در اکثر مخلوط حلال های دو جزئی استوکیومتری کمپلکس از نوع ۱:۱ (M:L) می باشد. ثابت پایداری کمپلکس ۱:۱ (M:L) تشکیل شده بین کاتیون  $Ce^{3+}$  و لیگاند درشت حلقوی (DA18C6) با استفاده از داده های هدایت سنجی و نرم افزار GENPLOT به دست آمدند. ثابت پایداری کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در حلال های خالص در دمای  $25^{\circ}C$  به ترتیب ذیل کاهش می یابد:  $MeOH > EtOH > DMF > AN$  و در مخلوط دو جزئی حلال ها در دمای مذکور به صورت ذیل می باشد:  $AN - MeOAc > AN - MeOH > EtOH - DMF$ . تغییرات  $\log K_f$  برحسب ترکیب درصد حلال برای کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$  در مخلوط دو جزئی حلال ها، یک رفتار غیر خطی را نشان می دهد. در بعضی از سیستم های حلال های دو جزئی به نظر می رسد که بین کاتیون  $Ce^{3+}$  و لیگاند DA18C6 کمپلکس هایی با استوکیومتری  $[M_2L]$ ،  $[M_2L_2]$  و  $[M_2L_3]$  تشکیل می شوند. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی  $(\Delta H_c^{\circ}, \Delta S_c^{\circ})$  برای فرایند تشکیل کمپلکس  $(DA18C6.Ce)^{3+}$ ، از وابستگی ثابت پایداری کمپلکس مذکور به دما با استفاده از نمودارهای وانت هوف به دست آمدند. نتایج به دست آمده نشان می دهند که در همه موارد، آنتروپی عامل پایدار کننده کمپلکس تشکیل شده می باشد؛ اما به لحاظ آنتالپی واکنش تشکیل کمپلکس با توجه به محیط واکنش گرمازا یا گرماگیر و یا آترمیک است. علاوه براین، نتایج به دست آمده در این پروژه نشان می دهند که ثابت پایداری کمپلکس، پارامترهای ترمودینامیکی و حتی مکانیسم فرایندهای تشکیل کمپلکس ممکن است با تغییر ماهیت و ترکیب سیستم حلال نیز دستخوش تغییر گردند.

**کلمات کلیدی:** کاتیون  $Ce^{3+}$ ، لیگاند ۱۰،۱-دی آزا-۱۸-کرون-۶ (DA18C6)، مخلوط دو جزئی حلال های نا آبی، هدایت سنجی.

## Abstract

The complexation reaction of the  $Ce^{3+}$  cation with the macrocyclic ligand, 1,10-diaza-18-crown-6 (DA18C6) was studied in acetonitrile(AN), methanol (MeOH), ethanol (EtOH), dimethylformamide (DMF) and acetonitril-methanol (AN-MeOH), acetonitrile-methylacetate (AN-MeOAc), acetonitrile-ethylacetate (AN-EtOAc) and ethanol-dimethylformamide (EtOH-DMF) binary solvent systems at different temperatures using the conductometric method. The conductance data show the stoichiometry of the complex in all pure solvents and in most binary solvent systems, is 1:1 [M:L]. The stability constant of the resulting 1:1 complex was obtained using a GENPLOT computer program. The stability constant of (DA18C6.Ce)<sup>3+</sup> complex in various pure solvents at 25°C decreases in order: *MeOH* > *EtOH* > *DMF* > *AN*, and in the case of the binary solvent solutions at this temperature it was found to be: *AN – MeOAc* > *AN – MeOH* > *EtOH – DMF*. A non-linear behavior was observed for changes of LogK<sub>f</sub> of (DA18C6.Ce)<sup>3+</sup> complex versus the composition of the binary mixed solvents. In some of the binary solvent systems, it seems that a 2:1 [M<sub>2</sub>L] and also 2:2 [M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] and 2:3 [M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>] complexes are formed in solutions. The values of the thermodynamic parameters ( $\Delta H_c^\circ, \Delta S_c^\circ$ ) for formation of (DA18C6.Ce)<sup>3+</sup> complex were obtained from temperature dependence of the stability constant using van't Hoff plots. The results show that in all cases, the (DA18C6.Ce)<sup>3+</sup> complex is entropy stabilized but from the enthalpy viewpoint, depending on the nature of the medium, the complexation process is endothermic or exothermic or athermic. In addition the results obtained in this study, show that the order of stability, the thermodynamics and even the mechanism of the complexation processes may change with the nature and composition of the solvent systems.

**Keywords:**  $Ce^{3+}$  cation, 1,10-diaza-18-crown-6 (DA18C6), Binary mixed non-aqueous solvents, Conductometry.



## فصل اول

# شیمی ترکیبات درشت مولکول

## ۱-۱ مقدمه

جان ماری لهن<sup>۱</sup> نخستین بار عبارت "شیمی سوپرا مولکولی" را به صورت زیر معرفی و توصیف کرد: شیمی سوپرا مولکولی، شیمی پیوندهای بین مولکولی است که ساختارها و عملکردهای مستقل شکل گرفته توسط دو و یا تعداد بیشتری از گونه های شیمیایی را در برمی گیرد [۱]. وگتل<sup>۲</sup> شیمی سوپرا مولکولی را این گونه تعریف می کند: برخلاف شیمی مولکولی، که اکثرا براساس پیوندهای کوالانسی بین اتم ها است؛ شیمی سوپرا مولکولی براساس برهمکنش های بین مولکولی است. به عنوان مثال، تجمع دو و یا تعداد بیشتری واحد سازنده که یکدیگر را به وسیله پیوندهای بین مولکولی نگه می دارند. هدف اصلی شیمی سوپرا مولکولی، طراحی ساختارهای سنتزی خاص (میزبان) به منظور تشخیص مولکول های هدف (میهمان) و تشکیل کمپلکس های سوپرا مولکولی از طریق برهمکنش های غیر کوالانسی است. امروزه کارآمدی این گرایش شیمی، زمینه را برای استفاده از آن در عرصه های گوناگون فراهم کرده است.

## ۱-۲ تاریخچه شیمی سوپرا مولکولی

نخستین بار وجود نیروهای بین مولکولی توسط وان دروالس<sup>۳</sup> در سال ۱۸۷۳ گزارش شد؛ اما برنده جایزه نوبل فیشر<sup>۴</sup> بود که ریشه های فلسفی شیمی سوپرا مولکولی را گسترش داد [۲]. در سال ۱۸۹۴ امیل فیشر پیشنهاد داد که برهمکنش های آنزیم - سابستریت به شکل "قفل و کلید" هستند که از اصول اساسی تشخیص مولکولی و شیمی میهمان-میزبان است [۱]. در سال ۱۹۲۰، پیوندهای هیدروژنی توسط لاتیمر<sup>۵</sup> توصیف شدند که این امر درک عمیق پیوندهای غیر کوالانسی در اوایل قرن بیستم را به تدریج فراهم کرد [۳]. استفاده از مفاهیمی مانند پیوند هیدروژنی به درک بهتر ساختار پروتئین ها و فرایندهای زیستی دیگر کمک کرد. سرانجام، شیمیدانان توانستند این مفاهیم را در سیستم های سنتزی اعمال کنند. در سال ۱۹۶۷، کشف کرون اثرها نقطه آغازی بر توسعه شیمی سوپرا مولکولی بود. کرام<sup>۶</sup> در سال ۱۹۷۳، میزبان های اسفرد را تولید کرد تا اهمیت پیش سازماندهی (وقتی میزبان پیش سازماندهی شده

<sup>۱</sup>. J.M. Lehen

<sup>۲</sup>. Vogtle

<sup>۳</sup>. Van der waals

<sup>۴</sup>. Fischer

<sup>۵</sup>. Latimer

<sup>۶</sup>. Cram

است که برای اتصال به میزبان نیاز به تغییرات ساختاری مهمی در آن نباشد) را آزمایش کند [۱]. او موفق شد که سیستم های میهمانی را که قادر به تشخیص انانتیومری ترکیبات میزبان کایرال هستند را نیز طراحی کند [۴]. براساس کار پدرس<sup>۱</sup>، جان- ماری لهن کریپتاندها را طراحی کرد که همانندهای سه بعدی از کرون اترها هستند. سپس لاریت اترها که کرون اترهایی با بازوهای جانبی هستند و میزبان های پودند که می توانند با انواع مختلف کاتیون های فلزات قلیایی و فلزات واسطه ترکیبات کریستالی پایداری تشکیل دهند نیز گسترش یافتند. در سال ۱۹۸۷ جایزه نوبل شیمی، به پاس پیشرفت های مهم ایجاد شده در شیمی میهمان- میزبان و شیمی سوپرا مولکولی به سه شیمیدان؛ پدرس، کرام و لهن اهدا شد [۱].

### ۱-۳ معرفی مفاهیم مهم شیمی سوپرا مولکولی

از مفاهیم مهم در شیمی سوپرا مولکولی می توان به مفاهیمی از قبیل شیمی میزبان- میهمان، خودآرایی مولکولی، تشخیص مولکولی و مهندسی قفل مولکولی اشاره کرد که مفاهیم مذکور به طور مختصر معرفی شده اند [۱،۵].

#### ۱-۳-۱ شیمی میهمان-میزبان

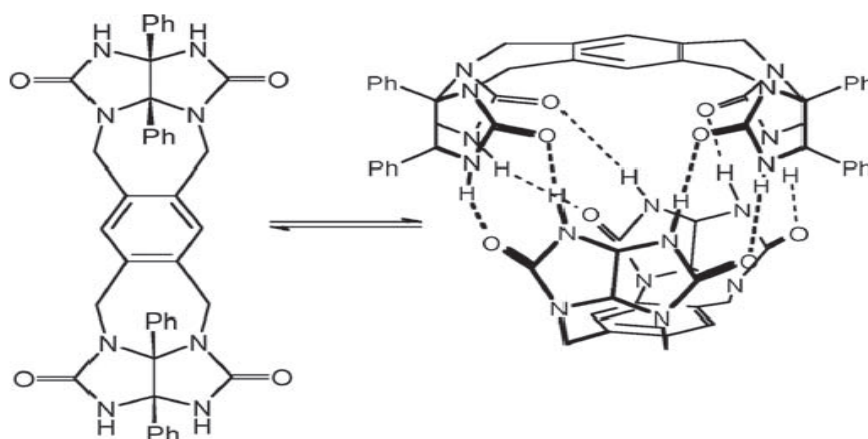
در شیمی سوپرا مولکولی، معمولا یک مولکول به عنوان میزبان به مولکول دیگر به عنوان میهمان متصل می شود و کمپلکس میهمان- میزبان را تشکیل می دهد. میزبان معمولا یک مولکول بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی سنتز شده دارای حفره مرکزی با اندازه ای مشخص (مانند قفل) می باشد. میهمان می تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا یک مولکول خنثی باشد (مانند کلید). به عبارت بهتر، میزبان را یک مولکول دارای اتم های دهنده پیوند هیدروژنی و یا اتم های با خاصیت بازی لوئیس می توان در نظر گرفت و میهمان را به عنوان یک کاتیون فلزی با خاصیت اسیدی لوئیس یا پذیرنده پیوند هیدروژنی دانست.

#### ۱-۳-۲ خود آرای مولکولی

خود آرای مولکولی یک فرایند خود بخودی است که در آن گونه ها با یکدیگر مجتمع می شوند و سیستم های منظمی ایجاد می کنند. به عبارت بهتر، خودآرایی مولکولی فرایندی است که در آن مولکول

<sup>1</sup> . Pedersen

ها بدون اعمال شرایط خاص و مدیریت بیرونی (به غیر از یک محیط مناسب) از طریق برهمکنش های غیر کوالانسی به یکدیگر متصل می شوند. این فرایند باعث ایجاد مولکول های بزرگتر مانند تشکیل میسل، غشا و یا بلورهای مایع می شود. در شکل (۱-۱) نمونه ایی از اتصال مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی نشان داده شده است. معمولاً فرایند خودآرایی مولکولی برگشت پذیر است و با تغییر شرایط مانند pH، قطبیت حلال و ... انجام می شود.



شکل ۱-۱ مثالی از خودآرایی مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی [۱].

### ۳-۳-۱ تشخیص مولکولی و تشکیل کمپلکس

تشخیص مولکولی، بر مبنی تشکیل پیوند خاص یک مولکول میهمان به مولکول میزبان مکمل به منظور تشکیل کمپلکس میهمان - میزبان است. اغلب تعریف گونه هایی که "میهمان" و یا "میزبان" هستند اختیاری است و مولکول ها قادر هستند یکدیگر را با توجه به برهمکنش های غیرکوالانسی شناسایی کنند. تشخیص مولکولی برهمکنش خاص بین دو مولکول است که از نظر هندسی و ویژگی های الکترونی مکمل هم هستند (مانند دو قطعه پازل که کنار یکدیگر قرار می گیرند). کاربرد کلیدی این زمینه در حسگرهای مولکولی است.

### ۴-۳-۱ مهندسی قفل مولکولی

قفل شدن مولکولی فرایندی است که در آن دو یا چند مولکول از طریق برهمکنش غیرشیمیایی به یکدیگر متصل شده و قفل می شوند. در این فرایند درشت مولکول هایی از قبیل کاتنان ها<sup>۱</sup>، رتاکسان ها<sup>۱</sup> و

<sup>1</sup>. Catenane