



دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه

عنوان:

مطالعه واکنشهای تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت حلقوی
DB-18-Crown-6 و لیگاند N-Phenylaza-15-Crown-5
با کاتیون زیر کونیل در مخلوط دوجزئی حلالها به روش هدایت سنجی

استاد راهنما:

دکتر غلامحسین رونقی

استاد مشاور:

دکتر محمدحسین اربابزوار

تحقیق و نگارش:

بهجت دیمی نیت

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: کلیاتی درباره کرون اترها

۲	۱-۱- مقدمه.....
۳	۱-۲- طبقه بندی ترکیبات کرون.....
۵	۱-۳- شیمی میزبان - مهمان.....
۶	۱-۴- کمپلکس های ترکیبات کرون.....
۷	۱-۵- عوامل موثر بر پایداری کمپلکس های کرون اترها.....
۸	۱-۶- بررسی اثرات حلال در فرایند تشکیل کمپلکس کرون اترها.....
۹	۱-۷- کاربرد کرون اترها.....
۱۰	۱-۸- سابقه تحقیقات در مورد کرون اترها و کمپلکس های آنها.....
۱۲	۱-۹- معرفی پروژه.....

فصل دوم: بخش تجربی و بررسی واکنش های تشکیل کمپلکس به روش هدایت سنجی

۱۵	۲-۱- بخش تجربی.....
۱۵	۲-۱-۱- مقدمه.....
۱۵	۲-۱-۲- مواد مورد استفاده.....
۱۶	۲-۱-۳- دستگاهها و لوازم مورد استفاده.....
۱۷	۲-۱-۴- روش انجام آزمایشات.....
۱۹	۲-۲- بررسی واکنش های تشکیل کمپلکس به روش هدایت سنجی.....
۱۹	۲-۲-۱- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس با استفاده از داده های هدایت سنجی.....
۲۲	۲-۲-۲- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس با استفاده از یک نرم افزار کامپیوتری.....
۲۲	۲-۲-۳- محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس.....

فصل سوم: مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت حلقوی

۵-Crown-۱۵-N-Phenylaza با کاتیون ایتريوم در مخلوط دوجزئی حلالها

- ۳-۱- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $N - Phenylaza - 15C5$ با کاتیون ایتريوم در سیستم دو جزئی استونیتریل - متانول ۲۶
- ۳-۲- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $N - Phenylaza - 15C5$ با کاتیون ایتريوم در سیستم دو جزئی استونیتریل - پروپانول ۴۱
- ۳-۳- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $N - Phenylaza - 15C5$ با کاتیون ایتريوم در سیستم دو جزئی استونیتریل - ۱ و ۲ دی کلرواتان ۵۴
- ۳-۴- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $N - Phenylaza - 15C5$ با کاتیون ایتريوم در سیستم دو جزئی استونیتریل - آب ۶۵
- بحث و نتیجه گیری ۷۶

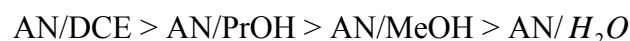
فصل چهارم: مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت حلقوی

۶-Crown-۱۸-DB با کاتیون زیر کونیل در مخلوط دوجزئی حلالها

- ۴-۱- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $DB18C6$ با کاتیون زیر کونیل در سیستم دو جزئی استونیتریل - متانول ۸۱
- ۴-۲- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $DB18C6$ با کاتیون زیر کونیل در سیستم دو جزئی ۱ و ۲ دی کلرواتان - متانول ۹۵
- ۴-۳- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $DB18C6$ با کاتیون زیر کونیل در سیستم دو جزئی نیترومتان - متانول ۱۰۸
- ۴-۴- مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند $DB18C6$ با کاتیون زیر کونیل در سیستم دو جزئی اتیل استات - متانول ۱۲۰
- بحث و نتیجه گیری ۱۳۳
- ۴-۵ - پیشنهادات ۱۳۵
- پیوست ۱۳۶
- منابع ۱۳۹

چکیده

فرایند تشکیل کمپلکس کاتیون Y^{3+} با لیگاند درشت حلقوی ۵-N-phenylaza-15-crown-5 در حلال‌های غیر مائی استونیتریل (AN)، متانول (MeOH) و پروپانول (PrOH) و مخلوط دو جزئی حلال‌های استونیتریل - متانول (AN/MeOH)، استونیتریل - پروپانول (AN/PrOH)، استونیتریل - ۱ و ۲ دی‌کلرواتان (AN/DCE) و استونیتریل - آب (AN/ H_2O) و همچنین واکنش تشکیل کمپلکس کاتیون ZrO^{2+} با لیگاند 6-dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) در مخلوط دو جزئی حلال‌های استونیتریل - متانول (AN/MeOH)، ۱ و ۲ دی‌کلرواتان - متانول (DCE/MeOH)، نیترومتان - متانول (NM/MeOH) و اتیل استات - متانول (EtOAc/MeOH) در دماهای مختلف با استفاده از روش هدایت سنجی مورد مطالعه قرار گرفتند. داده‌های هدایت سنجی نشان می‌دهند که در همه سیستم‌های حلالی، استوکیومتری کمپلکس‌ها از نوع ۱:۱ می‌باشد و بین تغییرات $\log K_f$ بر حسب ترکیب مخلوط حلال‌ها یک رابطه غیر خطی مشاهده می‌شود. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده به نوع و ترکیب مخلوط حلال‌ها وابسته می‌باشند. ترتیب پایداری کمپلکس $(Ph-N15C5.Y)^{3+}$ در سیستم‌های دو جزئی از حلال‌های مورد مطالعه در دمای $25^{\circ}C$ و $35^{\circ}C$ به صورت زیر می‌باشد:



و در حلال‌های غیر مائی خالص و در دماهای متفاوت، ترتیب پایداری کمپلکس مذکور به صورت

زیر مشاهده می‌گردد:



داده‌های به دست آمده نشان می‌دهند که ترتیب پایداری کمپلکس $(DB18C6.ZrO)^{2+}$ در

سیستم‌های دو جزئی از حلال‌های مورد مطالعه در دمای $35^{\circ}C$ به صورت زیر می‌باشد:



مقادیر کمیت‌های ترمودینامیکی استاندارد (ΔH° و ΔS°) برای تشکیل کمپلکس‌ها از وابستگی دمایی ثابت تشکیل کمپلکس‌ها بدست آمدند. نتایج نشان می‌دهند که پارامترهای ترمودینامیکی واکنش‌های تشکیل کمپلکس به طبیعت و ترکیب مخلوط حلال‌ها وابسته می‌باشند و واکنش تشکیل کمپلکس $(Ph-N15C5.Y)^{3+}$ از لحاظ انتالپی و انتروپی مساعد می‌باشد در حالیکه واکنش تشکیل کمپلکس $(DB18C6.ZrO)^{2+}$ از لحاظ انتروپی مساعد و از لحاظ انتالپی نامساعد می‌باشد.

کلمات کلیدی: کاتیون Y^{3+} ، لیگاند درشت حلقوی ۵ N-phenylaza-۱۵-crown-۵، کاتیون ZrO^{2+} ،

لیگاند ۶-dibenzo-۱۸-crown-۶، هدایت‌سنجی

فصل اول

کلیاتی درباره کرون اترها

۱-۱- مقدمه

از زمانی که پدرسون^۱ مطالعات خود را در زمینه کرون اترها آغاز کرد [۱،۲]، توانایی قابل ملاحظه اترهای درشت حلقوی برای تشکیل کمپلکس‌های گزینش پذیر با کاتیونهای فلزی یک موضوع مورد توجه در شیمی کوئوردینانسیون قرار گرفته است. تعداد زیادی از کرون اترها تهیه و اصلاح شده‌اند تا کرائی آنها برای تشکیل کمپلکس با یونهای فلزی، یونهای غیر فلزی و ملکولهای خنثی مورد بررسی قرار گیرد [۳-۵].

کرون اترهایی که در ابتدا تعریف شدند، ترکیباتی با اتمهای اکسیژن اتری متعدد گنجانده شده در یک اسکلت تک حلقه بودند و چون مطالعات کریستالوگرافی [۶] نشان دادند که اکسیژنهای حلقه بر روی کاتیون در کمپلکسهای کرون اتر تشکیل یک تاج می‌دهند، به عنوان کرون (تاج) اهمیت جهانی یافتند.

امروزه ترکیبات درشت حلقوی وجود دارند که در حلقه خود دارای اتمهای نیتروژن و گوگرد می‌باشند. ترکیبات کرون خنثی بوده و دارای یک حفره غنی از الکترون (جفت الکترونهای آزاد اکسیژن) می‌باشند که پیوند با کاتیون در آنجا اتفاق می‌افتد، در حالیکه سطح بیرونی آنها آب‌گریز است.

مطالعه کرون اترها و مشتقات آنها به پیشرفتهای مهم در زمینه شناسایی ملکولی و نیز پیدایش ایده‌های جدید مانند شیمی سوپراملکولی منجر شده است. در سال ۱۹۸۷ پدرسون [۷]، کرام^۲ [۸] و لهن^۳ [۹] به خاطر پیشرفتهای مهم در شیمی میزبان - مهمان و سوپراملکولی جایزه نوبل دریافت کردند.

^۱ - Pederson

^۲ - Cram

^۳ - Lehn

۱-۲- طبقه بندی ترکیبات کرون

ترکیبات کرون را به دو دسته تک حلقه‌ای و چند حلقه‌ای تقسیم می‌کنند.

۱- ترکیبات کرون تک حلقه‌ای: این ترکیبات را بر حسب نوع اتم دهنده الکترون به صورت زیر طبقه بندی می‌کنند. کرون اترها که در این ترکیبات فقط اتم اکسیژن به عنوان دهنده الکترون در حلقه وجود دارد و اگر به جای تعدادی از اتمهای اکسیژن، گروههای NH، NR و یا اتم N جایگزین شود از لفظ آزا^۱ کرون اتر استفاده می‌شود و اگر اتمهای گوگرد قرار گیرد تیا^۲ کرون اتر نامیده می‌شود. چنانچه هر سه نوع اتم اکسیژن، گوگرد و نیتروژن در ساختمان وجود داشته باشد، آزا تیا کرون اتر نامیده می‌شود.

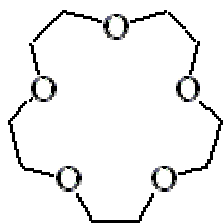
۲- ترکیبات کرون چند حلقه‌ای: این ترکیبات را بر اساس نوع اتمهای دهنده و تعداد حلقه‌های موجود می‌توان به دو دسته ترکیبات دو حلقه‌ای درشت و ترکیبات سه حلقه‌ای درشت طبقه بندی کرد. این نوع ترکیبات عموماً دارای چند نوع اتم دهنده می‌باشند و به طور کلی این ترکیبات چند حلقه‌ای را کریپتند^۳ می‌نامند.

ساختمان برخی از کرون اترها در شکل ۱-۱ آورده شده است.

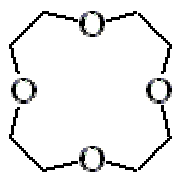
^۱ - Aza

^۲ - Thia

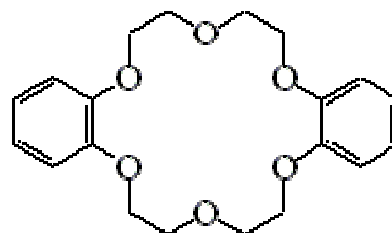
^۳ - Cryptand



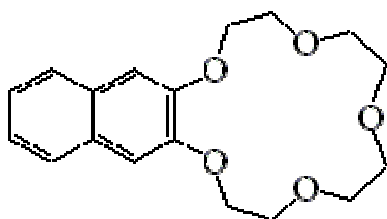
15-Crown-5



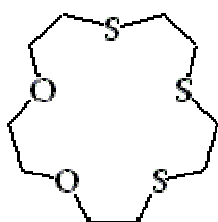
12-Crown-4



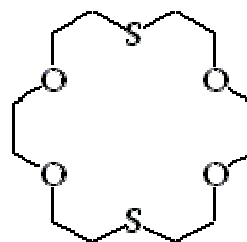
Dibenzo-18-Crown-6



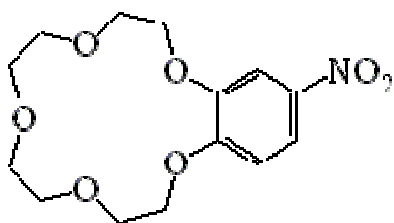
2,3-Naphto-15-Crown-5



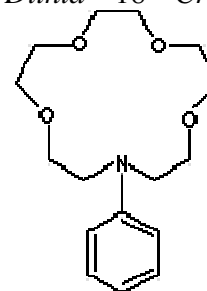
1,4,7-Thrithia-15-Crown-5



1,10-Dithia-18-Crown-6



4-Nitrobenzo-15-Crown-5



N-Phenylaza-15-Crown-5

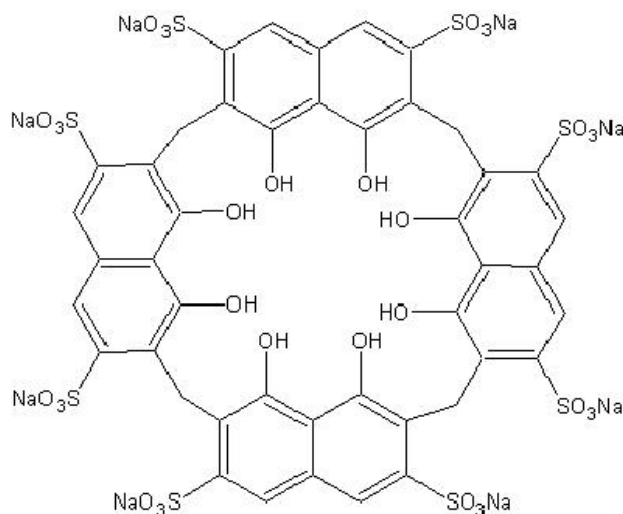
شکل (۱-۱): ساختمان برخی از کرون اترها

۱-۳- شیمی میزبان - مهمان

ویژگی اصلی کرون اترها، ایجاد کمپلکس بین اکسیژنهای اتری با یونهای مختلف است. اگر که کاتیونهای فلزی به درون حفره کرون اتر نفوذ کنند بین اکسیژنهای به دام می‌افتند، در نتیجه شیمی کرون اترها به عنوان شیمی میزبان - مهمان نامیده می‌شود که در آن کرون اتر به عنوان میزبان گونه‌های یونی را که نقش مهمان دارند در خود نگه می‌دارد. درجه بالای گزینش پذیری، ترکیب کرون را قادر می‌سازد تا اتمهای مهمان را در یک محلول شناسایی کرده و اطراف آن بپیچد.

شیمی میزبان - مهمان کرون اترها می‌تواند به عنوان کلیدی برای شناسایی حرکت عناصر اساسی در بدن باشد و نقش بخش بسیار پیچیده واکنشهای بیوشیمیایی مانند عمل آنزیمها را ایفا کند. علاوه بر این، کرون اترها در سیستم PTC (کاتالیزور انتقال فاز) استفاده می‌شوند و در افزایش حلالیت ترکیبات غیر آلی در حلالهای آلی برای انجام واکنشهای شیمیایی نقش دارند [۱۰].

علی‌رغم اینکه کرون اترها به عنوان میزبان برای یونهای فلزی عمل می‌کنند، مواردی گزارش شده است که کرون اترها خودشان می‌توانند مهمان حلقه‌های ماکروسیکلیک بزرگتر باشند. در سال ۱۹۹۵ تان گزارش داد که $DB18C6$, $18C6$, $15C5$ یافت شده‌اند که در داخل حفره سیکلو تترا کروموتروپیلین قرار گرفته‌اند. ساختار این ترکیب درشت حلقوی در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): ساختمان سیکلو تترا کروموتروپیلین (Cyclotetrametropylene)

۴-۱- کمپلکس‌های ترکیبات کرون

کرون اترها علاوه بر کاتیونهای فلزی، با سایر گونه‌های آلی و معدنی نیز تشکیل کمپلکس می‌دهند، کمپلکس مربوط به واکنش $18C6$ با NH_4^+ و $t-C_4H_9$ در متیل سیانید، نمونه‌هایی از این کمپلکس‌ها می‌باشند. علاوه بر این، تشکیل کمپلکس بین کرون اترها با Br_2 ، HI و تیواوره در استونیتریل مواردی از واکنش آنها با گونه‌های مولکولی و خنثی می‌باشند [۱۱].

در کرون اترهایی که با کاتیونهای فلزی تشکیل کمپلکس می‌دهند، عموماً وقتی که شعاع یون فلزی با شعاع حفره لیگاند منطبق باشد، کمپلکس‌های پایدارتری ایجاد می‌شود. اندازه حفره برای چند کرون اتر و اندازه چند کاتیون فلزی در جدول (۱-۱) ارائه شده‌اند.

یک دلیل آشکار برای گزینش پذیری انطباق اندازه این است که وقتی اندازه حفره لیگاند و یون فلزی بر هم منطبق است، یون فلزی در مرکز حفره لیگاند و در صفحه لیگاند قرار گرفته و با اتمهای دهنده الکترون در فاصله مناسب‌تری قرار می‌گیرد. این محیط باعث برهمکنش الکترواستاتیکی قوی‌تر بین کاتیون فلزی و لیگاند و لذا پایداری بیشتر کمپلکس می‌شود.

به طور کلی، در تشکیل کمپلکس کرون اترها با کاتیون‌ها، وقتی که اندازه کاتیون به اندازه حفره کرون اتر نزدیک باشد، یک کمپلکس ۱:۱ مانند $(18C6.K)^+$ تشکیل می‌شود، اما وقتی که اندازه کاتیون از اندازه حفره کرون اتر بزرگتر باشد، کمپلکس ساندویچی تشکیل می‌گردد که در آن کاتیون در بین دو ملکول لیگاند قرار می‌گیرد. به عنوان مثال $B15C5$ با کاتیونهای K^+ ، Rb^+ و Cs^+ و همچنین $12C4$ با Na^+ ، کمپلکس‌های ساندویچی از نوع $(M:L_2)$ ۱:۲ تشکیل می‌دهند.

برای کاتیون‌هایی که قطر آنها از قطر حفره کرون اتر کوچکتر باشد، کمپلکس‌های دو فلزی تشکیل می‌شود که در آنها دو کاتیون وارد حفره کرون اتر می‌شوند. چنین کمپلکس‌هایی در مورد کاتیون K^+ با $DB24C8$ و کاتیون Na^+ با $DB30C10$ شناخته شده‌اند.

به هر حال، ایده گزینش پذیری انطباق اندازه همیشه کاربرد ندارد به ویژه، وقتی این ایده مورد شک قرار گرفت که کمپلکس‌هایی از نقره و تالیوم با $B15C5$ به صورت ۱:۱ کشف شدند و در مقایسه

با پتاسیم با اندازه مشابه که با همان کرون اتر یک کمپلکس ساندویچی $1:2 (ML_2)$ تشکیل می‌دهد. علاوه بر این، کرون اتر $DB30C10$ با کاتیون K^+ یک کمپلکس $1:1$ تشکیل می‌دهد که ساختمان آن توسط تجزیه X-ray مشخص شده است. اما یک کرون اتر با اندازه حفره کوچکتر مانند $DB24C8$ می‌تواند یک محصول دو فلزی با همان کاتیون تشکیل دهد.

جدول (۱-۱): اندازه حفره برخی کرون‌اترها و کاتیون‌های فلزی [۱۲]

Cation	Ionic Radius	Crown Ether	"Cavity" Diameter	Strongest Binding
Li^+	1.39Å	12-crown-4	1.2 - 1.4Å	Li^+
Na^+	1.94Å	15-crown-5	1.7 - 2.2Å	Na^+
K^+	2.66Å	18-crown-6	2.6 - 3.2Å	K^+

۱-۵- عوامل موثر بر پایداری کمپلکس‌های کرون‌اترها

مهمترین عوامل موثر بر پایداری و انتخابگری کرون‌اترها عبارتند از:

نسبت اندازه کاتیون به حفره لیگاند [۱۳، ۱۴]، اثر استخلاف‌های موجود در حلقه کرون اتر [۱۵، ۱۶]، تعداد و نوع اتم‌های دهنده لیگاند و آرایش فضایی آنها [۱۷، ۱۸]، اثر آنیون [۱۹، ۲۰]، قدرت بازی لیگاند [۲۱، ۲۲]، ویژگی‌های حلال [۲۳، ۲۴]، اندازه، بار و سختی کاتیون [۲۵، ۲۶].

اخیرا مشخص شده است که تحت تاثیر میدان مغناطیسی توانایی کاتیون برای تشکیل کمپلکس با کرون اتر کاهش می‌یابد که دلیل آن تغییر آرایش یون در حضور میدان مغناطیسی می‌باشد [۲۷].

۱-۶- بررسی اثرات حلال در فرایند تشکیل کمپلکس کرون اترها

فرایند تشکیل کمپلکس، به میزان حلال پوشی همه گونه‌های درگیر در واکنش وابسته است. هنگام تشکیل کمپلکس، ترکیب کرون جایگزین مولکولهای حلالی می‌شود که کاتیون را احاطه کرده‌اند، بنابراین، به منظور تشکیل کمپلکس لازم است که مولکولهای حلال از قشر کئوردیناسیون کاتیون خارج شوند و این امر برای خود لیگاند هم صادق است، یعنی تشکیل کمپلکس در محلول نه تنها رقابت بین لیگاند و مولکولهای حلال برای بدست آوردن یون فلزی می‌باشد بلکه بین یون فلزی و حلال هم برای بدست آوردن لیگاند رقابت وجود دارد [۲۸،۲۹]. لذا چنانچه لیگاند با کاتیون فلزی توسط مولکولهای حلال قویا احاطه شده باشند، عمل تشکیل کمپلکس مشکل و بلکه غیر ممکن خواهد شد. بنابراین، انتخابگری کرون برای یک کاتیون خاص به طبیعت حلال نیز وابسته است [۳۰]. حلال پوشی کاتیون و لیگاند تحت تاثیر ثابت دی الکتریک، عدد دهندگی، استرئوشیمی و اندازه مولکولهای حلال قرار دارد.

مطالعه کمپلکس‌های کرون اترها در حلال‌های مختلف نشان می‌دهد که پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی بوسیله طبیعت و ساختار سیستم‌های حلال عمیقا تحت تاثیر قرار می‌گیرند [۳۱]. اگرچه تشکیل کمپلکس کرون اترها با کاتیونهای فلزی به طور وسیعی در محیطهای آبی و غیر آبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، اما بیشتر این تحقیقات در حلالهای خالص انجام شده‌اند [۳۲] و اطلاعات درباره ثابت پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکسهای یون فلزی با کرون اترها در مخلوط حلالهای غیر مائی بسیار کم است.

بیشترین مخلوط حلالهایی که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند عبارتند از:

آب / متانول [۳۳]، آب / اتانول [۳۴]، آب / استونیتریل [۳۵]، آب / دی اکسان [۳۶]، آب / دی

متیل سولفوکسید [۳۷]، متانول / دی متیل فرمامید [۳۸]، استونیتریل / متانول [۳۹].

با توجه به تنوع حلالها و گستردگی نوع لیگاندها و کاتیونها و همچنین کاربردهای متنوع کرون اترها به نظر می‌رسد که زمینه پژوهشی وسیعی در مورد واکنش‌های کمپلکسه شدن کرون اترها با فلزات مختلف وجود دارد.

۷-۱- کاربرد کرون اترها

کرون اترها گزینش پذیری و قدرت پیوندی قابل ملاحظه‌ای نسبت به کاتیونهای قلیایی و قلیایی خاکی دارند، این خواص ویژه، کرون اترها را به عنوان اولین ترکیبات سنتزی معرفی می‌کند که شباهت زیادی به آنتی بیوتیکهای حلقوی طبیعی دارند. به خاطر اهمیت فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در سیستمهای بیولوژیکی (سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم)، در باطریهای با قدرت بالا (لیتیم)، در شیمی ایزوتوپ و رادیو شیمی (هلیوم)، کرون اترها لیگاندهای مهم در مطالعه شیمی این یونهای فلزی می‌باشند.

کرون اترها در زمینه‌های مختلف کاربرد دارند که مهمترین آنها عبارتند از:

تهیه الکترودهای انتخابگر یون [۴۰-۴۶]، تهیه سنسورهای شیمیایی نوری [۴۷]، جداسازی ترکیبات فعال نوری [۴۸]، جداسازی و تشخیص انتخابی یونها [۴۹،۵۰]، استخراج انتخابی یونها [۵۱،۵۲]، جداسازی هسته‌های رادیواکتیو [۵۳]، به عنوان کاتالیزور انتقال فاز [۵۴]، به عنوان فاز ساکن کروماتوگرافی [۵۵-۵۷]، به عنوان اصلاح گر برای جداسازی در روش الکتروفورز موئینه [۵۸] و به عنوان غشاهای مایع [۵۹].

۸-۱- سابقه تحقیقات در مورد کرون اترها و کمپلکس‌های آنها

مطالعه کمپلکس‌های کرون اترها به روشهای متنوع شیمی فیزیکی انجام می‌گیرد که مهمترین این روشها عبارتند از:

هدایت‌سنجی [۶۰،۶۱]، پتانسیومتری [۶۲،۶۳]، اسپکتروفوتومتری [۶۴،۶۵]، کالریمتری [۶۶،۶۷]، ولتامتری [۶۸،۶۹]، پلاروگرافی [۷۰] و اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته [۷۱،۷۲].

در سال ۲۰۰۳ سیل^۱ و همکاران وی، ثابت تشکیل کمپلکس‌های Ag^+ و Cu^{2+} را با برخی از ترکیبات ماکروسیکلیک در مخلوط دو جزئی حلال‌های آب - دی متیل سولفوکسید و آب - دی متیل فرمامید با استفاده از روش پتانسیومتری به دست آوردند و نقش حلال را در فرایندهای تشکیل کمپلکس بررسی کردند [۷۳]. ثابتهای تشکیل برای نمکهای پر کلرات بیشتر از نمکهای نیترات بود. در سال ۲۰۰۴ مالگورزاتا^۲، اثرات مخلوط دو جزئی آب - حلالهای آلی را بر انتالپی انحلال کرون اترهای $12C4$ ، $15C5$ و $18C6$ و $B15C5$ مورد مطالعه قرار داد. همچنین اثرات حلقه بنزن، خواص اسید - باز و هیدروفوبیک حلالهای خالص و نیز مخلوط دو جزئی آنها بر انتالپی انحلال کرون اترها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [۷۴].

در سال ۲۰۰۵ قروی^۳، تشکیل کمپلکس نمکهای Ba^{2+} با آنیونهای مختلف را با چندین کرون اتر در سیستم آب - کلروفرم مورد بررسی قرار داد و ثابت پایداری و انتالپی واکنش را بدست آورد و اثر آنیون و لیگاند را روی توابع ترمودینامیکی مطالعه کرد [۷۵]. مقادیر ثابت پایداری و انتالپی تشکیل کمپلکس برای واکنش $DB18C6$ با نمکهای باریم با آنیونهای ClO_4^- ، Cl^- و CH_3COO^- مشابه هم بدست آمدند. بنابراین، اثر آنیون روی انتالپی واکنش قابل چشم پوشی بود.

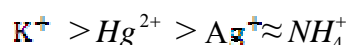
در سال ۲۰۰۸ رونقی و همکارانش واکنشهای تشکیل کمپلکس بین کاتیونهای K^+ ، Ag^+ و NH_4^+ و Hg^{2+} با لیگاند درشت حلقوی $DB18C6$ را در مخلوط حلالهای اتیل استات - دی متیل فرمامید

^۱ -Sil

^۲ - Malgorzata

^۳ - Gherrou

مورد مطالعه قرار دادند [۷۶]. نتایج هدایت سنجی نشان دادند که استوکیومتری کمپلکس‌ها در همه موارد ۱:۱ می‌باشد و نیز ترتیب پایداری کمپلکس‌ها برای کاتیون‌های مورد مطالعه در حلال دی متیل فرمامید خالص و نیز در مخلوط اتیل استات - دی متیل فرمامید (درصد مولی دی متیل فرمامید: ۷۵/۰) به صورت زیر گزارش شد:

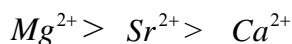


در سال ۲۰۰۹ رونقی و همکارانش واکنش تشکیل کمپلکس کرون اتر DB24C8 با کاتیون Cs^+ را در مخلوط دو جزئی استونیتریل - متانول، استونیتریل - اتانول، استونیتریل - دی متیل فرمامید و نیترومتان - متانول با استفاده از روش هدایت سنجی مورد مطالعه قرار دادند. استوکیومتری کمپلکس در تمام سیستم‌های حلالی به صورت ۱:۱ گزارش شد. ثابت پایداری کمپلکس در حلال‌های غیر آبی خالص به ترتیب $EtOH > MeOH > DMF$ کاهش می‌یابد [۷۷].

در سال ۲۰۰۹ رونقی و همکارانش یک مطالعه ترمودینامیکی بر روی فرایند تشکیل کمپلکس کاتیون Na^+ و لیگاند B15C5 در تعدادی از حلال‌های خالص و مخلوط دو جزئی آنها انجام دادند [۷۸]. یک رفتار غیر خطی بین پارامترهای ترمودینامیکی و ترکیب درصد حلال‌ها مشاهده شد. پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از معادله وانتهوف بدست آمدند و مشخص گردید که انتالپی فرآیند تشکیل کمپلکس و انتروپی در اکثر موارد مساعد می‌باشند.

در سال ۲۰۱۰ رونقی و همکارانش مطالعات هدایت سنجی مربوط به تشکیل کمپلکس کاتیون‌های Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Sr^{2+} و لیگاند B15C5 را در حلال‌های استونیتریل، آب، متانول و تترا هیدروفوران و نیز در مخلوط دو جزئی آب - استونیتریل و متانول - تترا هیدرو فوران انجام دادند [۷۹]. داده‌های هدایت سنجی، تشکیل کمپلکس ۱:۱ را در تمامی موارد نشان دادند. در مورد کاتیون Ca^{2+} در حلال تترا هیدروفوران خالص، یک کمپلکس ۱:۲ [ML_2] تشکیل شد که بیانگر این است که استوکیومتری کمپلکس‌ها به ماهیت و ترکیب حلال حساس می‌باشد. همچنین مشخص شد که ثابت تشکیل

کمپلکس‌ها برای مخلوط دو جزئی آب - استونیتریل (درصد مولی استونیتریل: ۲۵/۷۱ و ۵۰/۹۴) به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:



۹-۱- معرفی پروژه

موضوع پروژه حاضر، مطالعه واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون Y^{3+} با لیگاند درشت حلقوی *N-phenylaza-15C5* در مخلوط دو جزئی حلالهای استونیتریل-متانول، استونیتریل-پروپانول، استونیتریل-۲و۱ دی‌کلرواتان و استونیتریل-آب و همچنین واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون ZrO^{2+} با لیگاند *DB18C6* در مخلوط دو جزئی حلالهای متانول-استونیتریل، متانول-۲و۱ دی‌کلرواتان، متانول-نیترومتان و متانول-اتیل استات می‌باشد.

ایتريم یکی از عناصر خاکهای نادر است که بیشتر از ترکیبات این عنصر استفاده می‌شود. اکسید ایتريم و ایتريم ارتو وانادات هر دو با عنصر اوروپیم ترکیب می‌شوند و فسفر قرمز تولید می‌کنند که در تلویزیونهای رنگی استفاده می‌شود. ترکیبی از ایتريم و آلومینیوم در جواهر فروشی به عنوان شبه الماس استفاد می‌شود. ترکیب دیگری شامل ایتريم و آهن به عنوان فیلترهای میکروویو در تجهیزات میکروویو مخابرات کاربرد دارد.

زیرکنیوم یکی از عناصر واسطه است که بیشتر، ترکیبات این عنصر مورد استفاده قرار می‌گیرند. اکسید زیرکنیوم همراه اکسید برخی از عناصر مانند کلسیم، منیزیم و ایتريم، ماده‌ای با سختی و پایداری بالا تولید می‌کند که به طور وسیعی از آن در صنعت سرامیک استفاده می‌شود. از کاربردهای دیگر اکسید زیرکنیوم می‌توان ساخت سنسورهای اکسیژن و سلهای سوختی را نام برد.

با توجه به این که قسمت عمده تحقیقات در رابطه با کرون اترها، به واکنش تشکیل کمپلکس آنها با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی مربوط می‌شود و توجه کمی به تشکیل کمپلکس با عناصر واسطه شده، بنابراین، اطلاعات در مورد رفتار کئوردینه شدن کرون اترها با کاتیون‌های عناصر واسطه به ویژه کاتیون‌های ایتريم و زیر کنیوم نسبتاً کمیاب است.

همچنین به علت کاربردهای روز افزون کرون اترها در زمینه‌های مختلف، ضرورت انجام این طرح

محرز می‌گردد.

فصل دوم

بخش تجربی و بررسی
واکنش‌های تشکیل کمپلکس
به روش هدایت‌سنجی

۲-۱- بخش تجربی

۲-۱-۱- مقدمه

در این پروژه، واکنش کمپلکسه شدن کاتیون Y^{3+} با لیگاند درشت حلقوی $N - phenylaza - 15 - crown - 5$ و همچنین واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون ZrO^{2+} با لیگاند $DB18C6$ در مخلوط دو جزئی حلالها به روش هدایت سنجی مورد بررسی قرار گرفتند. از امتیازات این روش ارزانی، سادگی و در عین حال حساسیت و دقت بالای آن است و به همین دلیل امکان استفاده از غلظتهای کم در آزمایشات میسر می‌گردد. استفاده از غلظتهای پایین دارای این مزیت است که از تشکیل جفت یون جلوگیری به عمل آمده و در نتیجه تعادلهای مربوط به تشکیل کمپلکس تحت تاثیر آن قرار نمی‌گیرند و در ضمن تغییرات ویسکوزیته در حین آزمایش کم و قابل اغماض می‌باشد. علاوه بر این، ضرایب فعالیت در غلظتهای کم به سمت واحد میل نموده، بطوریکه غلظت و فعالیت با یکدیگر برابر شده و به دنبال آن می‌توان ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس را با ثابت تعادل غلظتی آن یکسان فرض کرد.

۲-۱-۲- مواد مورد استفاده

موادی که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از:

استونیتریل (CH_3CN) ، Merck

متانول (CH_3OH) ، Merck

پروپانول (C_3H_7OH) ، Merck

او۲دی کلرواتان $(C_2H_4Cl_2)$ ، Merck

نیترومتان (CH_3NO_2) ، Merck

اتیل استات (C_2H_5OAc) ، Merck

نیترات ایتريم $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ ، Merck