

## مطالعه‌ی ترمودینامیکی واکنش‌های تشکیل کمپلکس بین کاتیون هیدروکسیل آمونیوم $(\text{HONH}_3)^+$ و پلی‌اتر درشت حلقه‌ی دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶ در مخلوط‌های دو جزئی حلال‌های متانول/دی‌متیل فرمامید، متانول/اتیل استات، استونیتریل/متانول و استونیتریل/۱-بوتانول به روش هدایت سنجی

محمد انصاری فرد<sup>۱</sup>، خلیل اله طاهری<sup>۱</sup>، فاطمه ابراهیمی<sup>۲\*</sup>،

مریم راشکی<sup>۳</sup>، اسما بامدی<sup>۳</sup>، مریم ریگی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۲۷

### چکیده

واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت حلقه‌ی دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶ با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در سیستم‌های حلالی متانول/دی‌متیل فرمامید، متانول/اتیل استات، استونیتریل/متانول و استونیتریل/۱-بوتانول با استفاده از روش تیتراسیون هدایت سنجی در دماهای مختلف، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که کمپلکس‌های تشکیل شده دارای استوکیومتری ۱:۱ [ML] می‌باشند. مقادیر ثابت‌های پایداری کمپلکس  $(\text{DCH}_{18}\text{C}_6\text{.NH}_3)^+$  که با استفاده از داده‌های هدایت سنجی تعیین شدند نشان می‌دهند که پایداری کمپلکس مذکور تحت تاثیر ماهیت و ترکیب حلال قرار می‌گیرد. در تمام مخلوط‌های دو جزئی حلال‌ها (به جز مخلوط حلال متانول/استونیتریل که پردازش داده‌ها در این مخلوط حلال امکان پذیر نبود) یک ارتباط غیرخطی برای تغییرات ثابت پایداری کمپلکس‌های مذکور بر حسب ترکیب حلال مشاهده شد. این نوع رفتار به برهم کنش‌های حلال-حلال در مخلوط دوتایی حلال نسبت داده می‌شود. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی  $(\Delta H_c^\circ, \Delta S_c^\circ, \Delta G_c^\circ)$ ، برای واکنش‌های تشکیل کمپلکس، در مواردی که پردازش داده‌ها امکان پذیر بود، از وابستگی دمایی ثابت‌های پایداری بدست آمدند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که ترمودینامیک واکنش تشکیل کمپلکس مذکور تحت تاثیر ماهیت و ترکیب مخلوط حلال‌ها قرار می‌گیرد و عامل مساعد در پایداری کمپلکس تشکیل شده در بیشتر مخلوط حلال‌ها آنتروپی و در سایر موارد آنتالپی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶، هیدروکسیل آمونیوم، هدایت سنجی، حلال‌های نآبی

<sup>۱</sup>. استادیار شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

<sup>۲\*</sup>. نویسنده‌ی مسئول: کارشناس ارشد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان؛

Email: FEbrahimi22@gmail.com

<sup>۳</sup>. کارشناس ارشد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

کرون اترها از خانواده‌ی ترکیبات میزبان هستند و در زمینه‌ی شیمی سوپرا مولکولی<sup>۱</sup> که شامل برهمکنش‌های غیرکوالانسی است (گیسپرت<sup>۲</sup>، ۲۰۰۸)، به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این پلی اترهای درشت حلقه که در سال ۱۹۶۷ توسط پدرسن<sup>۳</sup> کشف شدند، به عنوان عوامل کمپلکس دهنده، برای یون‌های فلزی و همچنین برخی آنیون‌ها و گونه‌های طبیعی مورد مطالعه قرار گرفتند. کرون اترها مولکول‌های حلقوی ویژه در شناسایی مولکولی سابستریت مناسب از طریق پیوند هیدروژنی، برهمکنش‌های یونی و برهم‌کنش‌های آب‌گریز می‌باشند. در شیمی تجزیه کرون اترها به خاطر خصلت یون‌گزینی خود در فرایندهای جداسازی و انتقال برای بازیابی یا حذف کاتیون‌ها از محلول‌های خیلی رقیق (وینک<sup>۴</sup> و همکاران، ۱۹۹۰؛ کارتر و استول<sup>۵</sup>، ۱۹۸۴؛ کینگ و هکلی<sup>۶</sup>، ۱۹۹۴)، طراحی الکترودهای یون‌گزین (اگورو و بولوتین<sup>۷</sup>، ۲۰۰۶) و همچنین به عنوان فاز ساکن در روش‌های کروماتوگرافی (هیون<sup>۸</sup> و همکاران، ۲۰۰۱) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کرون اترها به دلیل توانایی خود در حل نمودن نمک‌ها در حلال‌های آلی، با کاهش دادن برهم‌کنش کاتیون / آنیون از طریق سولواسیون کاتیون‌ها در بسیاری از سنتزهای آلی، به عنوان کاتالیزور انتقال فاز (لندینی<sup>۹</sup> و همکاران، ۱۹۸۰)، مدل تقلیدکننده‌ی آنزیم‌ها و همچنین به عنوان عامل تشخیصی یا درمانی در پزشکی استفاده شده‌اند (کوزاکا<sup>۱۰</sup> و همکاران، ۱۹۸۰). تکنیک‌های فیزیکوشیمیایی بسیار متنوعی مانند اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته (ایراندوست و همکاران، ۲۰۱۰)، اسپکترومتری جرمی (کاتریتزکی<sup>۱۱</sup> و همکاران، ۱۹۹۲)، الکتروفورز موئینه‌ای

1. Supramolecular Chemistry

2. Gispert

3. Pedersen

4. Wienk & et al

5. Carter & Stuhl

6. King & Heckley

7. Egorov & Bolotin

8. Hyun & et al

9. Landini & et al

10. Kozaka & et al

11. Katritzky & et al

(کاتسوتا<sup>۱</sup> و همکاران، ۲۰۰۲)، کالریمتری (باچمن<sup>۲</sup> و همکاران، ۲۰۰۸)، پلاروگرافی (رونقی و همکاران، ۲۰۰۲)، اسپکترومتری (سمنانی و همکاران، ۱۹۹۷)، پتانسیومتری (کازمینا<sup>۳</sup> و همکاران، ۲۰۰۹) و فلورسانس (یاپار و ارک<sup>۴</sup>، ۲۰۰۱)، برای مطالعه‌ی تشکیل کمپلکس بین کرون اترها و کاتیون‌های فلزی در محلول استفاده شده‌اند. علاوه بر این تکنیک‌ها، هدایت سنجی به عنوان یک روش ساده و ارزان برای مطالعه‌ی این کمپلکس‌ها پیشنهاد شده‌است. فایده‌ی هدایت‌سنجی این است که اندازه‌گیری‌ها می‌توانند با دقت بالا در سیستم‌های حلال با غلظت بسیار پایین انجام شوند. این روش یکی از مورد اعتمادترین روش‌ها برای اندازه‌گیری ثابت تشکیل کمپلکس‌های کرون اتر می‌باشد (کریستی و شریواستاو<sup>۵</sup>، ۲۰۱۱). کمپلکس‌های کاتیون‌های غیر معدنی با لیگاندهای درشت حلقه در دهه‌های گذشته به طور مشتاقانه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. بر این مبنای گزینش‌پذیری تشکیل کمپلکس در محلول‌ها، نه تنها به نسبت قطر کاتیون و حفره‌ی کرون، بلکه به توانایی حلال پوشی کاتیون و کمپلکس و لیگاند توسط حلال نیز وابسته است. با این وجود مطالعات انجام شده در مورد اثر حلال بر واکنش‌های تشکیل کمپلکس کاتیون-کرون اتر به ویژه در مخلوط حلال‌ها اندک هستند. حلال‌ها نه تنها به عنوان محیطی برای واکنش‌ها در فاز مایع عمل می‌کنند، بلکه (از طریق انواع حلال پوشی) در برهم کنش با واکنشگرهای حل شده فعالانه سهم می‌باشند؛ به عبارت دیگر، حلال ساختار جسم حل‌شونده را تحت تاثیر قرار می‌دهد. حلال‌ها می‌توانند در تعادل تشکیل کمپلکس جانشین شوند و به طور اساسی درجه‌ی واکنش و مکانیسم آن را تحت تاثیر قرار دهند. در این پژوهش، تاثیر تغییر ماهیت و ترکیب حلال بر ترمودینامیک تشکیل کمپلکس دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶ با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم، در مخلوط‌های دو جزئی حلال-های متانول/دی‌متیل‌فرمامید، متانول/اتیل‌استات، استونیتریل/متانول و استونیتریل/۱-بوتانول با استفاده از روش هدایت‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت.

---

1. Katsuta & et al

2. Buschmann & et al

3. Kuz'mina & et al

4. Yapar & Erk

5. Christy & Shrivastav

## ۲- مواد و روش‌ها

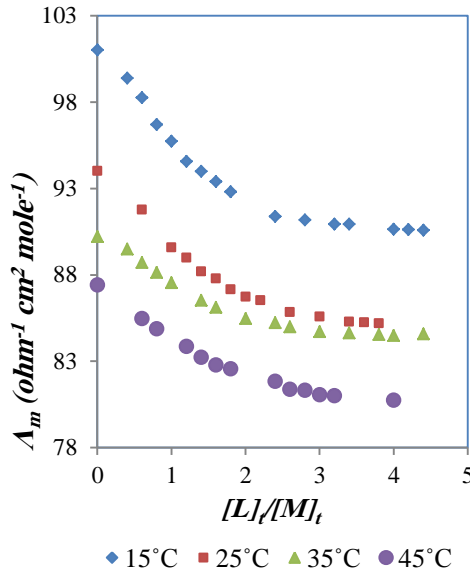
دی سیکلوهاگزیل ۱۸-کرون-۶ و هیدروکسیل آمونیوم کلرید، از شرکت مرک تهیه و بدون هیچگونه خالص سازی قبلی مورد استفاده قرار گرفتند. حلال‌ها شامل: متانول، دی متیل فرمامید و اتیل استات، استونیتریل و ۱-بوتانول، از شرکت مرک تهیه و با بالاترین درجه‌ی خلوص و هدایت هر حلال کمتر از  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  مورد استفاده قرار گرفتند. روش مورد استفاده برای بدست آوردن ثابت تشکیل کمپلکس به این صورت است که ۲۰ میلی‌لیتر از محلول کاتیون با غلظت  $5 \times 10^{-4}$  مولار در مخلوط حلال مورد نظر به داخل سل مخصوص تیتراسیون منتقل گردید و هدایت اولیه‌ی محلول قرائت شد. سپس توسط یک میکروپیپت از محلول کرون اتر با غلظت ۰/۰۲ مولار با همان ترکیب حلالی محلول کاتیون، مرحله به مرحله و هر بار ۱۰۰ میکرولیتر به ظرف تیتراسیون افزوده شد. پس از هر بار افزایش و برقراری تعادل، هدایت محلول قرائت گردید. افزایش محلول کرون اتر، تا رسیدن به نسبت مولی ۳ الی ۴ (کرون اتر به نمک) ادامه یافت. اندازه‌گیری‌های هدایت‌سنجی برای هر ترکیب درصد حلالی، در چهار دما انجام شدند. به منظور جلوگیری از تبخیر و تغییر حجم محلول که نتایج آزمایش را تحت تاثیر قرار می‌دهد، دهانه ظرف در طول آزمایش کاملاً مسدود گردیده و فقط حفراتی جهت عبور الکتروود و نوک میکروپیپت در آن تعبیه گردید. اندازه‌گیری‌های هدایت‌سنجی با استفاده از ابزار هدایت‌سنج JENWAY مدل ۴۵۱۰ دیجیتال با دقت ۰/۰۱ میکرو زیمنس، و در یک حمام آب مجهز به سیرکولاتور با دمای ثابت (±۰/۱) انجام شدند. هدایت الکترولیتی با استفاده از یک سل متشکل از دو الکتروود پلاتین که در آن پتانسیل متناوب اعمال می‌شد اندازه‌گیری شد. سل هدایت‌سنج با ثابت سل ۰/۹۷ بر سانتی‌متر در این آزمایش استفاده شد. برای هر ترکیب درصد از دو حلال، در هر چهار دمای مورد اندازه‌گیری، نمودارهای موسوم به نمودارهای هدایت‌سنجی که در آن محور افقی نشان دهنده‌ی نسبت مولی لیگاند به کاتیون و محور عمودی بیانگر هدایت مولاری محلول کمپلکس ( $\Lambda_m$  (ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mole<sup>-1</sup>) است، رسم گردید. ثابت‌های تشکیل کمپلکس در هر دما از تغییرات هدایت مولاری به عنوان تابعی از نسبت مولی لیگاند به کاتیون، با استفاده از برنامه‌ی حداقل مربعات غیرخطی GENPLOT، محاسبه شد. جزئیات محاسبات ثابت‌های تشکیل کمپلکس به روش هدایت‌سنجی در جایی دیگر شرح داده شده است (رونقی و همکاران، ۱۹۹۷). نرم افزار مقدار ثابت تشکیل کمپلکس ( $K_f$ ) و میزان انحراف از معیار را برای هر دما،

به عنوان خروجی بدست می‌دهد. در مرحله‌ی بعد نمودارهای وانت-هوف ( $\ln K$ ) بر حسب  $(1000/t)$  رسم شدند، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات آنتالپی استاندارد برای واکنش‌های تشکیل کمپلکس با استفاده از شیب نمودارهای وانت-هوف، مقدار  $\Delta G_c^\circ$  از رابطه‌ی  $\Delta G_c^\circ = -RT \ln k_f$  و تغییرات در آنتروپی استاندارد از رابطه‌ی  $\Delta G_c^\circ = \Delta H_c^\circ - T\Delta S_c^\circ$ ، در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد محاسبه شده‌اند.

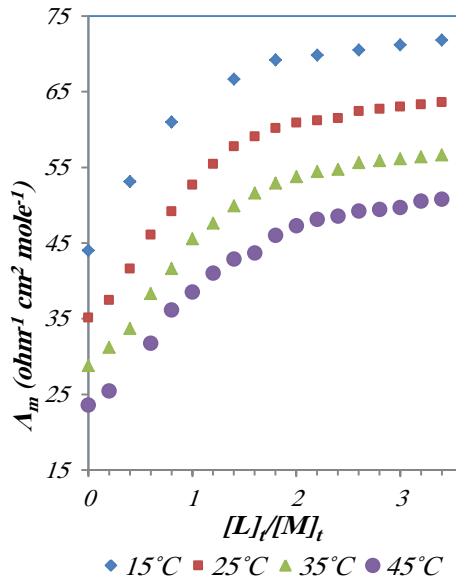
### ۳- نتایج و بحث

واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند درشت حلقه‌ی دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶ با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در مخلوط حلال‌های متانول / دی‌متیل فرامید، متانول / اتیل استات، متانول / استونیتریل و استونیتریل / ۱- بوتانول در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ درجه سانتیگراد به روش هدایت‌سنجی مورد مطالعه قرار گرفت. نمودارهای ۱ الی ۴ منحنی‌های نوعی از مقادیر هدایت مولاری به عنوان تابعی از نسبت مولی غلظت‌های دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶ / هیدروکسیل آمونیوم در حلال متانول / دی‌متیل فرامید (درصد مولی متانول = ۸۰)، متانول / اتیل-استات (درصد مولی متانول = ۴۰)، متانول / استونیتریل (درصد مولی متانول = ۴۰) و استونیتریل / ۱- بوتانول (درصد مولی استونیتریل = ۸۰) را در دماهای مختلف نشان می‌دهند.

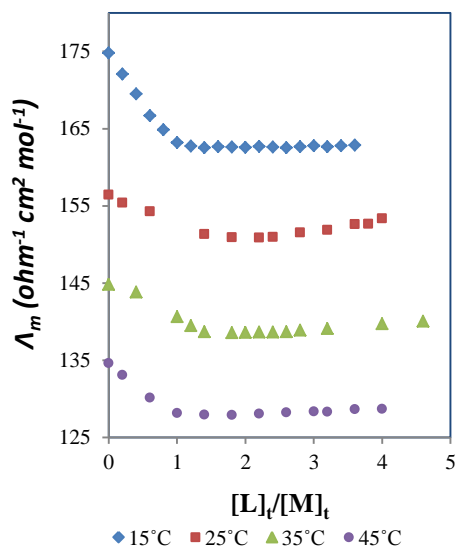
مقادیر  $\log K_f$  کمپلکس برای این سیستم‌های حلالی، در جدول ۱ درج شده است. لازم به ذکر است که برای سیستم حلالی متانول / استونیتریل یا داده‌ها در نرم‌افزار GENPLOT قابل پردازش نبودند و یا آنکه انحراف استانداردهای بالا داشتند. بنابراین محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس و انجام محاسبات ترمودینامیکی برای این سیستم حلالی امکان‌پذیر نشد.



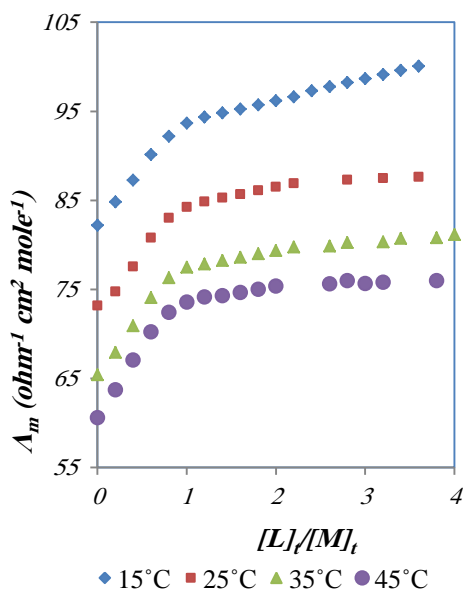
نمودار ۱. منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در سیستم حلالی دو جزئی متانول/دی‌متیل‌فرمامید (درصد مولی متانول = ۸۰) در دماهای مختلف



نمودار ۲. منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در سیستم حلالی دو جزئی متانول/اتیل استات (درصد مولی متانول = ۴۰) در دماهای مختلف



نمودار ۳. منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در سیستم حلالی دو جزئی متانول / استونیتریل (درصد مولی متانول = ۲۰) در دماهای مختلف



نمودار ۴. منحنی هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در سیستم حلالی دو جزئی استونیتریل / ۱- بوتانول (درصد مولی استونیتریل = ۸۰) در دماهای مختلف

جدول ۱. مقادیر  $\text{Log K}_f$  برای تشکیل کمپلکس  $(\text{DCH18C6.HONH}_3)^+$  در سیستم‌های دوجزئی متانول /

دی‌متیل‌فرمامید، متانول / اتیل‌استات و استونیتریل / ۱-بوتانول

$\text{Log K}_f \pm \text{SD}^a$				درصد مولی حلال
۴۵ درجه سانتیگراد	۳۵ درجه سانتیگراد	۲۵ درجه سانتیگراد	۱۵ درجه سانتیگراد	
$3/59 \pm 0/11$	$3/11 \pm 0/04$	$2/79 \pm 0/19$	$3/23 \pm 0/07$	دی‌متیل‌فرمامید خالص
$2/96 \pm 0/14$	**	$2/70 \pm 0/17$	**	۸۰٪ دی‌متیل‌فرمامید - ۲۰٪ متانول
$3/30 \pm 0/05$	$3/15 \pm 0/06$	$2/74 \pm 0/22$	**	۶۰٪ دی‌متیل‌فرمامید - ۴۰٪ متانول
$3/39 \pm 0/06$	$2/86 \pm 0/09$	$3/20 \pm 0/08$	$3/34 \pm 0/07$	۴۰٪ دی‌متیل‌فرمامید - ۶۰٪ متانول
$3/21 \pm 0/06$	$3/38 \pm 0/10$	$3/33 \pm 0/08$	$3/50 \pm 0/07$	۲۰٪ دی‌متیل‌فرمامید - ۸۰٪ متانول
$4/32 \pm 0/1$	$3/58 \pm 0/07$	$4/16 \pm 0/08$	$4/11 \pm 0/08$	متانول خالص
**	*	$2/96 \pm 0/24$	**	۸۰٪ متانول - ۲۰٪ اتیل‌استات
$3/15 \pm 0/06$	$3/24 \pm 0/06$	$3/42 \pm 0/05$	$3/82 \pm 0/04$	۶۰٪ متانول - ۴۰٪ اتیل‌استات
$3/56 \pm 0/05$	$3/68 \pm 0/12$	$3/80 \pm 0/04$	$4/03 \pm 0/02$	۴۰٪ متانول - ۶۰٪ اتیل‌استات
$5/03 \pm 0/17$	$4/77 \pm 0/10$	$4/97 \pm 0/14$	$4/84 \pm 0/00$	استونیتریل خالص
$4/78 \pm 0/16$	$4/23 \pm 0/10$	$4/26 \pm 0/09$	$3/68 \pm 0/09$	۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ ۱-بوتانول
$3/99 \pm 0/09$	$3/95 \pm 0/10$	$3/97 \pm 0/11$	$3/76 \pm 0/08$	۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ ۱-بوتانول
$4/48 \pm 0/08$	$3/98 \pm 0/09$	$4/36 \pm 0/16$	$4/23 \pm 0/16$	۴۰٪ استونیتریل - ۶۰٪ ۱-بوتانول
$4/73 \pm 0/15$	*	*	*	۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ ۱-بوتانول
$5/02 \pm 0/22$	*	*	$3/90 \pm 0/07$	۱-بوتانول خالص

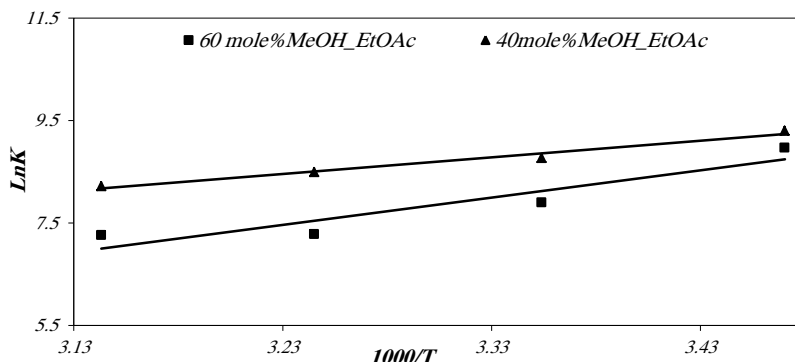
a: انحراف استاندارد

\*: مقدار  $\text{log K}_f$  به علت عدم امکان پردازش داده‌ها تعیین نشد

: دارای خطای بالا (بزرگتر از ۰/۲۵)

نمودارهای وانت-هوف برای سیستم‌های مورد مطالعه رسم شده‌اند. نمودار ۵ یک نمونه از این نمودارها را نشان می‌دهد.





نمودار ۵. نمودار وانت-هوف برای تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در سیستم حلالی متانول/ اتیل استات با درصدهای مولی مختلف

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۲ آورده شده‌اند:

جدول ۲. مقادیر توابع ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در سیستم‌های دو جزئی متانول/ دی‌متیل فراماید، متانول/ اتیل استات و استونیتریل/ ۱- بوتانول با درصدهای مولی مختلف

$\Delta G_c^\circ$ (کیلو ژول بر مول)	$\Delta S_c^\circ$ (ژول / مول . کلوین)	$\Delta H_c^\circ$ (کیلو ژول بر مول)	درصد مولی حلال
-۱۸/۴۸ ± ۰/۴۵	*	*	دی‌متیل فراماید خالص
-۱۵/۴۲ ± ۱/۰۲	**	**	۸۰٪ دی‌متیل فراماید - ۲۰٪ متانول
-۱۵/۶۹ ± ۱/۲۸	۲۲۳/۹۷ ± ۴۱/۱۸	۵۱/۰۸ ± ۱۲/۲۱	۶۰٪ دی‌متیل فراماید - ۴۰٪ متانول
-۱۹/۱ ± ۰/۴۰	*	*	۴۰٪ دی‌متیل فراماید - ۶۰٪ متانول
-۴/۶۹ ± ۰/۱۰	-۳۲/۲۳ ± ۱۸/۷۵	-۱۴/۳۱ ± ۵/۵۹	۲۰٪ دی‌متیل فراماید - ۸۰٪ متانول
-۲۳/۴۶ ± ۰/۵۰	۱۲۲/۱۲ ± ۴/۵۲	۱۲/۹۴ ± ۱/۲۴	متانول خالص
-۲۵/۲۷ ± ۱۰/۸۲	**	**	۸۰٪ متانول - ۲۰٪ اتیل استات
-۲۲/۲۳ ± ۰/۳۴	-۷۴/۱۱ ± ۳۹/۴۴	-۴۴/۳۱ ± ۱۱/۷۵	۶۰٪ متانول - ۴۰٪ اتیل استات
-۲۳/۰۵ ± ۰/۱۴	-۱۳/۴۳ ± ۹/۴۷	-۲۷/۰۵ ± ۲/۸۱	۴۰٪ متانول - ۶۰٪ اتیل استات
-۲۷/۶۶ ± ۰/۰۴	۱۲۷/۱۰ ± ۱۳/۶۰	۱۰/۲۲ ± ۴/۰۵	استونیتریل خالص
-۲۱/۰۴ ± ۰/۵۵	۲۶۹/۷۴ ± ۳۷/۲۷	۵۹/۳۸ ± ۱۱/۰۹	۸۰٪ استونیتریل - ۲۰٪ ۱-بوتانول
-۲۱/۴۹ ± ۰/۴۹	۱۱۸/۳۰ ± ۶/۶۱	۱۳/۷۸ ± ۱/۹۰	۶۰٪ استونیتریل - ۴۰٪ ۱-بوتانول
-۵/۶۸ ± ۰/۹۴	۶۵/۱۵ ± ۹/۷۶	۱۳/۷۴ ± ۲/۷۵	۴۰٪ استونیتریل - ۶۰٪ ۱-بوتانول
**	**	**	۲۰٪ استونیتریل - ۸۰٪ ۱-بوتانول
**	**	**	۱-بوتانول خالص

\*\* به علت عدم امکان پردازش داده‌ها تعیین نشد.

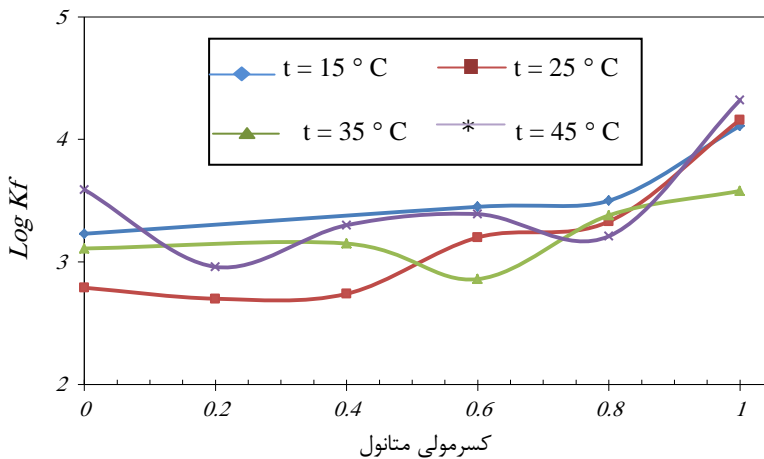
\*\* به علت مشاهده خطای بالا (بزرگتر از ۲۰ درصد) نمایش داده نشد.

## ۴- نتیجه‌گیری

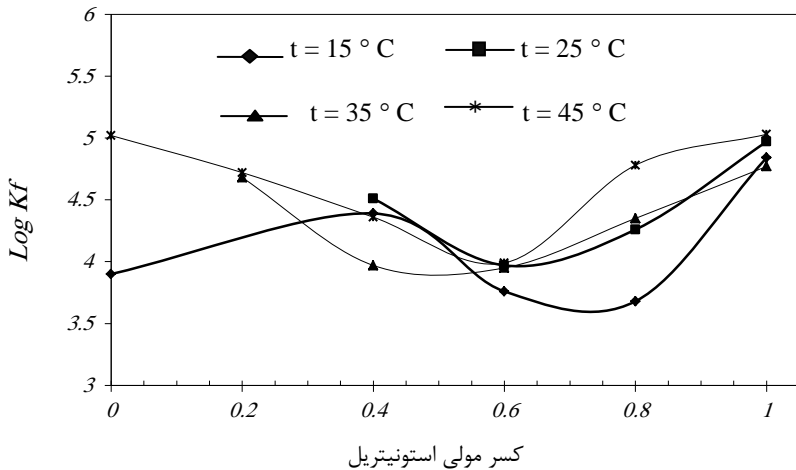
همچنانکه از نمودار ۱ مشاهده می‌شود افزودن دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶ به کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در مخلوط حلال متانول/دی‌متیل فرمامید در دماهای مختلف منجر به کاهش در هدایت مولاری می‌شود. این امر بیانگر تحرک کمتر کمپلکس تشکیل شده نسبت به کاتیون آزاد حلال پوشی شده است. اما در حلال دی‌متیل فرمامید خالص همانند سیستم حلالی متانول/اتیل استات (نمودار ۲) و استونیتریل / ۱- بوتانول (نمودار ۴)، افزایش کرون اتر در دماهای مختلف منجر به افزایش در هدایت مولاری می‌شود، که نشان دهنده‌ی تحرک بیشتر کمپلکس نسبت به کاتیون آزاد حلال پوشی شده در این محیط‌های حلالی است. همانطور که از نمودارها مشاهده می‌شود نقطه‌ی شکست منحنی‌ها در نسبت مولی حدود یک واقع شده است که مؤید تشکیل کمپلکس با استوکیومتری ۱:۱، [ML] می‌باشد. بعلاوه همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، در سیستم حلالی متانول/دی‌متیل فرمامید (درصد مولی متانول=۸۰)، میزان انحنا منحنی‌ها با افزایش دما کمتر شده است که مؤید تشکیل کمپلکس‌های با ثابت پایداری کمتر با افزایش دما است. رفتار مشابهی برای تشکیل این کمپلکس در مخلوط حلال متانول/اتیل استات مشاهده شد.

بنابراین می‌توان استنباط نمود که تشکیل کمپلکس بین دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کرون-۶ با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در این مخلوط حلال‌ها گرماده است. علاوه بر این همچنان که در جدول ۱ مشاهده می‌شود در بیشتر موارد با افزایش درصد مولی دی‌متیل فرمامید در مخلوط حلال متانول/دی‌متیل فرمامید، ثابت تشکیل کمپلکس کاهش یافته است که می‌تواند بیانگر حلال پوشی قوی‌تر کاتیون توسط حلال دی‌متیل فرمامید در مقایسه با حلال متانول باشد. حلال دی‌متیل فرمامید با عدد دهندگی بالا ( $DN = ۲۶/۶$ ) می‌تواند کاتیون را به شدت حلال پوشی کند و بنابراین با لیگاند برای بدست آوردن کاتیون رقابت می‌کند. در مخلوط حلال متانول/استونیتریل روندهای متنوعی مشاهده گردید. برای مثال در حلال‌های دوجزئی با ۸۰ و ۶۰ درصد مولی متانول ابتدا یک کاهش اولیه در هدایت مولاری تا نسبت مولی حدود یک و سپس افزایش هدایت مشاهده گردید، در حالی که برای حلال دو جزئی با ۲۰ درصد مولی متانول، به طوری که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، منحنی‌های هدایت مولاری دارای روند کاهشی با نقطه‌ی شکست در نسبت مولی یک می‌باشند. همچنان که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود در سیستم حلالی دو جزئی استونیتریل / ۱- بوتانول (درصد مولی استونیتریل=۸۰)، میزان

انحنای منحنی‌ها با افزایش دما بیشتر شده است که مؤید تشکیل کمپلکس‌های پایدارتر با افزایش دما است. بنابراین تشکیل کمپلکس بین دی‌سیکلو‌هگزیل ۱۸-کرون-۶ با کاتیون هیدروکسیل آمونیوم در این مخلوط حلال‌ها گرماگیر است. نمودارهای هدایت سنجی و ثابت‌های تشکیل کمپلکس مندرج در جدول ۱ نشان می‌دهند که در هر چهار دمای مورد مطالعه، قوی‌ترین کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در حلال استونیتریل خالص تشکیل می‌شود. تغییرات ثابت پایداری تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  بر حسب کسر مولی حلال متانول در سیستم حلالی متانول/دی‌متیل‌فرمامید در دماهای مختلف و تغییرات ثابت پایداری تشکیل کمپلکس بر حسب کسر مولی حلال استونیتریل در سیستم حلالی استونیتریل / ۱- بوتانول در دماهای مختلف در نمودارهای ۶ و ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقادیر  $\log K_f$  با کسر مولی حلال به صورت خطی تغییر نمی‌کنند. این گونه رفتارهای غیر خطی برای تشکیل تعداد زیادی از کرون اترها در سیستم‌های حلال دو جزئی مختلف مشاهده شده است. علت این رفتارهای غیرخطی، احتمالاً به واسطه‌ی اثرات متقابل حلال/حلال و در نتیجه بروز تغییراتی در خواص آن‌ها از قبیل قطبیت، ثابت دی-الکتریک، ویسکوزیته، عدد دهندگی و غیره است که باعث تغییر غیر یکنواخت حلال‌پوشی گونه‌های درگیر در واکنش تشکیل کمپلکس می‌شود.



نمودار ۶ تغییرات  $\log K_f$  بر حسب کسر مولی حلال متانول برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6.HONH_3)^+$  در سیستم حلالی متانول/دی‌متیل‌فرمامید در دماهای مختلف



نمودار ۷. تغییرات  $\log K_f$  بر حسب کسر مولی حلال استونیتریل برای واکنش تشکیل کمپلکس  $(DCH_{18}C_6, HONH_3)^+$  در سیستم حلالی استونیتریل / ۱-بوتانول در دماهای مختلف

همچنان که از جدول ۲ مشاهده می‌شود مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی بسته به ماهیت و ترکیب مخلوط حلال تغییر می‌کند. مقادیر تجربی بدست آمده برای آنتالپی و آنتروپی نشان می‌دهند که در بیشتر موارد عامل آنتالپی نامساعد و آنتروپی عامل مساعد است. اما تغییرات این پارامترها به گونه ایست که در نهایت منجر به خود به خودی بودن واکنش‌ها می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر آنتالپی و آنتروپی به صورت یکنواخت با تغییر ترکیب حلال تغییر نمی‌کنند که به علت وجود عوامل بی شمار مؤثر در تعیین میزان آنتالپی و آنتروپی قابل انتظار است.

## ۵- تشکر و قدردانی

با تقدیر و تشکر از همه‌ی عزیزانی که به نحوی ما را در انجام و ارائه‌ی این پژوهش یاری نمودند.

## منابع

- Buschmann, H.J., Mutihac, R.C. and Schollmeyer, E. (2008). Complex Formation of 18-Crown-6 with Metal Cations and Ammonium Ions in Dioxane–Water Mixtures, *Thermochimica Acta*, 472: 17-19
- Carter, S. and Stuhl, L. (1984). K(18-Crown-6-Ether) CN: a New Stationary Phase Material for the Separation of Organocyanometallates, *Journal of Chromatography*, 291: 348-353.
- Christy, F. and Shrivastav, P. (2011). Conductometric Studies on Cation-Crown Ether Complexes: A Review, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41: 236-269.
- Egorov, V.V. and Bolotin, A. (2006). Ion-Selective Electrodes for Determination of Organic Ammonium Ions: Ways for Selectivity Control, *Talanta*, 70: 1107-1116.
- Gispert, J.R. (2008). *Coordination Chemistry*; Weinheim: Wiley-VCH, 434-443.
- Hyun, M., Jin, J.S., Han, S. and Cho, Y. (2001). The Effect of Analyte Lipophilicity on the Resolution of  $\alpha$ -Amino Acids on a HPLC Chiral Stationary Phase Based on Crown Ether, *Microchemical Journal*, 70: 205-209.
- Irandoost, M., Shamsipur, M. and Darei, H. (2010). Proton NMR Study of the Stoichiometry, Stability and Thermodynamics of Complexation of  $Rb^+$  Ion with 18-Crown-6 in Binary Dimethylsulfoxide–Nitrobenzene Mixtures, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 66: 365-370.
- Katritzky, R.A., Malhotra, N., Ramanathan, R., R.C.Kemerait Jr., A. Zimmerman, J. and R. Eyler, J. (1992). Measurement of Gas-Phase Binding Energies of Crown Ethers with Metal Ions by Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 6: 25-27.
- Katsuta, S., Tachibana, H. and Takeda, Y. (2002). Stabilities in Water of Alkali Metal Ion Complexes with Dibenzo-24-Crown-8 and Dibenzo 18-Crown-6 and their Transfer Activity Coefficients from Water to Non-Aqueous Solvents, *Journal of Solution Chemistry*, 31: 499-510.
- King, R.B and Heckley, P. (1974). Lanthanide Nitrate Complexes of Some Macrocyclic Polyethers, *Journal of The American Chemical Society*, 96: 3118–3123.
- Kozaka, R., Waldmanna, T., Atcherc, R. and Gansowb, O. (1986). Radionuclide-Conjugated Monoclonal Antibodies: a Synthesis of Immunology, Inorganic Chemistry and Nuclear Science, *Trends in Biotechnology*, 4: 259-264
- Kuz'mina, I.A., Sharnin, V.A. and Golikov, A.N. (2009). Complex Formation of Silver (I) with 18-Crown-6 in Methanol–DMF Binary Mixtures, *Russian Journal of General Chemistry*, 79: 2591-2593.
- Landini, D., Maia, A. Montanari, F. and Pirisi, F.M. (1980). Crown ethers as phase-transfer catalysts. A comparison of anionic activation in aqueous-organic two-phase systems and in low polarity anhydrous solutions by perhydrodibenzo-18-crown-6, lipophilic quaternary salts, and cryptands, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2: 46-51.

- Pedersen, C.J. (1967). Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts, *Journal of The American Chemical Society*, 89: 7017-7036.
- Rounaghi, G.H., S.Yazdi, A. and Monsef, Z. (2002). A Polarographic Study of  $Tl^+$ ,  $Pb^{+2}$  and  $Cd^{+2}$  Complexes with Dicyclohexano-18-Crown-6 in Some Binary Mixed Solvents, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 43: 231- 237.
- Rounaghi, G.H., Eshaghi, Z. and Ghiamati, E. (1997). Thermodynamic study of complex formation between 18-crown-6 and potassium ion in some binary non-aqueous solvents using a conductometric method, *Talanta*, 44: 275-282.
- Semnani, A., Shamsipur, M. and Mashhadizadeh, M.H. (1997). A Spectrophotometric Study of the Complexation of Iodine with Some Crown Ethers in Chloroform Solution, *Polish Journal of Chemistry*, 71: 134-139.
- Wienk, M., Stolwijk, T.H., Sudholter, E. and Reinhoudt. D. (1990). Stabilization of Crown Ether Containing Supported Liquid Membranes, *Journal of The American Chemical Society*, 112: 797-801.
- Yapar, G. and Erk, C. (2001). A Study of The Metal Complexing of Naphthalene-2,3-Crown Ethers Using Fluorescence Spectroscopy: Part III, *Dyes and Pigments*, 48: 173-177.