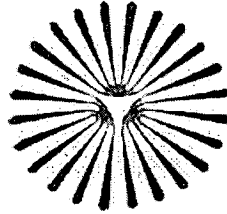


سید محمد

۱۸۲۳۷۲



دانشگاه پیام نور  
مرکز ابهر  
گروه شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان پایان نامه:

مطالعه هدایت سنجی و NMR برخی از یون های فلزات قلیایی با لیگاند 'E' و 'E'(O)-دی  
ترشری بوتیل دی بنزو-۱۸ کراون-۶

استاد راهنما:

دکتر محمود پایه قدر

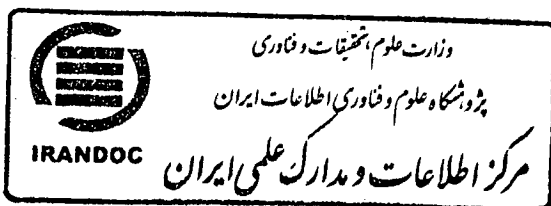
استاد مشاور:

دکتر مهدی تقدیری

نگارش:

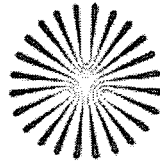
نرگس اسلامی

شهریور ماه ۱۳۸۹



۱۵۲۳۷۲

۹۳۸۹/۱۱/۲۲



دانشگاه پیام نور  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه خانم نرگس اسلامی تحت عنوان

## مطالعه هدایت سنجی و NMR برخی از یونهای قلیایی خاکی با لیگاندهای کرون اتری جدید در حلالهای غیر آبی

در تاریخ ۸۹/۶/۲۹ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با نمره ۱۹٫۵۷ با درجه عالی به تصویب  
نهایی رسید.

امضاء  
امضاء  
امضاء

با مرتبه علمی استادیار

۱- استاد راهنما دکتر محمود پایه قدر

با مرتبه علمی استادیار

۲- استاد مشاور دکتر مهدی تقدیری

با مرتبه علمی استادیار

۳- استاد داور دکتر نادر بهرامی فر

با مرتبه علمی مربی

۴- نماینده تحصیلات تکمیلی مهندس جعفر عابدینی

امضاء

## چکیده

در این تحقیق، ثابت‌های تشکیل ( $k_f$ ) و توابع ترمودینامیکی ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) واکنش‌های کمپلکس شدن لیگاند 'E'، 'E'' ( $5''$ ) دی ترشری بوتیل دی بنزو-۱۸-کراون-۶ (با علامت اختصاری DTBDB18C6) با برخی از یون‌های فلزات قلیایی ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ) در حلال‌های غیرآبی استونیتریل و نیترومتان در حالت خالص و مخلوط در دماهای مختلف به روش‌های هدایت سنجی و NMR تعیین شده است.

در روش هدایت سنجی محلولی از یون‌های فلزی به غلظت  $5 \times 10^{-3} M$  با محلولی از لیگاند به غلظت  $5 \times 10^{-3} M$  به صورت مرحله‌ای تیترا شد، پس از هر افزایش لیگاند مقدار هدایت یادداشت شد. این واکنش‌ها در ۴ دمای ثابت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سیلسیوس انجام گرفت، نمودار هدایت مولی ( $\Lambda$ ) بر حسب غلظت لیگاند بر فلز  $[L]/[M^+]$  توسط نرم افزار اکسل رسم گردید و داده‌های حاصل از تجربه با یک نرم افزار کامپیوتری به نام کینفیت<sup>۱</sup> برازش شده و ثابت تشکیل ( $k_f$ ) کمپلکس‌ها در دماهای مختلف بدست آمد و با استفاده از معادله‌ی وانت‌هوف توابع ترمودینامیکی ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) محاسبه شد.

در روش NMR، از NMR یون فلزی لیتیم استفاده شد و تشکیل کمپلکس یون لیتیم با کرون اتر DTBDB18C6 در حلال‌های استونیتریل و نیترومتان به صورت خالص و مخلوط مطالعه شد. داده‌ها و نمودارهای جابجایی شیمیایی به وسیله‌ی برازش با برنامه‌ی کامپیوتری بررسی شده و مقادیر ثابت تشکیل‌ها بدست آمدند. نتیجه‌ی حاصله مطابقت مقادیر ثابت تشکیل حاصل از هدایت سنجی و  $^6Li$  NMR را تایید می‌کند و مشخص شد که هرچه درصد حلال نیترومتان در مخلوط حلال افزایش یابد کمپلکس پایدارتر شده و ثابت تشکیل بزرگ‌تر می‌شود، که دلیل این امر کمتر بودن عدد دهندگی نیترومتان نسبت به استونیتریل است.

نتایج مؤید تشکیل کمپلکس ML برای یون‌های پتاسیم و سدیم، و کمپلکس  $M_2L$  برای یون لیتیم با لیگاند کرون اتری DTBDB18C6 است و روند پایداری کمپلکس‌ها به صورت  $Li^+ > K^+ > Na^+$  است. با بررسی نمودارهای هدایت سنجی نتیجه می‌گیریم، با افزایش دما مقادیر هدایت افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش تحرک یون‌ها با کاهش ویسکوزیته است. همچنین با افزودن لیگاند به یون فلزی مقادیر هدایت، کاهش می‌یابد که برای این امر دو دلیل می‌توان ذکر کرد: ۱- تحرک یون-های کمپلکس شده نسبت به یون‌های حلال پوش شده کمتر است. ۲- با تشکیل کمپلکس تعداد یون‌های آزاد کاهش می‌یابد.

مقادیر ثابت تشکیل با تغییر نسبت حلال‌ها به شکل خطی تغییر نمی‌کنند، که این به دلیل وجود برهم کنش‌های میان دو حلال است.

<sup>1</sup>Kinfit

## تقدیم:

(مپندارید که شهیدان راه خدا مرده‌اند بلکه زنده‌اند و نزد پروردگازشان روزی می‌خورند.)  
وظیفه‌ی خود می‌دانم نتیجه‌ی این پژوهش را، هرچند که کمتر از قطره در مقابل دریا است، به شهدای هشت سال دفاع مقدس و به‌خصوص دانشجوی شهید مرتضی اسلامی تقدیم نمایم. به امید آنکه پیرو راه نورانی این بزرگواران باشیم، که اگر جان‌فشانی‌ها و دلاورمردی‌های این زندگان همیشه‌ی تاریخ نبود، مسیر علم و دانش در کشورمان روشن و هموار نمی‌گشت.

سپاس:

(آن کس که کلامی به من آموخت مرا بنده‌ی خود ساخت.)<sup>۱</sup>  
کمال سپاس و قدردانی را از زحمات فراوان و پشتیبانی‌های جناب آقای دکتر محمود پایه قدر، که زحمت راهنمایی این پژوهش را برعهده داشتند و راهنمایی‌های بی‌دریغ جناب آقای دکتر مهدی تقدیری که زحمت مشاوره‌ی پژوهش را کشیدند دارم.  
همچنین از مساعدت و همراهی همسر فداکار و سخت‌کوشم آقای علی مرادی و پدر و مادر دلسوزم کمال تشکر را دارم.

---

<sup>۱</sup> امیرالمومنین علی(ع)

## فهرست مطالب

### فصل اول : مبانی نظری

۲	۱-۱ واکنش‌های تشکیل کمپلکس.....
۳	۲-۱ عوامل موثر در پایداری کمپلکس.....
۴	۱-۲-۱ ماهیت فلز مرکزی در پایداری کمپلکس.....
۴	۲-۲-۱ ماهیت لیگاند در پایداری کمپلکس.....
۵	۳-۲-۱ اثر دما و فشار در پایداری کمپلکس.....
۵	۴-۲-۱ اثر حلال در پایداری کمپلکس.....
۶	۵-۲-۱ مفهوم اسید و باز سخت و نرم.....
۸	۶-۲-۱ اثر زوج یون بر واکنش‌های کمپلکس شدن.....
۸	۷-۲-۱ اثر یون مخالف.....
۸	۳-۱ روش‌های تعیین ثابت تعادل کمپلکس‌ها.....
۹	۴-۱ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته NMR.....
۱۰	۵-۱ پدیده‌های آسایش.....
۱۱	۶-۱ دستگاه NMR.....
۱۱	۷-۱ قواعد تعیین اسپین ویژه‌ی هسته.....
۱۲	۸-۱ عوامل موثر بر جابجایی شیمیایی.....
۱۲	۹-۱ کنترل دما.....
۱۲	۱۰-۱ کاربردهای اسپکتروسکوپی NMR.....
۱۸	۱۱-۱ معرفی اترهای تاجی.....
۱۸	۱۲-۱ اترهای تاجی.....
۱۹	۱-۱۲-۱ کرون اترها.....
۱۹	۲-۱۲-۱ آزا کرون اترها.....
۱۹	۳-۱۲-۱ تیا کرون اترها.....
۱۹	۴-۱۲-۱ آزو تیو کرون اترها.....
۱۹	۱۳-۱ فاکتورهای موثر در تشکیل کمپلکس.....
۲۱	۱۴-۱ مقدمه‌ای بر روش هدایت سنجی.....

۲۲	..... ۱۵-۱ رسانایی هم ارز.....
۲۳	..... ۱۶-۱ رسانایی هم ارز در رقت بی نهایت.....
۲۳	..... ۱۷-۱ اندازه گیری هدایت الکتریکی محلول.....
۲۴	..... ۱۸-۱ تعیین ثابت سل.....
۲۴	..... ۱۹-۱ کنترل دما.....
۲۴	..... ۲۰-۱ تغییرات حجم.....
۲۴	..... ۲۱-۱ تعیین ثابت‌های پایداری با روش هدایت سنجی.....

#### فصل دوم : مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

۲۷	..... ۱-۲ مواد شیمیایی.....
۲۷	..... ۱-۱-۲ حلال.....
۲۷	..... ۲-۱-۲ نمک‌ها.....
۲۸	..... ۳-۱-۲ لیگاند.....
۲۸	..... ۲-۲ تجهیزات مورد استفاده.....
۲۸	..... ۳-۲ روش کار هدایت سنجی.....
۲۹	..... ۴-۲ روش کار NMR.....

#### فصل سوم : نتیجه گیری و بحث

۳۱	..... ۱-۳ بررسی هدایت سنجی لیگاند DTBDB18C6 با برخی یون‌های فلزات قلیایی.....
۳۱	..... ۱-۱-۳ تیتراسیون هدایت سنجی محلول‌های فلزی با لیگاند DTBDB18C6 در حلال استونیتریل.....
۳۹	..... ۲-۱-۳ تیتراسیون هدایت سنجی محلول‌های فلزی با لیگاند DTBDB18C6 در حلال ۸۰/۲۰ استونیتریل-نیترومتان.....
۴۶	..... ۳-۱-۳ تیتراسیون هدایت سنجی محلول‌های فلزی با لیگاند DTBDB18C6 در حلال ۶۰/۴۰ استونیتریل-نیترومتان.....
۵۳	..... ۴-۱-۳ تیتراسیون هدایت سنجی محلول‌های فلزی با لیگاند DTBDB18C6 در حلال ۴۰/۶۰ استونیتریل-نیترومتان.....



۳-۱-۵	تیتراسیون هدایت سنجی محلول‌های فلزی با لیگاند DTBDB18C6 در حلال	۶۰
۲۰٪ استونیتریل-۸۰٪ نیترومتان		
۳-۱-۶	تیتراسیون هدایت سنجی محلول‌های فلزی با لیگاند DTBDB18C6 در حلال نیترومتان	۶۷
۲-۳	نتایج بررسی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی لیتیم	۷۵
۳-۲-۱	نتایج ${}^6\text{LiNMR}$ در حلال نیترومتان	۷۶
۳-۲-۲	نتایج ${}^6\text{LiNMR}$ در حلال استونیتریل	۷۸
۳-۲-۱	نتایج ${}^6\text{LiNMR}$ در حلال ۸۰٪-۲۰٪ نیترومتان	۸۰
۳-۲-۲	نتایج ${}^6\text{LiNMR}$ در حلال ۶۰٪ استونیتریل-۴۰٪ نیترومتان	۸۲
۳-۳	نتیجه‌گیری	۸۶

## فهرست جداول

جدول ۱-۱ اسیدها و بازهای سخت و نرم	۷
جدول ۲-۱ مقایسه خصوصیات دو ایزوتوپ لیتیم	۱۵
جدول ۳-۱ مقایسه فلزات قلیایی و کرون اثرها از نظر اندازه	۱۸
جدول ۴-۱ مقادیر هدایت ویژه به صورت تابعی از دما	۲۲
جدول ۱-۲ عدد دهندگی، عدد پذیرندگی و گذردهی نسبی برای حلال‌ها	۲۷
جدول ۲-۲ مشخصات نمک‌های استفاده شده	۲۷
جدول ۳-۲ مشخصات لیگاندها	۲۸
جدول ۱-۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در ۱۰۰٪ استونیتریل	۳۲
جدول ۲-۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Na^+]$ در دماهای مختلف در ۱۰۰٪ استونیتریل	۳۴
جدول ۳-۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در دماهای مختلف در ۱۰۰٪ استونیتریل	۳۶
جدول ۴-۳ مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس $ML$ مربوط به یون‌های $K^+$ و $Na^+$ و کمپلکس $M_2L$ مربوط به یون $Li^+$ در استونیتریل در دماهای مختلف	۳۹
جدول ۵-۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در ۸۰٪ استونیتریل-۲۰٪ نیترومتان	۴۰
جدول ۶-۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Na^+]$ در دماهای مختلف در ۸۰٪ استونیتریل-۲۰٪ نیترومتان	۴۲
جدول ۷-۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در دماهای مختلف در ۸۰٪ استونیتریل-۲۰٪ نیترومتان	۴۴
جدول ۸-۳ مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس $ML$ مربوط به یون‌های $K^+$ و $Na^+$ و کمپلکس $M_2L$ مربوط به یون $Li^+$ در ۸۰٪ استونیتریل-۲۰٪ نیترومتان در دماهای مختلف	۴۶

جدول ۳-۹ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در	۴۷
۶۰٪ استونیتریل-۴۰٪ نیترومتان	۴۷
جدول ۳-۱۰ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در	۴۹
۶۰٪ استونیتریل-۴۰٪ نیترومتان	۴۹
جدول ۳-۱۱ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در	۵۱
۶۰٪ استونیتریل-۴۰٪ نیترومتان	۵۱
جدول ۳-۱۲ مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس ML مربوط به	
یون‌های $K^+$ و $Na^+$ و کمپلکس $M_2L$ مربوط به یون $Li^+$ در ۶۰٪ استونیتریل-۴۰٪ نیترومتان	
استونیتریل در دماهای مختلف	۵۳
جدول ۳-۱۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در	۵۴
۴۰٪ استونیتریل-۶۰٪ نیترومتان	۵۴
جدول ۳-۱۴ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Na^+]$ در دماهای مختلف در	۵۶
۴۰٪ استونیتریل-۶۰٪ نیترومتان	۵۶
جدول ۳-۱۵ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در دماهای مختلف در	۵۸
۴۰٪ استونیتریل-۶۰٪ نیترومتان	۵۸
جدول ۳-۱۶ مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس ML مربوط به	
یون‌های $K^+$ و $Na^+$ و کمپلکس $M_2L$ مربوط به یون $Li^+$ در ۴۰٪ استونیتریل-۶۰٪ نیترومتان در	
دماهای مختلف	۶۰
جدول ۳-۱۷ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در	۶۱
۲۰٪ استونیتریل-۸۰٪ نیترومتان	۶۱
جدول ۳-۱۸ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Na^+]$ در دماهای مختلف در	۶۳
۲۰٪ استونیتریل-۸۰٪ نیترومتان	۶۳
جدول ۳-۱۹ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در دماهای مختلف در	۶۵
۲۰٪ استونیتریل-۸۰٪ نیترومتان	۶۵
جدول ۳-۲۰ مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس ML مربوط به	
یون‌های $K^+$ و $Na^+$ و کمپلکس $M_2L$ مربوط به یون $Li^+$ در ۲۰٪ استونیتریل-۸۰٪ نیترومتان در	
دماهای مختلف	۶۷

جدول ۳-۲۱ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[K^+]$ در دماهای مختلف در نیترومتان	۶۸
جدول ۳-۲۲ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Na^+]$ در دماهای مختلف در نیترومتان	۷۰
جدول ۳-۲۳ داده‌های هدایت مولار-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در دماهای مختلف در نیترومتان	۷۲
جدول ۳-۲۴ مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس ML مربوط به یون‌های $K^+$ و $Na^+$ و کمپلکس $M_2L$ مربوط به یون $Li^+$ در نیترومتان در دماهای مختلف	۷۴
جدول ۳-۲۵ داده‌های جابجایی شیمیایی-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در نیترومتان	۷۶
جدول ۳-۲۶ داده‌های جابجایی شیمیایی-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در استونیتریل	۷۸
جدول ۳-۲۷ داده‌های جابجایی شیمیایی-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در ۸۰٪ استونیتریل-۲۰٪ نیترومتان	۸۰
جدول ۳-۲۸ داده‌های جابجایی شیمیایی-نسبت مولی $[DTBDB18C6]/[Li^+]$ در ۶۰٪ استونیتریل-۴۰٪ نیترومتان	۸۲
جدول ۳-۲۹ ثابت تشکیل کمپلکس‌های $Li^+$ با کرون اتر DTBDB18C6 در حلال‌های استونیتریل و نیترومتان به صورت خالص و مخلوط	۸۶
جدول ۳-۳۰ مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی در حلال‌های متفاوت و دماهای مختلف	۸۷

## فهرست شکل ها :

- شکل ۱-۱ آشکارسازی FID در انتهای اعمال پالس ..... ۱۰
- شکل ۲-۱ تبدیل فوریه FID از حیطه‌ی زمان به حیطه‌ی فرکانس ..... ۱۰
- شکل ۳-۱ طیف  $^{39}\text{K}$  NMR در محلول ۰/۰۰۵ مولار KPF6 در حلال استونیتریل ..... ۱۳
- شکل ۴-۱ لیگاند DTBDB18C6 ..... ۲۱
- شکل ۱-۳ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[\text{K}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در استونیتریل ..... ۳۳
- شکل ۲-۳ برازش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[\text{K}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در دماهای مختلف در استونیتریل ..... ۳۳
- شکل ۳-۳ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[\text{Na}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در استونیتریل ..... ۳۵
- شکل ۴-۳ برازش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[\text{Na}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در دماهای مختلف در استونیتریل ..... ۳۵
- شکل ۵-۳ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[\text{Li}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در استونیتریل ..... ۳۷
- شکل ۶-۳ برازش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[\text{Li}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در دماهای مختلف در استونیتریل ..... ۳۷
- شکل ۷-۳ نمودار وانت هوف کمپلکس ML مربوط به یون‌های  $\text{K}^+$  و  $\text{Na}^+$  و کمپلکس  $\text{M}_2\text{L}$  مربوط به یون  $\text{Li}^+$  در استونیتریل ..... ۳۸
- شکل ۸-۳ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[\text{K}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۱
- شکل ۹-۳ برازش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[\text{K}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در دماهای مختلف در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۱
- شکل ۱۰-۳ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[\text{Na}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۳
- شکل ۱۱-۳ برازش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[\text{Na}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در دماهای مختلف در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۳
- شکل ۱۲-۳ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[\text{Li}^+]/[\text{DTBDB18C6}]$  در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۵

- شکل ۳-۱۳ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[Li^+]/[DTBDB18C6]$  در  
 دماهای مختلف در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۵
- شکل ۳-۱۴ نمودار وانت هوف کمپلکس MLK مربوط به یونهای  $Na^+$  و  $M_2L$  و کمپلکس  $Li^+$  مربوط به یون  $Li^+$  در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۶
- شکل ۳-۱۵ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[K^+]/[DTBDB18C6]$  در ۶۰٪ استونیتریل -  
 ۲۰٪ نیترومتان ..... ۴۸
- شکل ۳-۱۶ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[K^+]/[DTBDB18C6]$  در  
 دماهای مختلف در ۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ نیترومتان ..... ۴۸
- شکل ۳-۱۷ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[Na^+]/[DTBDB18C6]$  در ۶۰٪ استونیتریل -  
 ۴۰٪ نیترومتان ..... ۵۰
- شکل ۳-۱۸ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[Na^+]/[DTBDB18C6]$   
 در دماهای مختلف در ۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ نیترومتان ..... ۵۰
- شکل ۳-۱۹ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[Li^+]/[DTBDB18C6]$  در ۶۰٪ استونیتریل -  
 ۴۰٪ نیترومتان ..... ۵۲
- شکل ۳-۲۰ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[Li^+]/[DTBDB18C6]$  در  
 دماهای مختلف در ۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ نیترومتان ..... ۵۲
- شکل ۳-۲۱ نمودار وانت هوف کمپلکس MLK مربوط به یونهای  $Na^+$  و  $M_2L$  و کمپلکس  $Li^+$  مربوط به یون  $Li^+$  در ۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ نیترومتان ..... ۵۳
- شکل ۳-۲۲ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[K^+]/[DTBDB18C6]$  در ۴۰٪ استونیتریل -  
 ۶۰٪ نیترومتان ..... ۵۵
- شکل ۳-۲۳ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[K^+]/[DTBDB18C6]$  در  
 دماهای مختلف در ۴۰٪ استونیتریل - ۶۰٪ نیترومتان ..... ۵۵
- شکل ۳-۲۴ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[Na^+]/[DTBDB18C6]$  در ۴۰٪ استونیتریل -  
 ۶۰٪ نیترومتان ..... ۵۷
- شکل ۳-۲۵ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[Na^+]/[DTBDB18C6]$   
 در دماهای مختلف در ۴۰٪ استونیتریل - ۶۰٪ نیترومتان ..... ۵۷
- شکل ۳-۲۶ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[Li^+]/[DTBDB18C6]$  در ۴۰٪ استونیتریل -  
 ۶۰٪ نیترومتان ..... ۵۹

- شکل ۳-۲۷ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در دماهای مختلف در ۴۰٪ استونیتریل - ۶۰٪ نیترومتان ..... ۵۹
- شکل ۳-۲۸ نمودار وانت هوف کمپلکس MLK مربوط به یونهای  $Na^+$  و  $M_2L$  و کمپلکس  $Li^+$  مربوط به یون  $Li^+$  در ۴۰٪ استونیتریل - ۶۰٪ نیترومتان ..... ۶۰
- شکل ۳-۲۹ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[K^+]$  در ۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ نیترومتان ..... ۶۲
- شکل ۳-۳۰ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[K^+]$  در دماهای مختلف در ۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ نیترومتان ..... ۶۲
- شکل ۳-۳۱ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Na^+]$  در ۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ نیترومتان ..... ۶۴
- شکل ۳-۳۲ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Na^+]$  در دماهای مختلف در ۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ نیترومتان ..... ۶۴
- شکل ۳-۳۳ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در ۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ نیترومتان ..... ۶۶
- شکل ۳-۳۴ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در دماهای مختلف در ۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ نیترومتان ..... ۶۶
- شکل ۳-۳۵ نمودار وانت هوف کمپلکس MLK مربوط به یونهای  $Na^+$  و  $M_2L$  و کمپلکس  $Li^+$  مربوط به یون  $Li^+$  در ۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ نیترومتان ..... ۶۷
- شکل ۳-۳۶ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[K^+]$  در نیترومتان ..... ۶۹
- شکل ۳-۳۷ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[K^+]$  در دماهای مختلف در نیترومتان ..... ۶۹
- شکل ۳-۳۸ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Na^+]$  در نیترومتان ..... ۷۱
- شکل ۳-۳۹ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Na^+]$  در دماهای مختلف در نیترومتان ..... ۷۱
- شکل ۳-۴۰ نمودار هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در نیترومتان ..... ۷۳
- شکل ۳-۴۱ برآزش کامپیوتری حاصل از نتایج هدایت مولی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در دماهای مختلف در نیترومتان ..... ۷۳

- شکل ۳-۴۲ نمودار وانت هوف کمپلکس MLK مربوط به یون‌های  $Na^+$  و  $Mg^{2+}$  و کمپلکس  $Mg^{2+}$  مربوط به یون  $Li^+$  در نیترومتان ..... ۷۴
- شکل ۳-۴۳ نمودار جابجایی شیمیایی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در نیترومتان ..... ۷۷
- شکل ۳-۴۴ طیف  $^6Li$  NMR محلول لیتیم پرکلرات ۰/۰۵ مولار در نسبت‌های مولی مختلف  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس در نیترومتان ..... ۷۷
- شکل ۳-۴۵ نمودار جابجایی شیمیایی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در استونیتریل ..... ۷۹
- شکل ۳-۴۶ طیف  $^6Li$  NMR محلول لیتیم پرکلرات ۰/۰۵ مولار در نسبت‌های مولی مختلف  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس در استونیتریل ..... ۷۹
- شکل ۳-۴۷ نمودار جابجایی شیمیایی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۸۱
- شکل ۳-۴۸ طیف  $^6Li$  NMR محلول لیتیم پرکلرات ۰/۰۵ مولار در نسبت‌های مولی مختلف  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان ..... ۸۱
- شکل ۳-۴۹ نمودار جابجایی شیمیایی در مقابل  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در ۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ نیترومتان ..... ۸۳
- شکل ۳-۵۰ طیف  $^6Li$  NMR محلول لیتیم پرکلرات ۰/۰۵ مولار در نسبت‌های مولی مختلف  $[DTBDB18C6]/[Li^+]$  در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس در ۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ نیترومتان ..... ۸۳
- شکل ۳-۵۱ نتایج برازش منحنی برای کمپلکس یون لیتیم با کرون اتر DTBDB18C6 در نیترومتان بر مبنای تشکیل کمپلکس ۱:۲ فلز:لیگاند ..... ۸۴
- شکل ۳-۵۲ نتایج برازش منحنی برای کمپلکس یون لیتیم با کرون اتر DTBDB18C6 در استونیتریل بر مبنای تشکیل کمپلکس ۱:۲ لیگاند:فلز ..... ۸۴
- شکل ۳-۵۳ نتایج برازش منحنی برای کمپلکس یون لیتیم با کرون اتر DTBDB18C6 در ۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ نیترومتان بر مبنای تشکیل کمپلکس ۱:۲ لیگاند:فلز ..... ۸۵
- شکل ۳-۵۴ نتایج برازش منحنی برای کمپلکس یون لیتیم با کرون اتر DTBDB18C6 در ۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ نیترومتان بر مبنای تشکیل کمپلکس ۱:۲ لیگاند:فلز ..... ۸۵



# فصل اول

## مبانی نظری

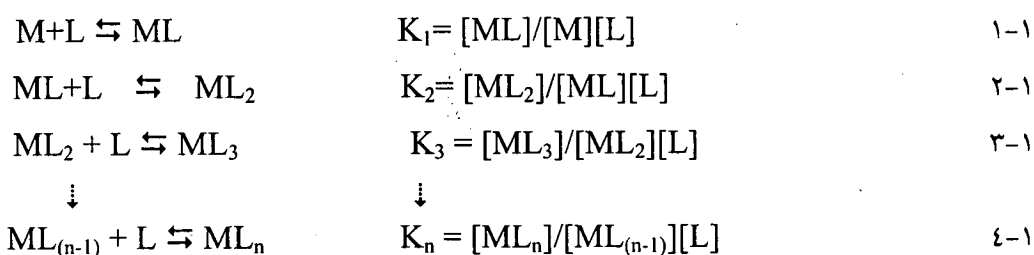
## فصل اول: مبانی نظری

### ۱-۱ واکنش‌های تشکیل کمپلکس

اکثر یون‌های فلزی با زوج الکترون دهنده‌ها واکنش می‌دهند تا ترکیبات کنوردیناسیون یا یون‌های کمپلکس تشکیل دهند. گونه‌ی دهنده، یا لیگاند باید حداقل یک زوج الکترون غیرمشترک مفید برای تشکیل پیوند داشته باشد. تعداد پیوندهای کووالانسی را که یک کاتیون تمایل دارد با الکترون دهنده-ها تشکیل دهد، عدد کنوردیناسیون آن می‌نامند [۱].

تشکیل کمپلکس واکنشی است که دو یا چند جزء، یک ترکیب پیچیده‌تر را به وجود می‌آورند. روش‌های تیتراسنجی مبتنی بر تشکیل کمپلکس بیش از یک قرن است که به کار رفته‌اند. این نوع واکنش به ویژه بین یون‌های فلزی (اتم مرکزی) و ترکیبات آلی (لیگاند) انجام می‌شود و ثابت پایداری معیاری از قدرت پیوند بین یون فلزی و لیگاند است. ثابت پایداری بزرگ‌تر، نشان دهنده‌ی این است که، نسبت بیشتری از کمپلکس در محلول وجود دارد. یون‌های فلزی به ندرت در محلول به صورت آزاد وجود دارند و معمولاً به وسیله‌ی مولکول‌های حلال که با مولکول‌های لیگاند برای جانشینی با آن‌ها رقابت می‌کنند، احاطه می‌شوند.

در روابط ۱-۱ تا ۱-۴، روابط تعادلی و مراحل تشکیل کمپلکس بین لیگاند و یون فلزی بیان شده است.



که  $K_1$  و  $K_2$  و ... ثابت‌های پایداری مرحله‌ای‌اند، از طرف دیگر می‌توان ثابت‌های پایداری کل را به صورت رابطه‌ی ۱-۵ نوشت:



رابطه‌ی ثابت‌های مرحله‌ای و کل به صورت رابطه‌ی ۶-۱ است.

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n \quad 6-1$$

پس از مشاهده‌ی مراحل تشکیل کمپلکس، محاسبه‌ی ثابت پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی دارای اهمیت است.

ارتباط بین ثابت تشکیل و انرژی آزاد گیبس<sup>۱</sup> طبق رابطه‌ی ۷-۱ بیان می‌شود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad 7-1$$

که هریک از متغیرهای بالا از طریق روابط ۸-۱ و ۹-۱ نیز قابل محاسبه است:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad 8-1$$

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad 9-1$$

از روابط بالا نتیجه می‌گیریم که برهم کنش لیگاند و کاتیون (تشکیل کمپلکس بین مهمان و میزبان) توسط  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  (به ترتیب تغییر آنتالپی<sup>۲</sup> و تغییر آنتروپی<sup>۳</sup>) مشخص می‌شود. تغییر آنتالپی در تشکیل کمپلکس ناشی از برهم کنش‌های بین مولکولی غیر کووالانسی (نظیر نیروهای الکترواستاتیک، برهم کنش‌های وان دروالسی و پیوند هیدروژنی) است و تغییر آنتروپی برای لیگاندهای ماکروسیکلی تنها زمانی اتفاق می‌افتد که تغییرات پیکربندی یا آرایش در طی تشکیل کمپلکس وجود داشته باشد، همچنین حل شدن مولکول‌های حلال در کنار کاتیون و مولکول‌های میزبان برای تشکیل کمپلکس بر روی برهم کنش لیگاند - کاتیون اثر می‌گذارد.

### ۲-۱ عوامل موثر در پایداری کمپلکس

پایداری یک کمپلکس به ماهیت فلز و لیگاند، دما و فشار و نیز نوع حلال مورد استفاده بستگی دارد، که در زیر به بررسی هریک از این عوامل می‌پردازیم.

---

۱-Gibbs  
۲-Enthalpy  
۳-Entropy

### ۱-۲-۱ ماهیت فلز مرکزی در پایداری کمپلکس

#### الف) نسبت بار به شعاع

هرچه نسبت بار به شعاع در یک یون فلزی بیشتر باشد، کمپلکس آن پایدارتر است.

#### ب) اثر میدان بلور

هرچه انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) بیشتر باشد، کمپلکس‌های واسطه‌ای پایدارتری تشکیل می‌شود.

#### ج) پتانسیل الکترودی

پتانسیل الکترودی کاهش استاندارد اتم مرکزی هرچه بیشتر باشد کمپلکس پایدارتری تشکیل می‌شود.

### ۱-۲-۲ ماهیت لیگاند در پایداری کمپلکس

#### الف) قدرت بازی لیگاند

هرچه لیگاند قدرت بازی بیشتری داشته باشد (باز سخت‌تر) قادر است کمپلکس‌های پایدارتری را با فلزات دسته‌ی a (اسیدهای سخت مثل Na, Ca, Al و لاتناید‌ها و...) تشکیل دهد.

#### ب) اثر کی لیت<sup>۱</sup>

پایداری یک کمپلکس فلز- کی لیت بیشتر از کمپلکس فلز- غیر کی لیت مشابه است (همچنین اندازه‌ی حلقه‌ی کی لیت هم عامل مهمی در پایداری کمپلکس است). لیگاند کی لیت از دو طریق باعث افزایش پایداری کمپلکس‌ها می‌شود: یکی از طریق افزایش میزان بی‌نظمی سیستم که ضمن تشکیل کمپلکس ایجاد می‌شود و دیگر از طریق کاهش مقدار ممانعت فضایی.

#### ج) فشار فضایی به علت عوامل فضایی

هرچه لیگاند حجیم‌تر باشد بر اثر افزایش یافتن ممانعت فضایی از پایداری کمپلکس کاسته می‌شود.

---

<sup>۱</sup>-chelate