

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه بیرجند

دانشگاه علوم

پایان نامه ی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

تعیین ثابت تشکیل کمپلکس های یون های فلزی مس(II)، روی(II)، نیکل(II)، کبالت(II)،  
سرب(II) و آهن(III) با تریپتوفان در حلال آب-دی اکسان، ارزش یابی پارامتر های ترمودینامیکی و  
مطالعه ی صورت بندی های تریپتوفان

استاد راهنما:

دکتر ابراهیم قیامتی

استاد مشاور:

دکتر حیدر رئیسی

نگارش :

محمد علی ارباب خالص

اردیبهشت ۱۳۸۹

کلیه ی مزایا اعم از چاپ و تکثیر، نسخه پردازی، ترجمه، اقتباس و... از

پایان نامه ی کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد.

نقل مطلب با ذکر منبع بلامانع است.

سپاس از پدر و مادری که به سپاس دل نبسته اند

و جاذبه ی عشق و الفتشان

در بی چشمداشتی است.

تقدیم به والدینی که سادگی را هم ساده کردند

مادری که مرا با مهر و مهر آشنا کرد

و پدری که مرا با پشتکار و پایداری پیوند داد.

## تقدیم به همسر عزیزم

رنگ مکمل زندگیم که صبورانه همه ی کاستی ها را تحمل می کند.

به او که بویژه در تحمل سختی ها

همواره انیس و مونس بوده و هست.

به او که والاترین شوق امیدم در زندگی می باشد.

سپاسگزارم از استاد عزیزم

جناب آقای احمد قیطانی

که اندیشیدن را به من آموخت

نه اندیشه ها را!

المنت لله که در میکند باز است

زان رو که مرا بر در او روی نیاز است

بر دوختهام دیده چو باز از همه عالم

تا دیده من بر رخ زیبای تو باز است

اکنون که این مختصر به خواست ایزد منان پایان نامه ی تحصیلی اینجانب که در دوره ی کارشناسی ارشد شیمی به اتمام رسیده است به خود واجب میدانم که از تمامی بزرگوارانی که اینجانب را در انجام این پروژه یاری نموده اند، سپاسگزاری نمایم.

در این میان بیش از بیش مدیون اساتید ارجمند و بزرگوام آقای دکتر قیامتی و آقای دکتر رئیسی که در انجام تمامی مراحل پروژه حاضر، مرا از الطاف و راهنمایی های بی دریغشان بهره مند نمودند و به من فرصت رشد در تمام جوانب زندگی ام را دادند، کمال تشکر را دارم.

از اساتید ارجمندم: خانم دکتر صادقی، آقایان دکتر حسینی، دکتر ناصری، دکتر حقیقی و دکتر رضایی از دانشگاه بیرجند و آقای دکتر غریب از دانشگاه بهشتی تهران که افتخار بهره مندی از محضرشان را داشته ام، تشکر می نمایم.

همچنین از آقایان مسلم جهانی و مهدی یوسفیان و خانم ریاسی که در تمامی مراحل پایان نامه، یار و یاور من بودند، عموی عزیزم غلامعباس ارباب خالص که راهنما و مشوق من در ادامه ی تحصیل بودند و هستند، خواهران عزیزم مریم و سارا، برادرانم حاج آقای عابدینی و آقای طاهری، همچنین دوستانم آقایان امینی، دوام دار، نیکودل، دولت آبادی و خانمها غفوری، اژدری، اکبرزاده، بنایی، علیپور و نعیمی که من را یاری رساندند، کمال تشکر را دارم.

در پایان کاش مرا زبان آن بود برای سپاس از تمامی رسولان طریقت علم از سال های پر عصمت کودکی تا به امروز، آنانکه به اعجاز عشق جاودانه، نامشان بر جریده ی عالم به یادگار خواهد ماند.

فصل اول: ثابت پایداری کمپلکس ها و عوامل موثر بر پایداری آن ها

۱-۱-۱	کمپلکس های کوئوردیناسیونی	۱
۱-۱-۱-۱	ت	۱-۱-۱
۳	اریخچه	۳
۲-۱-۱	اختار و ترکیبات کمپلکسی	۲-۱-۱
۴	اختار و ترکیبات کمپلکسی	۴
۳-۱-۱	ط	۳-۱-۱
۵	بقه بندی کمپلکس های فلزی	۵
۴-۱-۱	ا	۴-۱-۱
۶	نواع اعداد کوئوردیناسیون و ساختار های معمول آن ها	۶
۵-۱-۱	ع	۵-۱-۱
۷	دد کوئوردیناسیون شش	۷
۲-۱	ثابت پایداری	۸
۱-۲-۱	کارهای گذشته	۹
۲-۲-۱	کارهای اخیر	۱۰
۳-۲-۱	تعریف ثابت تعادل	۱۱
۳-۱	روش های تجربی برای اندازه گیری ثابت تعادل کمپلکس	۱۲
۱-۳-۱	پلاروگرافی	۱۳
۲-۳-۱	روش هدایت سنجی	۱۵



- ۳-۳-۱ پتانسیومتری ..... ۱۶
- ۴-۱ عوامل ..... ۱۸
- مؤثر بر تشکیل و پایداری کمپلکس ..... ۱۸
- ۱-۴-۱ اثر یون فلزی ..... ۱۸
- ۲-۴-۱ اثر شعاع یونی ..... ۱۹
- ۳-۴-۱ پتانسیل یونیزاسیون و الکترونگاتیویته ..... ۱۹
- ۴-۴-۱ اثر لیگاند ..... ۲۰
- ۵-۴-۱ قدرت یونی ..... ۲۰
- ۶-۴-۱ اثر دما ..... ۲۲
- ۷-۴-۱ اثر کیلیت ..... ۲۴
- ۷-۴-۱ اثر حلال ..... ۲۵
- ۱-۷-۴-۱ طبقه بندی حلال ها ..... ۲۵
- ۲-۷-۴-۱ بر هم کنش های حلال - حل شونده ..... ۲۷
- ۵-۱ پتانسیومتری در محلول های غیر مایی ..... ۲۹
- ۱-۵-۱ اساس تکنیک های پتانسیومتری در محلول های غیر مایی ..... ۲۹
- ۲-۵-۱ واکنش های تشکیل کمپلکس در محلول های غیر مایی ..... ۳۰
- ۶-۱ مقیاس PH در مخلوط های حلال معمول ..... ۳۱

## فصل دوم: اسید های آمینه و ویژگی های آن ها

### ۱-۲ پروتئین ها

۱-۱-۲ ساختار های پیچیده تر پروتئینی ..... ۳۴

۲-۱-۲ نقش های عملکردی پروتئین ها در انسان ..... ۳۵

۳-۱-۲ ترکیب اسید آمینه ای پروتئین ها ..... ۳۷

۲-۲ اسید آمینه های معمول ..... ۳۷

۳-۲ خواص شیمیایی اسید های آمینه ..... ۳۸

۱-۳-۲ تیتراسیون یک اسید مونو آمین مونو کربوکسیلیک : تعیین pH ایزوالکتریک ..... ۳۹

۲-۳-۲ رابطه ی کلی بین خصوصیات الکتریکی اسیدهای آمینه و پروتئین ها با pH ..... ۴۲

۳-۳-۲ اسید های آمینه و پروتئین ها بر اساس مقادیر PI جدا می شوند ..... ۴۳

### ۴-۲ تریپتوفان

۱-۴-۲ ضرورت تریپتوفان در طبیعت ..... ۴۵

۲-۴-۲ فلورسانس در تریپتوفان ..... ۴۶

## فصل سوم: بخش تجربی

### ۱-۳ مقدمه

۱-۱-۳ وسایل مورد نیاز ..... ۴۸

۲-۱-۳ مواد مورد استفاده ..... ۴۸

۳-۱-۳ استاندارد کردن اسید و باز ..... ۴۹

- ۴-۱-۳ تنظیم دستگاه pH متر ..... ۴۹
- ۵-۱-۳ روش محاسبه ی ثابت های تشکیل اسید های آمینه ..... ۵۰
- ۶-۱-۳ محاسبه توسط روش الگوریتم گرافیکی GRCBeta ..... ۵۴
- ۷-۱-۳ مبنای محاسبات ثابت پایداری کمپلکس فلزات با اسید آمینه ی تریپتوفان ..... ۵۵
- ۸-۱-۳ روش نسبت مولی ..... ۵۸
- ۲-۳ توضیحات قسمت اول ..... ۵۸
- ۳-۳ توضیحات قسمت دوم(حلال غیر مایی) ..... ۶۰
- ۴-۳ توضیحات قسمت سوم(حلال غیر مایی) ..... ۷۷
- ۵-۳ روش محاسبات ..... ۹۱
- ۱-۵-۳ روابط ترمودینامیکی ..... ۹۱
- ۲-۵-۳ تفاوت های سینتیک و ترمودینامیک ..... ۹۳
- ۳-۵-۳ رابطه ی بین تغییرات آنتالپی و انرژی درونی ..... ۹۳
- ۴-۵-۳ سرعت واکنش و روابط سینتیکی ..... ۹۴

#### فصل چهارم: محاسبات کوانتومی و بررسی صورت بندی های مولکول تریپتوفان

- ۱-۴ مقدمه ..... ۹۶
- ۱-۱-۴ انواع روشهای محاسباتی ..... ۹۷
- ۲-۱-۴ پیوند هیدروژنی ..... ۹۷

- ۳-۱-۴ تئوری و مکانیسم پیوند هیدروژنی ..... ۹۸
- ۴-۱-۴ پیوند هیدروژنی درون مولکولی، برون مولکولی ..... ۱۰۰
- ۴-۱-۵ نظریه اتم‌ها در مولکولها (AIM) ..... ۱۰۱
- ۴-۱-۶ توضیحات کوانتومی صورت بندی های تریپتوفان ..... ۱۰۲
- ۴-۲ مقایسه ی صورت بندی های مولکول تریپتوفان در حالت گازی ..... ۱۰۴
- ۴-۳ مقایسه ی صورت بندی های مولکول تریپتوفان در حالت مایه ..... ۱۳۳

### فصل پنجم: نتیجه گیری

- ۵-۱ نتیجه گیری ..... ۱۷۷

### فصل ششم: پیوست

- الف- نمودار های مربوط به طیف IR ..... ۱۹۵
- ب- نتایج نرم افزار AIM در مورد پیوند هیدروژنی و اندرکنش های صورت بندی های تریپتوفان ..... ۱۹۹
- ج- اطلاعات AIM مولکول های استالدهید، بنزن، پروپنال، اتیلن، متانول و اتان ..... ۲۰۰
- د- محاسبه ی میزان دانسیته بار ( $\rho$ )، لاپلاسیان ( $\nabla^2 \rho$ ) و الپسیتی ( ) در صورت بندی های مولکول تریپتوفان بوسیله ی نرم افزار AIM ..... ۲۰۲

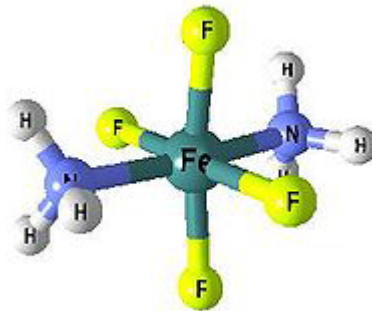
# فصل اول

ثابت پایداری کمپلکس ها

و عوامل موثر بر پایداری آن ها

## ۱-۱ کمپلکس های کوئوردیناسیونی

در شیمی، کمپلکس های کوئوردیناسیونی<sup>۱</sup> یا کمپلکس های فلزی<sup>۲</sup> به ساختاری می گویند که شامل اتم یا یون های مرکزی (معمولاً فلز) می باشد که به مولکول ها یا آنیون های (لیگاند ها یا عوامل کمپلکس ها دهنده) اطراف خود پیوند می خورد. [۱]



شکل (۱-۱) کمپلکس Cis-Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

به اتمی که به طور مستقیم به لیگاند (L) پیوند می خورد به نام اتم دهنده<sup>۳</sup> (M) معروف می باشد. لیگاند ها دست کم یک جفت از الکترون های خود را به اتم یا یون مرکزی (M) می دهند.



که در آن S نشان دهنده ی مولکول حلال می باشد و لیگاند (L) به تدریج جانشین مولکول های حلال شده تا در نهایت کمپلکس ML<sub>n</sub> تشکیل گردد. ترکیباتی که شامل کمپلکس های کوئوردیناسیونی هستند به ترکیبات کوئوردیناسیونی معروف می باشند.

<sup>۱</sup> Coordination complex

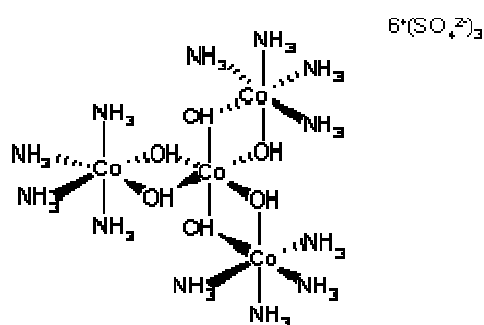
<sup>۲</sup> Metal complex

<sup>۳</sup> Donor atom

کوئوردیناسیون به پیوند کووالانس کوئوردیناسیونی (پیوند دو قطبی)<sup>۴</sup> بین لیگاند و اتم مرکزی اشاره می کند. به طور کلی کلمه ی کوئوردیناسیون برای رابطه ی برگشت پذیر بین مولکول ها ،اتم ها و یون ها بوسیله ی پیوند های ضعیف شیمیایی بکار می رود. به خاطر کاربرد آن در شیمی کوئوردیناسیون این معنی نیز تکامل یافته است. برخی از کمپلکس های فلزی به طور غیر طبیعی برگشت ناپذیر می باشند و خیلی از آن ها بوسیله ی پیوند هایی که کاملاً قوی می باشند به یکدیگر پیوند می خورند.

### ۱-۱-۱ تاریخچه

کمپلکس های کوئوردیناسیون از زمانی نامعلوم (از هنگام پیدایش شیمی) شناخته شده است، برای مثال می توان از آبی پروس<sup>۵</sup> و زاج مس<sup>۶</sup> نام برد. پیشرفت در زمینه ی کمپلکس های کوئوردیناسیون به زمان پیشنهاد آلفرد ورنر<sup>۷</sup> برای کمپلکس کبالت (III) که شش لیگاند در حالت فضایی هشت وجهی قرار داشتند، بر می گردد. او اولین کمپلکس کوئوردیناسیون را شناسایی و آن را هگزول<sup>۸</sup> نامید.



شکل (۱-۲) ساختار هگزول

<sup>4</sup>Dipolar bonds

<sup>5</sup>Prussian blue

<sup>6</sup>Copper vitriol

<sup>7</sup>Alfred Werner

<sup>8</sup>Hexol

این نظریه به ما اجازه می دهد تا بتوانیم خیلی از ایزومر های توجیه ناپذیر و همچنین اختلاف بین کوئوردینه شدن و پیوند یونی را در یون کلرید کمپلکس کلرید آمین کبالت تشخیص دهیم.

## ۱-۲ ساختار و ترکیبات کمپلکسی

یون ها یا مولکول های اطراف فلز را لیگاند می نامند. لیگاند ها بوسیله ی پیوند کووالانسی کوئوردیناسیون<sup>۱</sup> (دهنده ی الکترون ها از جفت الکترون تنها به اوربیتال فلز خالی) به یون فلزی پیوند می خورند و گفته می شود که کوئوردینه شده است.

از لحاظ شیمی کوئوردیناسیون ، یک ترکیب ابتدا بوسیله ی عدد کوئوردیناسیون (تعداد پیوندهای زیگمای <math>\sigma</math>) بین لیگاند واتم مرکزی) شناخته می شود. به طور معمول می توانیم تعداد اتم های وصل شده را بشماریم اما گاهی اوقات حتی شمارش آنها نیز می تواند در هاله ای از ابهام باشد. شیمی کمپلکس ها بوسیله ی اندر کنش بین اوربیتال های مولکولی s و p لیگاند ها و اوربیتال های d یون های فلزی تحت الشعاع قرار می گیرد. عدد کوئوردیناسیون بین ۲ و ۹ می باشد اما اعداد بزرگ کوئوردیناسیون برای لانتانید ها و آکتینید ها غیر معمول می باشد. تعداد پیوند ها بستگی به سایز ، بار و طرز قرار گرفتن الکترون ها<sup>۱</sup> ، یون های فلزی و لیگاند ها دارد. یون های فلزی ممکن است بیشتر از یک عدد کوئوردیناسیون داشته باشند. [۲]

اوربیتال های s، p، و d فلز بوسیله ی ۱۸ الکترون (عناصر بلوک f با ۳۲ الکترون) پایدار می شوند. بیشینه ی عدد کوئوردیناسیون برای یک فلز مشخص به طرز قرار گرفتن الکترونی یون های فلزی و نسبت سایز لیگاند و یون فلزی ارتباط دارد. به طور کلی کمپلکس های دارای فلز بزرگ و لیگاند کوچک به عدد کوئوردیناسیون بالا منجر می شود برای مثال  $[Mo(CN)_8]^{-4}$  و برای کمپلکس های دارای فلز کوچک و لیگاند بزرگ به عدد کوئوردیناسیون پایین مانند  $Pt[P(Me_3)]^{-2}$  منجر می شود.

<sup>۱</sup>Coordinate covalent bond

<sup>۲</sup>Electron configuration



پایداری کمپلکس‌ها را می‌توان بر اساس نیروهای الکترواستاتیکی بین یون فلزی و لیگاندها توجیه کرد. این نظریه توسط محققان زیادی مطرح شد که شوارزنباخ<sup>۱۱</sup> یک نظریه کلی مطرح کرد. وی کاتیون‌های شرکت-

کننده در تشکیل کمپلکس را به سه گروه تقسیم کرد: [۳-۴]

۱- کاتیون‌های با آرایش الکترونی گازهای نادر

۲- کاتیون‌های با لایه فرعی d

۳- کاتیون‌های عناصر واسطه با لایه فرعی ناقص

### ۱-۱-۳ طبقه بندی کمپلکس‌های فلزی :

شیمی ترکیبات فلزی را می‌توان بر اساس ماهیت لیگاند طبقه بندی کرد. [۵]

۱- کمپلکس‌های کلاسیک (کمپلکس‌های ورنر): لیگاند در حالت کلاسیک پیوند (جفت یون) کوئوردینه خود با فلز می‌باشد و می‌توان به لیگاند های  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{CN}^-$  و  $\text{en}^-$  نام برد.

برای مثال کمپلکس‌های کلاسیک  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  و  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$

۲- کمپلکس‌های آلی فلزی :

لیگاند کمپلکس‌ها ماهیت آلی (آلکن‌ها، آلکین‌ها، آلکیل‌ها و...) دارند و می‌توان به لیگاندهای فسفین،

هیدرید و CO نام برد. برای مثال کمپلکس‌های آلی فلزی  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$

۳- کمپلکس های بیوشیمیایی :

لیگاند کمپلکس ها ماهیت طبیعی دارند ، برای مثال لیگاند هایی که تمام یا قسمتی از زنجیره ی آن ها آمینو اسید باشد که می توان به هموگلوبین اشاره کرد.

۴- کمپلکس های خوشه ای :

این کمپلکس ها مجموعه ای از چند فلز و لیگاند می باشند ، برای مثال  $Ru_3(CO)_{12}$

### ۱-۱-۴ انواع اعداد کوئوردیناسیون و ساختار های معمول آن ها

۱- ساختار خطی<sup>۱۲</sup> برای عدد کوئوردیناسیون دو [۶]

۲- ساختار مثلثی<sup>۱۳</sup> برای عدد کوئوردیناسیون سه

۳- ساختار چهاروجهی<sup>۱۴</sup> و مسطح مربعی<sup>۱۵</sup> برای عدد کوئوردیناسیون چهار

۴- ساختار دو هرمی مثلثی<sup>۱۶</sup> یا هرم مربعی<sup>۱۷</sup> برای عدد کوئوردیناسیون پنج

۵- ساختار هشت وجهی<sup>۱۸</sup> یا منشور مثلثی<sup>۱۹</sup> برای عدد کوئوردیناسیون شش

۶- ساختار پنج گوش دو هرمی<sup>۲۰</sup> برای عدد کوئوردیناسیون هفت

---

<sup>۱</sup>Linear

<sup>۲</sup>Trigonal planar

<sup>۳</sup>Tetrahedral

<sup>۴</sup>Square planar

<sup>۵</sup>Trigonal bipyramidal

<sup>۶</sup>Square pyramidal

<sup>۷</sup>Octahedral

<sup>۸</sup>Trigonal prismatic

<sup>۹</sup>Pentagonal bipyramidal

۷- ساختار ضد منشور مربعی<sup>۲۱</sup> برای عدد کوئوردیناسیون هشت

۸- ساختار منشور مثلثی<sup>۲۲</sup> برای عدد کوئوردیناسیون نه

### ۱-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون شش

این عدد کوئوردیناسیون، متداولترین، فراوان ترین و پایدارترین عدد کوئوردیناسیون در ترکیبهای فلزهای واسطه است و حتی متداولتر از عدد کوئوردیناسیون ۴ است. کمپلکس های شش کوئوردیناسیونی به صورت های هشت وجهی منظم ( $O_h$ ) و منشور مثلثی ( $D_{3h}$ ) مشاهده شده اند.

### ۱-۱-۵-۱ کمپلکس های هشت وجهی

ساختار هشت وجهی متداولتر از ساختار منشور مثلثی است، چون میدان لیگاند هشت وجهی همواره بیشتر از منشور مثلثی است. در مواردی، ساختار هشت وجهی به علت نامتقارن قرار گرفتن الکترون ها در اوربیتال های همتراز، نامنظم شده و دستخوش انحراف از حالت ایده آل (واپیچش) می شود و تقارن کمپلکس به  $D_{3h}$  و  $D_{4h}$  و... کاهش می یابد. در صورتی که اتم مرکزی دارای آرایش الکترونی متقارن  $d^0$ ،  $d^3$ ،  $d^5$  پراسپین،  $d^6$  کم اسپین،  $d^8$  و  $d^{10}$  باشد، ساختار کمپلکس هشت وجهی منظم است. اکثر کمپلکس های  $Co(III)$  و  $Cr(III)$  هشت وجهی اند. در سایر آرایش های الکترونی اتم مرکزی، ساختار کمپلکس دستخوش واپیچش یا انحراف از حالت منظم می شود، یعنی ساختار هشت وجهی از حالت ایده آل منظم خارج می شود. دو نوع انحراف متداول نسبت به تقارن مکعبی عبارتند از انحراف یا واپیچش چهارگوشه ای (تتراگونالی) و انحراف یا واپیچش سه گوشه ای (تری گونالی).

<sup>۲۱</sup> Square antiprismatic

<sup>۲۲</sup> Tri-capped trigonal prismatic

در صورتی که لیگاندهایی که در روی اتم مرکزی قرار گرفته اند، متفاوت باشند ساختار هشت وجهی دچار بی نظمی می شود. بنابراین کمپلکس هایی با فرمول  $MA_5B$  و  $MA_4B_2$  ساختار هشت وجهی منتظم نخواهند داشت.

### ۱-۵-۲ کمپلکس های منشور مثلثی

کمپلکس هایی با ساختار منشور مثلثی نسبت به کمپلکسهایی با ساختار هشت وجهی کمیابتر است. آنیون لیگاند دی فنیل دی تیول  $(HS)PhC=CPh(SH)$  ، با برخی از فلز های واسطه تشکیل کمپلکس های مثلثی می دهد. شایان ذکر است که برخی از ترکیب های بلوری می توانند همزمان دارای دو ساختار هشت وجهی و منشور مثلثی باشند .

### ۱-۲ ثابت پایداری

ثابت تعادل<sup>۲۳</sup> شامل تشکیل کمپلکس فلزی از یون های مایی فلزی و پایدارترین فرم لیگاند در حالت کوئوردیناسیون با یون فلزی می باشد. این ثابت های پیچیده ثابت پایداری<sup>۲۴</sup> یا ثابت تشکیل<sup>۲۵</sup> نامیده می شود. بیشتر واکنش های تشکیل کمپلکس در محیط های مایی تحت شرایط کنترل شده اندازه گیری می شوند. اما لیگاندهایی که غیر قابل حل در آب ولی قابل حل در حلال های آلی ، اخیراً به کار گرفته شده اند و ثابت های تشکیل آن ها با یون های فلزی در مخلوط حلال ها مانند سیستم های آب-دی اکسان<sup>۲۶</sup> (بیشتر از ۷۰٪ حجمی دی اکسان) ، اتانول-آب و متانول-آب کاملاً معمول می باشند.

برای سیستم های کاملاً آبی مانند استونیتریل یا تتراهیدروفوران کمپلکس های فلزی به آسانی تشکیل می شوند اما ثابت تشکیل آن ها عموماً ناشناس می باشد. تخمین حجم چنین سیستم هایی گهگاه مورد

<sup>۱</sup>Equilibrium constant

<sup>۲</sup>Stability constant

<sup>۳</sup>Formation constant

<sup>۴</sup>Dioxan