

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید بهشتی
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد (شیمی فیزیک)

عنوان:

تعیین ثابت پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس پاراسولفوناتو کلیکس [۴]آرن

با دی اکسو وانادیوم (V)

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر کریم زارع

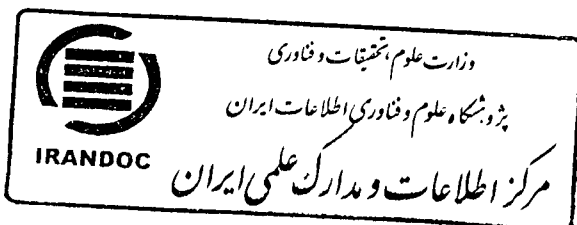
استاد مشاور:

جناب آقای دکتر فرخ قریب

دانشجو:

منیره حاج ملک

تیر ماه ۱۳۸۹



۱۴۹۴۱۰

۱۳۸۵ / ۱۰ / ۱۹

تاریخ
 شماره
 پیوست
 تاریخ
 شماره
 پیوست

بسمه تعالی

« صور تجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

ان ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

ن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۱۶۲/۲۰۰/۱ > مورخ ۱۸/۴/۸۹ جلسه هیأت
 داوران ارزیابی پایان نامه خانم منیره حاج ملک به شماره شناسنامه ۵۸۹ صادره از
 کرمان متولد ۱۳۶۲ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی - شیمی
 فیزیک
 با عنوان:

تعیین ثابت پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس دی اکسو
 وانادیوم (V) با پاراسولفوناتوکلکس [۴] آرن

به راهنمایی:

آقای دکتر کریم زارع

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۲۸/۴/۸۹ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت
 داور و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۲۵/۱۰/۷۵
 پایان نامه مزبور با نمره ۱۹/۷۵ درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱ استاد راهنما: آقای دکتر کریم زارع

۲ استاد مشاور: آقای دکتر فرخ قریب

۳ استاد داور: آقای دکتر سیدابوالفضل سید سجادی

۴-استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر محمدحسن پیروی

تقدیم به:

پدرم

که نگاهش معنای زندگی و دستان پینه بسته اش معنای تلاش را به من آموخت

تقدیم به:

مادرم

که نگاه همیشه نگرانش بدرقه راهم بود و ز فرمه دعایش نجات بخش جانم

یار باوه که عمرت تامن از سر امن کبکج عایت از بر عیش تشتم
چگونه سرز خالت بر آورم بر دوست که خدمتی بسزا بر نیاید از دستم

خدای مهربان را شاکرم که توفیق داد، تا قدم در این راه بگذارم و به لطف و مهربانی پیمانش یاریم نمود تا این مرحله را با موفقیت به انجام رسانم. او که یادش تنها آرا بخش جانم و حضورش تکیه گاه همیشه ام بود.
بر خود می بالم که در این دوره، افتخار شاگردی استاد بزرگوارم جناب دکتر کریم زارع نصیم شد؛ فرصتی بود مستقیم تاد محضر ایشان تجربیاتی ارزشمند کسب نمایم. از ایشان کمال شکر را دارم.

بعینین از جناب آقای دکتر قریب به پاس سعادت داورانه های ایشان در به تمریدین این پیمان نامه بسیار سپاسگذارم.
از جناب آقای دکتر سید سجادی استاد کرامت در دانشگاه علم و صنعت که پیمان نامه مرا مطالعه فرموده و نظرات ارزشمند خود را در اختیار من قرار دادند، ممنون و سپاسگذارم.

از جناب آقای دکتر پیروی که داور پیمان نامه مرا بر عهده داشتند نیز شکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر فرج‌تبار به خاطر کمک‌های بی‌دینشان در به انجام رسیدن این کار بسیار ممنونم.
از دو دوست و همراه صمیمی ام فائزه مفیدی و کبری حبیبی که بدون درکنارشان سخته‌های راه را برایم آسان نمود و از دیگر
دوستان خوجم خانمها عفت پورانوری، ندا ابولتمی، راحیل حسینی، فرناز حیدرزاده، وحیده صفرنواده، بهاره جباری،
سیر فرخادعالی، بهاره مطلق و رقیه شریفی شکر می‌نمایم.
و در آخر از یکایک اعضای خانواده بسیار خوجم ممنون و سپاسگذارم. باور دارم بی‌یاری صمیمانه ایشان و دکتری بی‌پایشان
به سودن این راه برایم میسر نبود. این مضیق مجال پاس لطف ایشان نیست؛ از خداوند سلامتی و بهرزی این عزیزان را
آرزو مندم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
VI	چکیده
۱	فصل اول: شیمی کلیکس آرن
۲	مقدمه
۳	۱-۲- منشأ و سنتز کلیکس آرن
۷	۱-۳- ساختار کلیکس آرن
۷	۱-۴- نامگذاری کلیکس آرن
۸	۱-۵- استرئوشیمی کلیکس آرن
۱۲	۱-۶- خواص فیزیکی کلیکس آرن
۱۲	۱-۶-۱- نقطه‌ی ذوب
۱۲	۱-۶-۲- حلالیت
۱۴	۱-۶-۳- ممان دو قطبی
۱۴	۱-۷- خواص طیفی کلیکس آرن‌ها
۱۴	۱-۷-۱- طیف IR
۱۵	۱-۷-۲- طیف فرابنفش
۱۵	۱-۷-۳- طیف NMR
۱۶	۱-۸- اصلاحات ساختاری کلیکس آرن‌ها

۱۷	۱-۸-۱- اصلاح لبه‌ی بالایی و کاربردهای آن.....
۱۷	۱-۸-۲- اصلاح لبه‌ی پایینی.....
۱۹	۱-۹- پارا سولفوناتو کلیکس [۴] آرن.....
۲۱	۱-۱۰-۱- کاربردهای کلیکس آرن.....
۲۱	۱-۱۰-۱-۱- کلیکس آرن‌ها به عنوان مواد یون‌گزين.....
۲۳	۱-۱۰-۲- کلیکس آرن به عنوان فاز ساکن.....
۲۴	۱-۱۰-۳- کلیکس آرن به عنوان حسگر.....
۲۵	۱-۱۰-۴- بیوشیمی کلیکس آرن.....
۳۰	۱-۱۱- ترمودینامیک کلیکس آرن.....
۳۰	۱-۱۱-۱- مقدمه.....
۳۰	۱-۱۱-۲- نقش حلال در ترمودینامیک کلیکس آرن.....
۳۱	۱-۱۱-۳- ثابت‌های تفکیک اسیدی.....
۳۴	۱-۱۱-۴- تشکیل کمپلکس در کلیکس آرن‌ها.....
۳۵	۱-۱۱-۴-۱- تشکیل کمپلکس با کاتیونهای آلی و فلزی.....
۳۶	۱-۱۱-۴-۲- تشکیل کمپلکس با مولکولهای خنثی.....
۳۸	۱-۱۱-۴-۳- تشکیل کمپلکس با آنیون‌ها.....
۳۹	۱-۱۱-۵- بررسی ترمودینامیکی کمپلکس‌های پارا سولفوناتو کلیکس آرن.....
۴۵	فصل دوم: ثابت پایداری کمپلکس
۴۶	۱-۲- ثابت‌های پیوندی.....

۴۹.....	۲-۲- اثر کیلیت.....
۵۱.....	۳-۲- اثر ماکروسیکلی.....
۵۲.....	۴-۲- اثر حلال.....
۵۳.....	۵-۲- تأثیر عوامل محیطی بر ثابت پایداری کمپلکس‌ها.....
۵۳.....	۱-۵-۲- اثر دما بر ثابت پایداری کمپلکس.....
۵۵.....	۲-۵-۲- اثر فشار بر ثابت پایداری.....
۵۵.....	۳-۵-۲- اثر قدرت یونی بر ثابت پایداری.....
۵۷.....	۶-۲- گزینش پذیری ترمودینامیکی و سینتیکی.....
۵۸.....	۷-۲- اندازه‌گیری ثابت‌های پیوندی.....
۵۸.....	۱-۷-۲- تیتراسیون رزونانس مغناطیس هسته (NMR).....
۶۰.....	۲-۷-۲- تیتراسیون پتانسیومتری.....
۶۰.....	۳-۷-۲- تیتراسیون کالریمتری.....
۶۱.....	۴-۷-۲- روش تغییر پیوسته (روش Job).....
۶۳.....	۵-۷-۲- تیتراسیون اسپکتروفوتومتری UV-Vis.....
۶۴.....	۱-۵-۷-۲- محدودیت‌های قانون بیر.....
۶۵.....	۲-۵-۷-۲- عوامل موثر بر جذب.....
۶۵.....	۳-۵-۷-۲- اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری در pH ثابت.....
۶۶.....	۴-۵-۷-۲- اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری به صورت تابعی از pH.....

فصل سوم: بخش تجربی.....	۶۹
۱-۳- مواد شیمیایی.....	۷۰
۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده.....	۷۰
۳-۳- اندازه‌گیری ضریب جذب مولی یون فلزی (VO_2^+) و لیگاند (SC_4).....	۷۱
۴-۳- تعیین ثابت‌های تفکیک اسیدی پراسولفوناتو کلیکس [۴]آرن (SC_4).....	۷۳
۵-۳- محاسبه ثابت پایداری کمپلکس دی‌اکسو و انادیوم (VO_2^+) با پارا سولفوناتو کلیکس- [۴]آرن (SC_4).....	۷۹
۶-۳- بررسی تغییر دما بر روی ثابت‌های پایداری کمپلکس VO_2^+ با SC_4	۸۱
فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری.....	۸۷
۱-۴- محاسبه‌ی ثابت‌های تفکیک اسیدی پارا سولفوناتو کلیکس [۴]آرن (SC_4).....	۸۸
۲-۴- بدست آوردن ثابت‌های پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس شدن لیگاند SC_4 با VO_2^+	۹۰
منابع.....	۹۵

چکیده:

کلیکس آرن‌ها بعد از کرون‌اترها و سیکلودکسترین‌ها سومین دسته‌ی مهم ماکروسیکل‌ها بوده که از تراکم فنول با فرمالدئید در محیط بازی بوجود می‌آیند. در تحقیق حاضر از مشتق سولفوناتو کلیکس [۴]آرن برای مطالعه ترمودینامیکی استفاده شده است. در این کار توانایی کمپلکس‌دهی این لیگاند با یون فلزی دی‌اکسو وانادیوم (V) در محیط اسیدی ($\text{pH}=2$) و در دمای 25°C و با استفاده از تکنیک اسپکتروفوتومتری UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده حاکی از تشکیل کمپلکس‌هایی به فرم استوکیومتری ۱:۱ می‌باشد. با تعیین ثابت‌های پایداری در پنج دمای مختلف ($25-45^\circ\text{C}$) پارامترهای ترمودینامیکی (ΔS° و ΔH°) برای این کمپلکس بدست آمد و برحسب اهمیت برهمکنش‌های مختلف درگیر در فرایند کمپلکس شدن تفسیر شد. همچنین در این کار اسیدیت‌هی لیگاند مذکور مورد ارزیابی قرار گرفت و دو ثابت نخست تفکیک اسیدی لیگاند با استفاده از ترکیب دو روش اسپکتروفوتومتری UV-Vis و پتانسیومتری بدست آمد.



فصل تحت

پیمی گلکس آرین

۱-۱- مقدمه

مولکول‌ها به‌طور شیمیایی با روش‌های ویژه و انتخابی برای تشکیل جهان زنده واکنش می‌دهند. بر این اساس شیمی‌دانان توجه‌شان را از شیمی مولکولی به شیمی سوپرامولکولی^۱ معطوف کرده‌اند. جین ماری لن^۲، برنده‌ی جایزه‌ی نوبل شیمی در سال ۱۹۸۷، شیمی سوپرامولکولی را "شیمی مجموعه‌های مولکولی و پیوندهای درون مولکولی" تعریف می‌کند. تعاریف دیگر شامل عباراتی از قبیل شیمی فرامولکولی، شیمی پیوندهای غیرکوالانسی و شیمی غیرمولکولی می‌باشد. در یک سوپرامولکول برهمکنش‌های مختلفی وجود دارد که دارای درجات متفاوتی از قدرت و جهت‌گیری بوده و وابسته به فاصله و زوایا می‌باشد. از جمله این برهمکنش‌ها می‌توان به کئوردیناسیون یون فلزی، نیروهای الکتروستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های واندروالسی، برهم‌کنش‌های دهنده-پذیرنده اشاره نمود. از آنجایی که نیروهای درون مولکولی به‌طور کلی ضعیف‌تر از پیوندهای کوالانسی می‌باشند، گونه‌های سوپرا-مولکولی از نظر ترمودینامیکی پایداری کمتر و از نظر دینامیکی انعطاف‌پذیرتر از سایر مولکول‌ها هستند. اجزای یک سوپرا مولکول را می‌توان پذیرنده^۳ و سوبسترا^۴ نامید.

در این میان ماکروسیکل‌ها توجه زیادی را برای طراحی پذیرنده‌های سنتزی به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات جثه‌های بزرگی داشته و می‌توانند دارای حفره‌هایی با اندازه‌ها و شکل‌های مناسب باشند. یکی از این ساختارهای ماکروسیکل کلیکس آرن‌ها^۵ هستند که امروزه در شیمی سوپرامولکولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. کلیکس آرن‌ها بعد از کرون‌اترها و سیکلودکسترین‌ها سومین دسته‌ی مهم ماکروسیکل‌ها بوده که از تراکم فنول با فرمالدئید در

¹ Supramolecular chemistry

² Jean-Marie Lehn

³ receptor

⁴ substrate

⁵ calixarenes

محیط بازی بوجود می‌آیند. این دسته از ترکیبات شامل حلقه‌های فنولی می‌باشند که در موقعیت اورتو نسبت به گروه هیدروکسیل به وسیله پل‌های متیلنی به یکدیگر متصل شده‌اند. برخی مشخصه‌ها و ویژگی‌های کلیکس آرن‌ها موجب شده تا تنوع در خواص و رفتارهای یون‌گزینی این مولکول‌ها نسبت به سایر پذیرنده‌های معمول همچون کرون اترها، کریپتاند‌ها و... وسیع‌تر باشد. این ویژگی‌ها عبارتند از :

- روش تهیه ساده و سریع
- امکان استخلاف آنها با گروه‌های مختلف و دستیابی به لیگاندهایی با خواص متفاوت
- امکان تغییر در خواص یون دوستی از طریق تغییر در اندازه حفره یون دوست آنها با تغییر در تعداد واحدهای آروماتیک
- تغییر در خواص یون دوستی مولکول با تغییر در کنفورماسیون کلیکس آرن‌های استخلاف شده

ویژگی‌های نامبرده سبب شده تا در سال‌های اخیر کلیکس آرن و مشتقات آن توجه زیادی را به خود جلب کنند و در کتب مختلف (۱،۲،۳) و مقالات متنوع (۵،۴) مورد بررسی قرار گیرند.

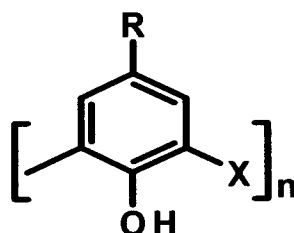
۱-۲- منشأ و سنتز کلیکس آرن

در سال ۱۸۷۲ آدولف وان بایر^۱ از حرارت دادن فرمالدئید با فنول یک محصول رزینی سخت بدست آورد که در آن زمان قادر به شناسایی آن نبود. سه دهه بعد در سال‌های ۱۹۰۹-۱۹۰۵ لئوبک لند^۲ فرایندی را ابداع نمود و رزین به دست آمده را تحت عنوان باکلیت به بازار

^۱ Adolph von Baeyer

^۲ Leo Baekland

عرضه کرد. آلوئیس زینک^۱ داوطلب جدیدی بود که در این زمینه به تحقیق پرداخت. وی امکان واکنش پارا آلکیل فنول‌های مختلف با فرمالدئید و سدیم هیدروکسید را بررسی نمود و محصولات واکنش را به عنوان ساختارهای تترامرحلوی در نظر گرفت. این ترکیبات تحت عنوان متاسیکلوفان‌ها طبقه بندی شدند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱- متاسیکلوفان یا کلیکس [n] آرن

اعتبار نامگذاری این دسته از ترکیبات به گوشه^۲ اختصاص دارد. وی به دلیل شباهت این تترامرهای حلقوی به یک نوع گلدان یونانی (شکل ۱-۲) نام کلیکس آرن را پیشنهاد نمود. کلیکس در زبان یونانی به معنی گلدان بوده و لفظ آرن مشخص کننده حضور حلقه آروماتیک در آرایش این دسته از ترکیبات می باشد. بعدها زینک گزارش نمود که پارا متیل، پارا ترشری بوتیل، پارا سیکلوهگزیل، پارا بنزیل و پارا فنیل فنول با فرمالدئید تراکم می کنند و مواد با نقطه ذوب بالا نتیجه می دهند که همگی آنها به عنوان تترامرهای حلقوی در نظر گرفته شد. پس از آن تلاش‌های فراوانی در زمینه سنتز این ترکیبات در قالب فرایندهای یک مرحله‌ای در محیط‌های اسیدی و بازی و یا فرایندهای چند مرحله‌ای صورت پذیرفت. هایز^۳ و هانتز^۴ در دهه ۱۹۵۰ یک فرایند ۱۰- مرحله ای برای سنتز کلیکس آرن‌ها از پارا کروزل طراحی نمودند که توسط گروه‌های دیگر اصلاح و بسط داده شد (شکل ۱-۴).

^۱ Alois Zinke

^۲ Gutsche

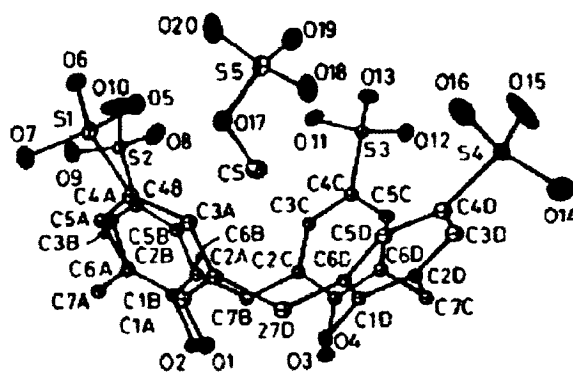
^۳ Hayes

^۴ Hunter

نخستین تصویر اشعه X کلیکس آرن‌ها در سال ۱۹۷۹ توسط آندرتی^۱، آنگارو^۲ و پوچینی^۳ گزارش شد. ویژگی جالب این تصویر وجود یک مولکول تولوئن داخل حفره کلیکس آرن بود، که این نشان‌دهنده توانایی کلیکس آرن‌ها در برقراری کمپلکس‌های میزبان-میهمان می‌باشد.



شکل ۱-۲- مدل فضا پر یک تترامر حلقوی

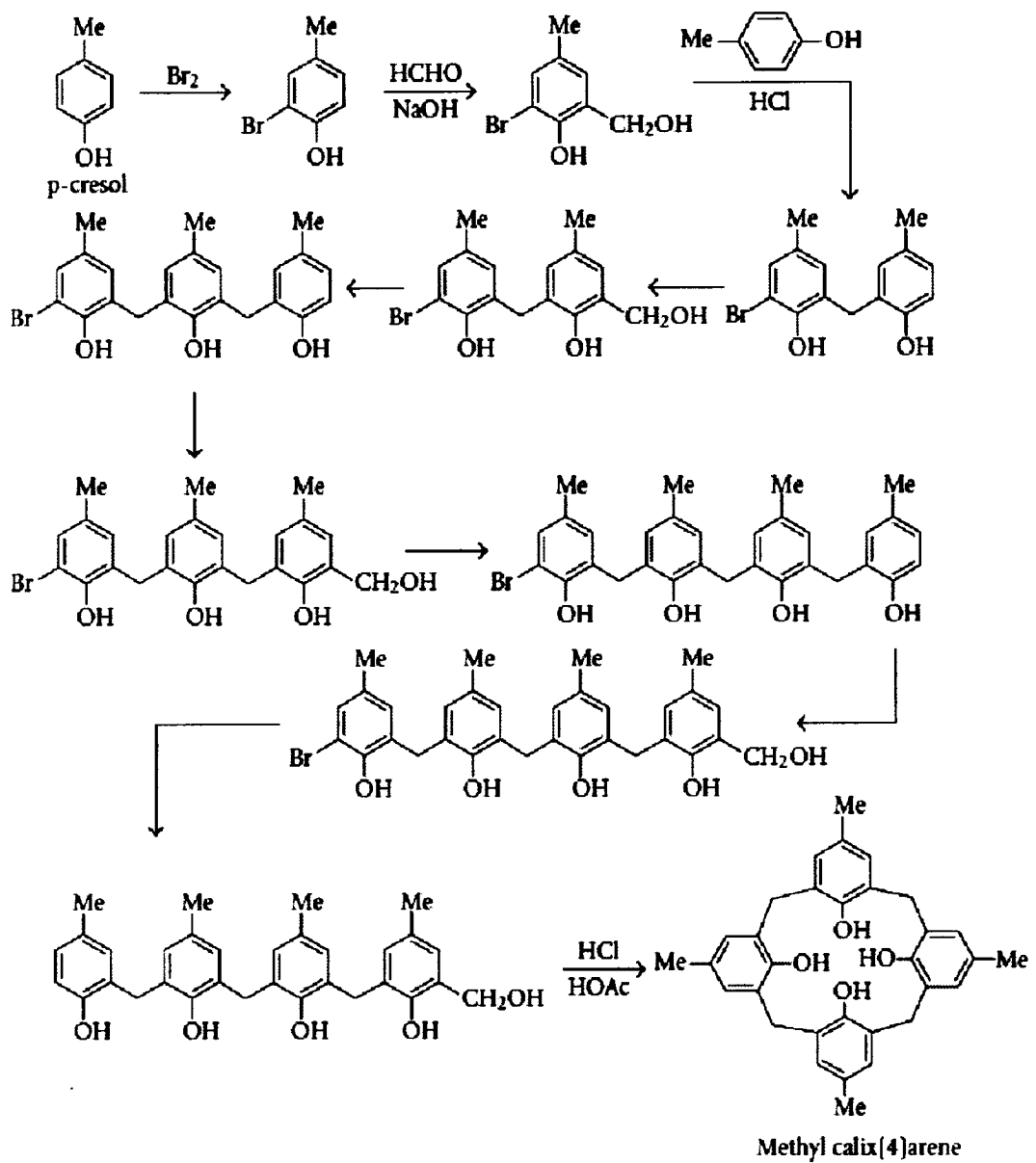


شکل ۱-۳- مثالی از ساختار اشعه X کلیکس آرن (پاراسولفوناتو کلیکس [۴] آرن: میزبان ، متیل سولفات: مهمان)

¹ Andretti

² Ungaro

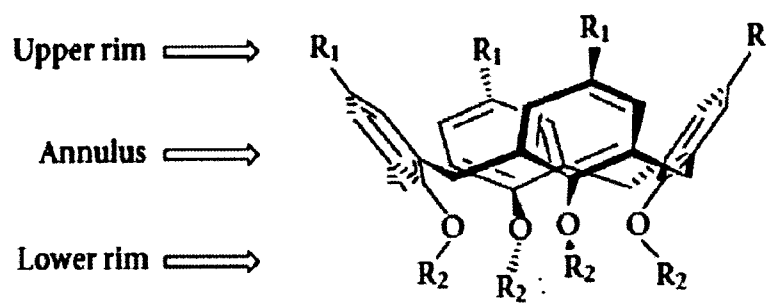
³ Pochini



شکل ۱-۴- سنتز ده مرحله‌ای متیل کلیکس [۴]آرن توسط هایز و هانتز

۳-۱- ساختار کلیکس آرن

ساختار کلیکس آرن‌ها دارای دو قسمت می‌باشد که به لبه بالایی^۱ و پایینی^۲ موسوم است. در لبه بالایی گروه‌های آلکیل و در لبه پایینی گروه‌های هیدروکسیل قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۵). از طریق قرار دادن استخلافات مختلف بر روی این دو لبه می‌توان مشتقات متفاوتی از کلیکس-آرن‌ها را با کاربردهای متنوع سنتز نمود.



شکل ۱-۵- ساختار کلیکس [۴]آرن (قابل کاربرد برای همه‌ی انواع کلیکس آرن‌ها)

اتصال واحدهای فنولی از طریق گروه‌های متیلنی سبب به وجود آمدن حفرات آب‌گریز در ساختار کلیکس آرن‌ها می‌شود که این امکان را برای آنها فراهم می‌آورد تا با انواع گونه‌های آلی و غیر آلی، باردار و بدون بار پیوند برقرار کنند.

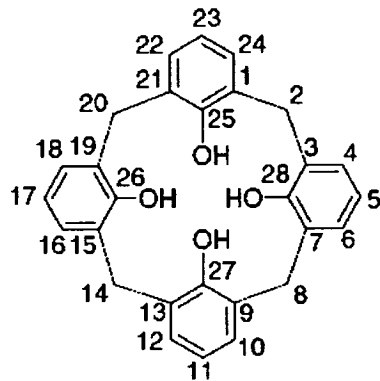
۴-۱- نامگذاری کلیکس آرن

همانطور که در ابتدا اشاره شد، برای نخستین بار گوشه اصطلاح کلیکس آرن را به کار برد. به مرور زمان این اصطلاح برای تمامی الیگومرها بدون توجه به اندازه یا کنفورماسیون مولکول مورد استفاده قرار گرفت. کلیکس آرن‌ها دارای اندازه‌های مختلفی بوده که با شماره‌گذاری مشخص می‌شوند. در شیوه‌ی متداول نامگذاری عدد درج شده درون کروشه بین

^۱ Upper rim

^۲ Lower rim

دو بخش کلیکس و آرن نشان‌دهنده‌ی تعداد واحدهای فنولی در ساختار مولکول است. به عنوان مثال کلیکس [۴]آرن نشان‌دهنده‌ی ترکیبی است که دارای چهار واحد فنولی می باشد. تعداد استخلافات و موقعیت آنها همیشه قبل از عبارت کلیکس [n]آرن آورده می‌شود. (به عنوان نمونه به نامگذاری شکل ۶-۱ توجه شود).

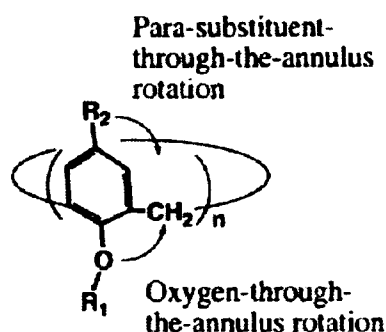


calix[4]arene-25,26,2,28-tetrol

شکل ۶-۱- نمونه‌ای از نامگذاری کلیکس آرن‌ها

۵-۱- استرئوشیمی کلیکس آرن

چرخش آزاد واحدهای فنولی در کلیکس آرن‌ها موجب شده تا این ترکیبات دارای ایزومرهای کنفورماسیونی متعددی باشند. دو شیوه‌ی چرخشی می توان برای واحدهای فنولی در نظر گرفت. یک شیوه‌ی چرخشی از طریق اکسیژن گروه‌های هیدروکسیل و دیگری از طریق گروه‌های جانشین شده در موقعیت پارا صورت می‌گیرد (شکل ۷-۱). این انعطاف‌پذیری کنفورماسیونی موجب رفتاری دینامیک در محلول برای کلیکس آرن‌ها می شود.



شکل ۱-۷- دو شیوهی چرخشی متفاوت برای وارونگی فنیل

متناسب با اندازه کلیکس آرن‌ها تعداد مختلفی کنفورمر برای هر گونه می‌توان در نظر گرفت. کلیکس آرن‌ها دارای چهار کنفورمر مخروطی، جزئی مخروطی، ۲،۱ متناوب و ۳،۱ متناوب می‌باشند (شکل ۱-۸).

علی‌رغم چرخش آزاد واحدهای آروماتیک، کلیکس آرن‌های استخلاف نشده بطور مطلوبی کنفورماسیون مخروطی به خود می‌گیرند که این به دلیل پایداری ناشی از برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. بنابراین پارا ترشیری بوتیل کلیکس [۴]آرن تقارن C_{4v} داشته و دارای یک حفره‌ی غنی از پیوند π می‌باشد. در کلیکس [۴]آرن‌های تترا آلکیله شده به دلیل عدم حضور پیوند هیدروژنی، کنفورمر مخروطی لزوماً پایدار نبوده و این ترکیبات می‌توانند ایزومرهای مختلفی را در محلول اتخاذ کنند. ایزومری کنفورماسیونی در این ترکیبات به شدت تحت تأثیر حلال، کاتیون‌های فلزی پیوند شده و مولکول‌های مهمان قرار می‌گیرد.

جالب است بدانیم ایزومرهای کنفورماسیونی کلیکس [۴]آرن‌ها خواص کمپلکس دهنده‌گی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. به عنوان مثال شینکای^۱ و همکارانش (۴) نشان دادند علی‌رغم اینکه تترا استر پارا ترشیو بوتیل کلیکس [۴]آرن در کنفورماسیون مخروطی با یون سدیم به

^۱ Shinkai