



دانشگاه فردوسی مشهد
دانشکده علوم - بخش شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

مطالعه ترمودینامیکی واکنش کمپلکسه شدن کاتیون کادمیم با N -فنیل آزا-
۱۵-کرون-۵ در مخلوط حلال های غیر ماپی به روش هدایت سنجی

استاد راهنما:

دکتر غلامحسین رونقی

استاد مشاور:

دکتر چمساز

نگارش:

معصومه کریمی

زمستان ۸۹

به نام خداوند بخشنده مهربان

سپاس خدای راست که آفریننده آسمانها وزمین است وفرشتگان را
رسولان پیامبران خود گردانید و دارای دو وسه وچهار بال وپر قرار داد
وهر چه بخواهد در آفرینش می آفریند که خدا بر بعثت و ایجاد هر چیز
قادر است . درمی که او از رحمت به روی مردم می گشاید هیچ کس
نتواند بست و آنرا که او ببندد هیچ کس جز او نتواند رها کند
واوست خدای بی همتای با حکمت و اقتدار .

سوره فاطر (آیات ۱ تا ۲)

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده فارسی
	چکیده لاتین
	فصل اول : آشنایی با ترکیبات کرون اترها
۱-۱	مقدمه
۲-۱	طبقه بندی ترکیبات کرون
۳-۱	کمپلکس های ترکیبات کرونی
۴-۱	خواص مهم ترکیبات کرون
۵-۱	عوامل موثر بر پایداری کمپلکس های کرون اتر
۱-۵-۱	نسبت اندازه کاتیون به اندازه حفره لیگاند
۲-۵-۱	تعداد ونوع اتم های دهنده لیگاند
۳-۵-۱	آرایش فضایی مواضع پیوندی لیگاند
۴-۵-۱	قدرت بازی لیگاند
۵-۵-۱	بار کاتیون
۶-۵-۱	اثر گروه های استخلافی حلقه کرون
۷-۵-۱	اثر حلال
۸-۵-۱	اثر آنیون
۶-۱	کاربرد ترکیبات کرونی
۷-۱	معرفی پروژه
۸-۱	ویژگی های کادمیوم
	فصل دوم : بخش تجربی
	الف- بررسی واکنش های تشکیل کمپلکس به روش هدایت سنجی
۱-۲	مقدمه
۲-۲	تعیین ثابت تشکیل کمپلکس با استفاده از یک نرم افزار کامپیوتری
۳-۲	محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس
	ب- بخش تجربی
۴-۲	مواد مورد استفاده
۵-۲	دستگاه ها و لوازم مورد استفاده
۶-۲	روش انجام آزمایشات
	فصل سوم : بررسی واکنش تشکیل کمپلکس بین PhA15C5 با کاتیون کادمیوم در مخلوط حلال های غیر مایی
۱-۳	مقدمه
۲-۳	بررسی واکنش تشکیل کمپلکس بین کرون اتر PhA15C5 با کاتیون کادمیوم در مخلوط حلال های استون نیتریل-متانول (AN- MeOH)
۲۷	

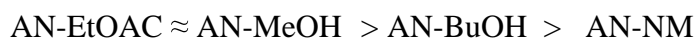
۳-۳ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس بین کرون اتر PhA15C5 با کاتیون کادمیوم در مخلوط حلال های متانول - پروپیلن کرینات (MeOH-PC).....	۳۵
۳-۴ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس بین کرون اتر PhA15C5 با کاتیون کادمیوم در مخلوط حلال های استونیتریل- بوتانول (AN-BuOH).....	۴۱
۳-۵ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس بین کرون اتر PhA15C5 با کاتیون کادمیوم در مخلوط حلال های استونیتریل - اتیل استات (AN-EtOAC).....	۴۸
۳-۶ بررسی واکنش تشکیل کمپلکس بین کرون اتر PhA15C5 با کاتیون کادمیوم در مخلوط حلال های استونیتریل - نیترومتان (AN-NM).....	۵۵
۳-۷ بحث ونتیجه گیری.....	۶۲
۳-۸ پیشنهادات.....	۶۵
مراجع.....	۶۶
ضمیمه.....	۶۸

چکیده

واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون فلزی Cd^{2+} با لیگاند درشت حلقوی N-فنیل آزا-۱۵-کرون ۵ (PhA15C5) در مخلوط های دوجزیی استونیتریل-متانول (AN-MeOH)، پروپیلن کربنات - متانول (PC-MeOH)، استونیتریل-بوتانول (AN-BuOH)، استونیتریل-اتیل استات (AN-EtOAc) و استونیتریل - نیترومتان (AN-NM) در دماهای متفاوت با استفاده از روش هدایت سنجی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می دهند که در همه موارد، با افزایش لیگاند کرون به محلول کاتیون Cd^{2+} ، هدایت مولاری محلول افزایش می یابد. ثابت پایداری کمپلکس تشکیل شده بین PhA15C5 و کاتیون کادمیوم با استفاده از داده های هدایت سنجی و همچنین نرم افزار GENPLOT به دست آمد. در همه موارد، لیگاند PhA15C5 یک کمپلکس ۱:۱ با کاتیون Cd^{2+} تشکیل می دهد. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی (ΔH°_c ، ΔS°_c) برای واکنش تشکیل کمپلکس از وابستگی دمایی ثابت پایداری کمپلکس آن به دست آمدند و نتایج به دست آمده نشان می دهند که مقادیر آنتالپی استاندارد و انتروپی استاندارد برای فرایند تشکیل کمپلکس، به طبیعت و ترکیب مخلوط حلال ها وابسته است. داده های به دست آمده نشان می دهند که ترتیب پایداری کمپلکس $(PhA15C5.Cd)^{2+}$ با تغییر ترکیب حلال و همچنین با تغییر دما نیز دستخوش تغییر می گردد. به عنوان مثال، پایداری کمپلکس مذکور در مخلوط حلال های AN-MeOH، AN-EtOAc، AN-BuOH و AN-NM با ۷۵ درصد مولی نسبت به استونیتریل در دماهای $35^\circ C$ به ترتیب زیر تغییر می کند:

$$AN-EtOAc \approx AN-NM > AN-BuOH > AN-MeOH$$

اما ترتیب پایداری کمپلکس $(PhA15C5.Cd)^{2+}$ در مخلوط حلالهای ذکر شده با ۵۰ درصد مولی نسبت به استونیتریل و در دمای $35^\circ C$ به ترتیب زیر می باشد:



ترتیب پایداری کمپلکس $(\text{PhA15C5.Cd})^{2+}$ در مخلوط حلالهای ذکر شده با ۲۵ درصد مولی نسبت به استونیتریل و در دمای 15°C به ترتیب زیر می باشد:



تغییرات $\text{Log}K_f$ کمپلکس مذکور برحسب ترکیب مخلوط حلال ها یک رفتار غیر خطی را نشان می دهد که این امر احتمالاً به اندر کنش های بین مولکول های حلال - حلال و میزان تاثیر آن ها بر روی حلال پوشی کاتیون ، لیگاند و کمپلکس تشکیل شده در محلول ها ارتباط پیدا می کند.

کلمات کلیدی: فنیل آزا-۱۵-کرون-۵؛ مخلوط دوتایی حلال های غیر مایی ؛ هدایت سنجی

Abstract

The complex formation reaction between Cd^{2+} and N-phenylaza-15-crown-5 (PhA15C5) was studied in acetonitrile-methanol (AN-MeOH), methanol-propylenecarbonate (MeOH-PC), acetonitrile-butanol (AN-BuOH), acetonitrile-ethylacetate (AN-EtOAc) and acetonitrile-nitromethane (AN-NM) binary mixtures at different temperatures using conductometric method. The results show that in all cases, addition of the ligand to the Cd^{2+} solution causes a continuous increase in molar conductivity. The stability constant of the complex formed between PhA15C5 and Cd^{2+} was determined by the use of conductometric data and GENPLOT computer program. In all cases, PhA15C5 formed a 1:1 complex with Cd^{2+} cation. The values of the thermodynamic parameters (ΔH°_c , ΔS°_c) for complexation reaction were obtained from temperature dependence of the stability constant and the results show that thermodynamics of complexation reaction is dependent on the nature and composition of the mixed solvents. The obtained results show that the stability order of (PhA15C5. Cd^{2+}) complex is changed with changing the composition of the binary mixed solvents and also with changing the temperature. For example; the sequence of stability of (PhA15C5. Cd^{2+}) complex in AN-MeOH, AN-BuOH, AN-NM, AN-EtOAc binary solutions with 75 mole percent of acetonitrile at 35°C is: AN-EtOAc \approx AN-NM > AN-BuOH > AN-MeOH. But the stability order of the complex in these binary mixed solvents with 50 mole percent of AN at 35°C was found to be: AN-EtOAc \approx AN-MeOH > AN-BuOH > AN-NM. The stability order of (PhA15C5. Cd^{2+}) complex in these binary mixed solvents with 25 mole percent of AN at 15°C was found to be: AN-NM > AN-EtOAc \approx AN-BuOH > AN-MeOH. A non-linear behavior was observed between $\log K_f$ of (PhA15C5. Cd^{2+}) complex vs the composition of the mixed solvents which may be related to solvent-solvent interactions and, therefore, changing the solvation of the metal cation, ligand and even the resulting complex in solution.

Key words: N-phenylaza-15-crown-5; Cd^{2+} ; binary mixed non-aqueous solvents; conductometry.

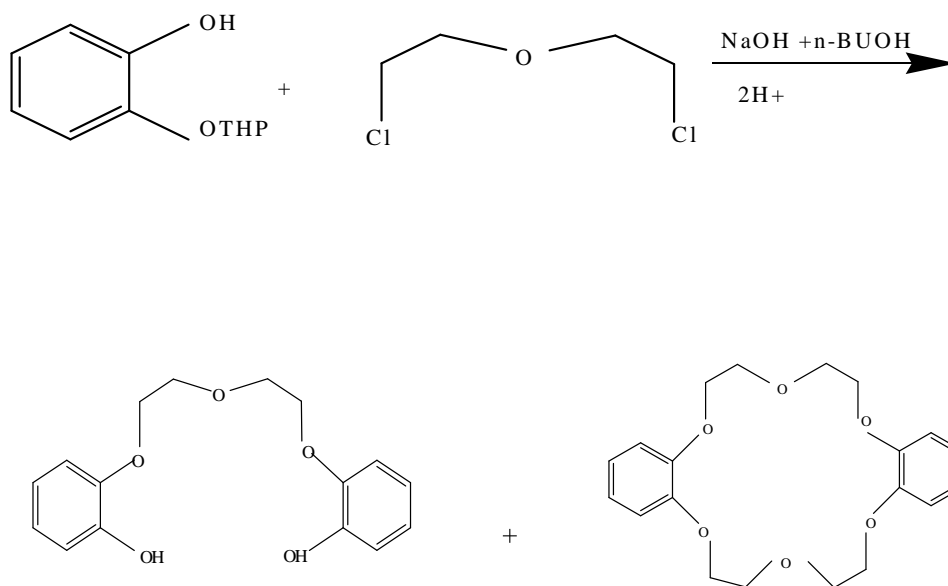
فصل اول

آشنایی با ترکیبات کربون اترها

۱-۱ مقدمه

کرون به گونه ای از ترکیبات شیمیایی درشت حلقوی گفته می شود که از نظر شکل، ظاهری مشابه تاج داشته باشند. این ترکیبات با عنوان ماکروسیکل های چند گانه و ماکروهتروسیکل ها نیز شناخته میشوند.

چارلز پدرسون^۱ در سال ۱۹۶۷ بطور اتفاقی گونه ای از ترکیبات شیمیایی را که او آنها را کرون نامید، کشف کرد و توانایی ایجاد کمپلکس بین کراون و یون های فلزی را اثبات نمود. این آزمایش مربوط به واکنش کاتکول که یک گروه هیدروکسیل آن محافظت شده بود، بادی کلرواتیل اتر برای رسیدن به محصول اصلی بیس [۲- (ارتوهیدروکسی فنوکسی) - اتیل] اتر بود.



¹ -Pederson

محصول فرعی جدا شده، به عنوان یک پلی اتر ماکروسیکلک شناسایی شد. این ترکیب که دی بنز و ۱۸-کرون - ۶ (DB18C6) بود، با نمک‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی کمپلکس‌های پایداری تشکیل می‌داد که در حلال‌های آلی حل می‌شدند.

پس از اکتشافات اولیه، پدرسون بیش از ۶۰ کرون اتر دیگر را به منظور تأیید و بهینه کردن اندازه حلقه جهت تشکیل کمپلکس با تعداد وسیعی از کاتیون‌ها تهیه نمود [۸-۱۱]. از آن زمان به بعد، مطالعه کرون اترها با سرعتی باورنکردنی گسترش یافت و سنتز انواع مختلف کرون اترها از قبیل دی‌استر کرون اترها، آزاکرون اترها، تیاکرون اترها و کرون اترهای کایرال گزارش شد.

همچنین خواص متنوعی از این ترکیبات از قبیل قابلیت کمپلکس دهنده‌گی با تعداد زیادی از کاتیون‌های فلزی، غیرفلزی و حتی مولکول‌های خنثی به ثبت رسیده است [۹-۱۰].

جایزه نوبل سال ۱۹۸۷ به سه دانشمند به نام‌های پدرسون [۱۱]، کرام^۲ [۱۲] و لن^۳ [۱۳] که در زمینه شیمی مهمان-میزبان و شیمی درشت مولکولها خدمات ارزنده‌ای داشته‌اند، اهدا شد.

۱-۲ طبقه بندی ترکیبات کرون

براساس تعداد حلقه، نوع هترواتم، گروه‌های عاملی و ساختار سه بعدی، می‌توان کرون‌ها را طبقه بندی کرد. در یک طبقه بندی کلی کرون‌ها به دو دسته تک حلقوی و چند حلقه ای تقسیم می‌شوند، ترکیبات تک حلقه ای شامل دودسته هستند.

^۲ -Cram

^۳ -Lehm

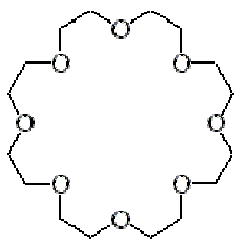
۱- ترکیبات کرون که دارای یک نوع اتم دهنده بوده و شامل کرون اترها، آزاکرون و تیاکرون می باشند. که به ترتیب اتمهای اکسیژن، نیتروژن و گوگرد، اتمهای دهنده می باشند. شکل (۱-۲)

۲- کرون اترهایی که دارای چند نوع اتم دهنده می باشند و شامل آزا کرون اترها، تیاکرون اترها و آزا تیاکرون اترها می باشند و به ترتیب در ساختمان آنها اتمهای نیتروژن و اکسیژن، گوگرد و اکسیژن، نیتروژن و گوگرد وجود دارند.

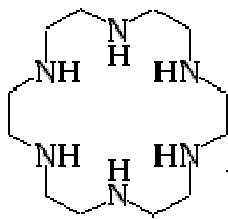
ترکیبات چند حلقه ای شامل ترکیبات دو حلقه ای درشت و سه حلقه ای درشت می باشند که دارای چند اتم دهنده می باشند. ترکیبات دو یا سه حلقه ای که در ساختمان آنها چند اتم دهنده وجود دارد و در سر پلهای آنها اتم نیتروژن با عدد کئوردیناسیون ۳ واقع است، کریپتند^۴ نامیده می شوند. کریپتندها توسط لن و همکارانش تهیه شدند و کمپلکس های آنها با کاتیون های فلزی بررسی شدند [۱۷-۱۴].

در شکل ۱-۲، ساختمان برخی از کرون اترها و کریپتند هانشان داده شده اند .

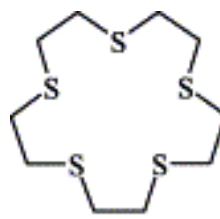
⁴ -Cryptand



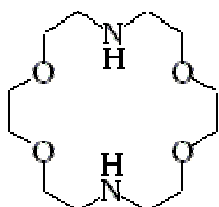
(a)-24 –crown-8



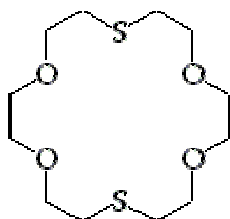
(b)-Hexa aza -18-crown-6



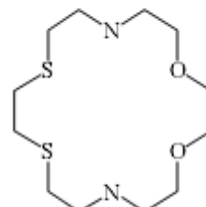
(c) penta thia – 15 crown -5



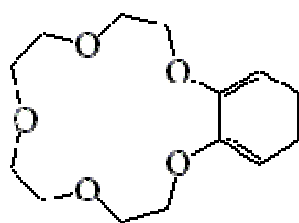
(d)1,10-diaza-18-crown-6



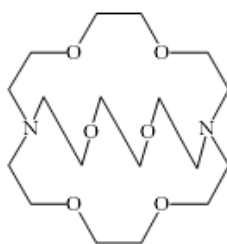
(e)1,10 –dithia -18- crown -6



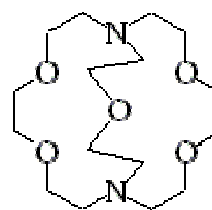
(f)1,10 – diaza – 4,7- dithia -18-crown-6



(g) benzo-15-crown-5



(h) 2,2,2 - cryptand

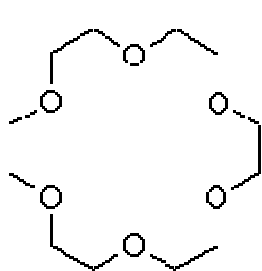


(i)4,7,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo [8.8.5] tricosane

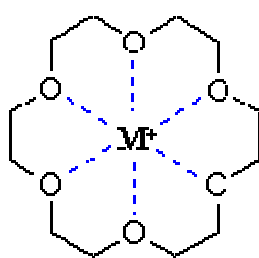
شکل (۱-۲) ساختار و نام برخی کرون ها و کریپتندها

۳-۱ کمپلکس‌های ترکیبات کرونی:

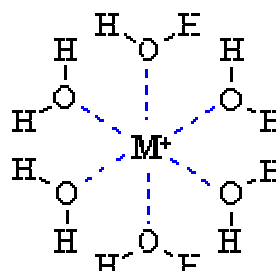
ترکیبات کرون قادر به تشکیل کمپلکس‌های مختلف با استوکیومتری های گوناگون با کاتیون‌های فلزی و غیر فلزی، گونه‌های معدنی- آلی و مولکول‌های خنثی می‌باشند.



18-Crown-6



complex



hydration of a metal ion

ابتدا تصور می‌شد که این کمپلکس‌ها فقط بصورت ۱:۱ و یا ML هستند ولی بعدها مشخص شد که حالات دیگر هم امکان‌پذیر است، که شامل M_2L ، ML_3 ، ML_2 ، ML_5 و غیره می‌باشند (M علامت یون یا مولکول مهمان و L نشانگر لیگاند یا کرون است) [۱۸].

در بین عوامل مختلف موثر بر نوع کمپلکس تشکیل شده بین کرون و یک کاتیون فلزی که شامل دانسیته بار کاتیون، نوع کاتیون، احتمال تغییر شکل لیگاند در حین واکنش، انرژی حلال پوشی گونه‌ها، نوع کرون و ... می‌باشند، نسبت اندازه کاتیون و حفره لیگاند عامل تعیین کننده و اصلی برای استوکیومتری است [۱۹]. چنانچه اندازه تقریبی حفره لیگاند و کاتیون برابر باشد، یک کمپلکس ۱:۱ (ML) تشکیل می‌گردد اما اگر اندازه کاتیون بزرگتر از حفره لیگاند باشد، کمپلکس‌های ساندویچی یا زنجیری تشکیل می‌شوند و کاتیون بین لیگاند قرار می‌گیرد که با مشارکت حلقه‌های کرون کمپلکس تشکیل می‌گردد.

از خصوصیات برجسته ترکیبات کرونی، توانایی تشکیل کمپلکس‌های پایدار با کاتیونهای فلزی است. در طی تشکیل کمپلکس، ترکیب کرون به عنوان یک حامل یون عمل کرده و یونها را از یک فاز به فاز دیگر انتقال می‌دهد. این اثر در سیستم‌های بیولوژیکی کاربرد قابل ملاحظه‌ای دارد [۲۰].

۱-۴ خواص مهم کرون اترها

ترکیبات کرون، ترکیبات درشت حلقوی بدون باری هستند که شامل اتم‌های کربن، هیدروژن و اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و یا گوگرد می‌باشند. هر هترو اتم بین دو اتم کربن قرار می‌گیرد. مهمترین خواص ترکیبات کرون این است که بطور انتخابی با کاتیون‌های فلزی کمپلکس می‌دهند. قرار گرفتن کاتیون فلز در حفره کرون اتر به دلیل برهم کنش‌های الکترواستاتیکی یون - دوقطبی بین کاتیون و هترو اتم دهنده در ساختمان حلقوی کرون است. وقتی کمپلکس تشکیل می‌شود، کاتیون فلزی مانند یک کلید درون قفل قرار می‌گیرد. این ترکیبات دارای یک قسمت آبدوست داخلی و یک قسمت خارجی چربی دوست می‌باشند. به دلیل جهت‌گیری اتم‌های اکسیژن به طرف حلقه و گروه‌های متیلن به بیرون حلقه، قسمت خارجی کمپلکس خاصیت چربی دوستی دارد و این عامل باعث حل شدن کمپلکس‌ها در حلالهای غیر قطبی می‌گردد و از این خاصیت برای حل کردن جامدات یونی استفاده می‌شود [۲۱].

۱-۵ عوامل موثر بر پایداری کمپلکس‌های کرون اتر

فرایند تشکیل کمپلکس به عوامل زیادی بستگی دارد. خواص لیگاند، کاتیون و حلال مهمترین پارامترهای موثر بر ثبات پایداری کمپلکس‌ها می‌باشند. عواملی که پایداری کمپلکس‌های کرون اتر را تحت تاثیر قرار می‌دهند، عبارتند از:

۱-۵-۱ نسبت اندازه کاتیون به حفره لیگاند

یکی از مهمترین عوامل موثر بر پایداری کمپلکس های کرون-کاتیون، نسبت اندازه کاتیون فلزی، به حفره کرون اتر می باشد. هرچه اندازه ها به هم نزدیک تر باشند، برهم کنش ها قوی تری بین کاتیون واتم های دهنده حلقه لیگاند صورت گرفته و کمپلکس پایداری بیشتری تشکیل می شود. اگرچه اندازه نسبی کاتیون و حفره لیگاند در پایداری کمپلکس اهمیت زیادی دارد ولی مواردی نیز گزارش شده اند که قاعده فوق رعایت نمی شود. Takeda و همکارانش در سال ۱۹۹۹ تشکیل کمپلکسهای 18C6 و DB18C6 را با کاتیونهای Zn^{2+} و Cd^{2+} در آب با استفاده از روش هدایت سنجی مورد بررسی قرار دادند (شعاع یونی Zn^{2+} و Cd^{2+} را با اعداد کئوردیناسیون ۶ به ترتیب ۴۴/۹۵ و ۴۴/۹۵ آنگستروم است و شعاع حفره 18C6 نیز حدود $1/38A^{\circ}$ می باشد). آنها مشاهده کردند که کاتیون Zn^{2+} با کرون اترهای فوق نسبت به کاتیون Cd^{2+} ، کمپلکس های پایداری بیشتری تشکیل می دهد [۲۲-۲۴].

این عامل فقط هنگامی به عنوان عامل اصلی تعیین کننده پایداری است که اندازه کاتیون برای ورود به حفره لیگاند به اندازه کافی کوچک باشد. در مورد کاتیون هایی که برای ورود به حلقه بزرگ هستند، برهم کنشی قابل ملاحظه ای که منجر به تشکیل کمپلکس قوی شود، رخ نمی دهد و عوامل دیگر از جمله انرژی حلاله شدن کاتیون، لیگاند و کمپلکس غالب می باشند.

چنانچه کاتیون خیلی از حفره کرون کوچکتر باشد، کرون می تواند از حالت صورت بندی صفحه ای پایدار خود خارج شود تا یون فلز را نگهدارد که این مورد به هنگام تشکیل کاتیون کمپلکس بین ۱۸- کرون-۶ با کاتیونهای Zn^{2+} و Cd^{2+} مشاهده شده است [۲۵ و ۲۶]. چنانچه حفره لیگاند بزرگتر باشد، به علت انعطاف پذیری بالا می تواند از طریق پیچش، اندازه حفره خود را برای انطباق بهتر با ابعاد کاتیون های کوچکتر کاهش دهد.

۱-۵-۲ تعداد و نوع اتم های دهنده لیگاند

هرچه تعداد اتم های دهنده حلقه کرون اتر بیشتر باشد، کمپلکس پایدارتری تشکیل می شود، به عبارتی با افزایش تعداد اتم های دهنده حلقه لیگاند و در نتیجه انعطاف پذیری لیگاند، کاهش پایداری ناشی از عدم انطباق نسبی اندازه ها جبران می شود.

پایداری کرون اتر ها و انتخاب گری آنها به نوع اتم های دهنده حلقه نیز بستگی دارد. کمپلکس های کرون اتر با یونهای فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، لانتانیدها نسبت به کاتیونهای عناصر واسطه پایدارترند [۲۷]. کمپلکس های آزا کرون ها و تیا کرون ها با کاتیونهای عناصر واسطه نسبت به کاتیون های فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و لانتانیدها پایدارتر می باشند. این مشاهدات با مفهوم اسید-باز سخت و نرم توجیه می شود. بازهای سخت تمایل به برهم کنش با اسید های سخت و بازهای نرم به اندر کنش با اسید های نرم دارند. اکسیژن یک باز لوپس سخت است که با کاتیون های قلیایی و قلیایی خاکی که اسید های سخت می باشند، تشکیل پیوندهای قویتر می دهد. گوگرد و نیتروژن که جزو بازهای نرم محسوب می شوند، با کاتیون های فلزات واسطه به عنوان اسید نرم، پیوندهای قویتری تشکیل می دهند [۳۱-۲۸].

۱-۵-۳ آرایش فضایی مواضع پیوندی لیگاند

آرایش فضایی کرون اتر وهسته و اتم های موجود در حلقه ی آن و نیز جهت یابی جفت الکترونیهای آزاد در اتم های دهنده اکسیژن، در ثبات پایداری کمپلکس ها دخالت دارند [۳۲]. بطوری که مقادیر ثابت تشکیل کمپلکس در ایزومر های مختلف یک ترکیب یکسان نیست. هرچه تقارن اتم های دهنده بیشتر باشد و بر روی یک صفحه قرار گیرند، کمپلکس پایدارتری حاصل می شود. برای مثال ثابت پایداری کمپکس های حاصل از چهار ایزومر DC18C6 با کاتیون های قلیایی به ترتیب زیر می باشد:



این اختلاف ناشی از تفاوت در آرایش فضایی اتم های اکسیژن حلقه کرون اتر می باشد [۳۳و۳۴].

۱-۵-۴ قدرت بازی لیگاند :

پایداری کمپلکس با افزایش قدرت بازی لیگاند، افزایش می یابد. قدرت بازی اتم اکسیژن که به یک اتم کربن آلفاتیک متصل است، از قدرت اتم اکسیژن یک حلقه آروماتیک بیشتر می باشد. به عنوان مثال وجود حلقه آروماتیک در $B15C5$ باعث توزیع نامتقارن باربر روی اتم های اکسیژن و نزدیک شدن بار منفی به حلقه بنزنی می شود. در حالی که توزیع بار در $15C5$ روی اتم های اکسیژن متقارن است. بنابراین، برهم کنش بین کاتیون ولیگاند در کمپلکس $(B15C5.Na)^+$ از کمپلکس $(15C5.Na)^+$ ضعیف تر بوده و کمپلکس آن از پایداری کمتری برخوردار است [۳۵].

۱-۵-۵ بار کاتیون :

در مورد کاتیون هایی که شعاع تقریباً یکسانی دارند، بار کاتیون از عواملی است که بر پایداری کمپلکس تاثیر می گذارد. کاتیونهای دوظرفیتی نسبت به کاتیون های یک ظرفیتی با شعاع تقریباً یکسان، کمپلکس های قویتری تشکیل می دهند. البته در مورد کاتیون های کوچک با افزایش بار به دلیل افزایش حلال پوشی کاتیون توسط ملکولهای حلال، پایداری کمتر می شود [۳۶].

۱-۵-۶ اثر گروههای استخلافی حلقه کرون

گروههای استخلافی موجود در حلقه بر میزان برهم کنش بین کاتیون ها با اتم های دهنده کرون موثر می باشند. گروه های استخلافی باعث تغییر صورت بندی و انعطاف پذیری حلقه می شوند. از طرف دیگر قدرت الکترون دهنده گی اتم دهنده لیگاند را نیز تحت تاثیر قرار می دهند. تاثیر گروههای استخلافی بر پایداری کمپلکس ها، بستگی به اندازه کاتیون دارد. هرچه کاتیون بزرگتر باشد چون با تعداد بیشتری از محل های دهنده برهم کنش دارد، لذا تحت تاثیر

استخلاف قرار می گیرد. اما کاتیون های کوچکتر با تمام محل های دهنده حلقه درگیر نبوده قرار می دهند. تاثیر گروههای استخلافی بر پایداری کمپلکس ها، بستگی به اندازه کاتیون دارد. هرچه کاتیون بزرگتر باشد چون با تعداد بیشتری از محل های دهنده برهم کنش دارد، لذا تحت تاثیر استخلاف قرار می گیرد. اما کاتیون های کوچکتر با تمام محل های دهنده حلقه درگیر نبوده، لذا شانس انتخاب داشته و موضعی که قدرت بازی بیشتری دارند، انتخاب می نمایند، لذا کمتر تحت تاثیر استخلاف قرار می گیرند [۳۷].

۱-۵-۷ اثر حلال:

تشکیل کمپلکس در محلول، یک رقابت بین لیگاند و ملکولهای حلال برای برقراری پیوند با کاتیون است. هنگام تشکیل کمپلکس، لیگاند جایگزین ملکولهای حلالی می شود که کاتیون را حلال پوشی کرده اند. از طرفی لیگاند نیز به هنگام تشکیل کمپلکس باید حلال زدایی شود. هرچه خصلت بازی حلال بیشتر باشد، حلال پوشی کاتیون نیز قوی تر خواهد بود و جایگزینی لیگاند به جای ملکولهای حلال اطراف کاتیون، انرژی بیشتری لازم خواهد داشت. عواملی از قبیل عدد دهنده گی، ثابت دی الکتریک، شکل فضایی و اندازه ملکولهای حلال نیز در فرایند تشکیل کمپلکس موثر می باشند [۳۸-۴۰]. ثابت دی الکتریک حلال بر روی پایداری کمپلکس ها و تشکیل جفت یون ها موثر است. واکنش های تشکیل کمپلکس از دو نظر تحت تاثیر ثابت دی الکتریک حلال قرار می گیرند، نخست این که میزان انرژی حلاله شدن گونه ها به ثابت دی الکتریک بستگی دارد و با افزایش ثابت دی الکتریک افزایش می یابد. ثانیاً برهم کنش های الکترواستاتیکی بین گونه های باردار موجود در محلول، یعنی برهم کنش های یون-حلال و یون-لیگاند تحت تاثیر ثابت دی الکتریک قرار می گیرند. در ثابت های دی الکتریک پایین به دلیل برهم کنش های قوی الکترواستاتیکی، قابلیت انحلال پذیری نمک کاهش یافته و امکان تشکیل جفت یون افزایش می یابد.

علی رغم اهمیت ثابت دی الکتریک در میزان حلال پوشی گونه ها و تعیین قابلیت حلاله کنندگی حلال ها شواهد نشان می دهند که تنها ثابت دی الکتریک حلال ها نمی تواند در همه موارد

بیانگر قابلیت حلاله کنندگی آن هاباشد. برای مثال گاتمن نشان داد که حلال پیریدین ($\epsilon=12/3$) با داشتن ثابت دی الکتریک پایین، بسیاری از ترکیبات یونی را به خوبی حل می نماید. در حالی که HCN ($\epsilon=123$) یک حلال نسبتاً ضعیف است. این مشاهدات نشان می دهند که باید تاثیر عوامل دیگری از قبیل قابلیت الکترون دهندگی حلال های قدرت الکترون پذیرندگی حلال ها و یا خاصیت اسیدی و بازی آن ها نیز در این مورد در نظر گرفته شوند. میزان حلاله شدن کاتیون هادریک حلال به قابلیت الکترون دهندگی حلال بستگی دارد. تاکنون مقیاس های عددی متعددی برای نشان دادن توانایی دهندگی حلال های پیشنهاد شده اند که مهم ترین آنها عدد دهندگی گاتمن می باشد. با افزایش عدد دهندگی حلال ثابت پایداری کمپلکس ها کاهش می یابد.

۱-۵-۱۸ اثر آنیون :

تشکیل کمپلکس کرون اثر ها با کاتیون های فلزی تحت تاثیر آنیون های همراه کاتیون نیز قرار می گیرد. برای مثال، انحلال نمک های هالوژنه KX در یک محیط غیر قطبی که دارای DC18C6 است از Cl به Br و I ، به ترتیب افزایش می یابد [۴۲].

تشکیل کمپلکس ها با کاهش قدرت هسته دوستی آنیون همراه کاتیون افزایش می یابد. هنگام تشکیل کمپلکس آنیون باعث فاصله گرفتن از اتم های دهنده حلقه لیگاند و در بعضی موارد سبب خروج آن از حلقه می شود و در نتیجه روی ثابت پایداری کمپلکس اثر می گذارد. در محیط های آلی، آنیونهای بزرگ با دانسیته بار کم، بهتر از آنیون های کوچک با دانسیته بار بالا حلال پوشی می شوند [۴۳].

درحالی که در محیط های آبی این حالت عکس است. در حلالهای پروتیک، احتمال بیشتری برای ایجاد پیوند هیدروژنی بین آنیونهای کوچک و حلال وجود دارد و در حلالهای غیر پروتیک قطبی، آنیونهای بزرگ به علت قطبش پذیری، بیشتر حلال پوشی می شوند [۴۴].

۱-۶ کاربرد ترکیبات کرونی:

کرون اترها ترکیبات سمی هستند که ممکن است باعث از بین رفتن بعضی بافتها مثل پوست، چشم و ریه ها شوند. به همین خاطر باید از تشکیل بخار یا اسپری آن اجتناب کرد. از کرون اترها در موارد زیادی استفاده می شود که در ذیل به برخی از آنها اشاره شده است.

۱- جداسازی ایزوتوپها: کرونها با بازوهای جانبی مختلف از جمله پلیمر، رزین و ... در جداسازی یونها کاربرد دارد. ایزوتوپ سنگین تر در هنگام جداسازی در فاز رزین و ایزوتوپ سبک تر در فاز محلول جمع می شود. برای مثال ایزوتوپ ${}^6\text{Li}^+$ از ${}^7\text{Li}^+$ را جدا کرده اند دلیل آن این است که قدرت کمپلکس دادن ${}^6\text{Li}^+$ با لیگاند در فاز رزین بیشتر از ${}^7\text{Li}^+$ می باشد [۴۵].

۲- تهیه حس گرهای شیمیایی: در تهیه حس گرهای شیمیایی، عامل انتخابگری یونهای خاص که باعث تغییر در جذب UV و یا فلورسانس شود، یک فاکتور مناسب است [۴۶].

۳- جداسازی و تعیین غلظت کاتیونهای قلیایی و قلیایی خاکی [۴۷]

۴- جداسازی ترکیبات فعال نوری [۴۸]

۵- جداسازی و خالص سازی فلزات سنگین

۶- جداسازی لانتانیدها

۷- در کروماتوگرافی یونی برای جداسازی آمینها [۴۹]

۸- استفاده در ساخت الکترودهای غشایی ویژه [۵۰]