

مطالعه برهم کنش کاتیون‌های سدیم و پتاسیم با دی - بنزو - ۱۸ - کرون - ۶ در مخلوط دوجزئی حلال‌های غیرآبی، با استفاده از هدایت‌سنجی

زهرامنصف خوش حساب*

چکیده

واکنش کاتیون‌های سدیم و پتاسیم با دی - بنزو - ۱۸ - کرون - ۶ در مخلوط دوجزئی حلال‌های دی‌متیل فرمامید (DMF) - استونیتریل (AN) و دی‌متیل فرمامید - تتراهیدروفوران (THF) در دماهای مختلف، به روش هدایت‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت. استوکیومتری و ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های ۱:۱ با استفاده از داده‌های هدایت مولاری محلول برحسب نسبت مولی لیگاند به کاتیون $[L/M]$ ، تعیین شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در تمام موارد، کمپلکس‌های تشکیل شده دارای استوکیومتری ۱:۱ می‌باشند و بین پایداری آنها و عدد دهندگی حلال یک نسبت معکوس وجود دارد.

همچنین، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی (ΔH° , ΔS° و ΔG°) واکنش از وابستگی دما به ثابت تشکیل کمپلکس تعیین شد. در همه موارد، کمپلکس‌های مورد مطالعه از نظر آنتالپی، پایدار و از نظر انتروپی، ناپایدار هستند و مقادیر این پارامترها به طبیعت و ترکیب حلال بستگی دارد. تأثیر طبیعت و ترکیب حلال بر پایداری کمپلکس‌ها مورد بحث قرار گرفت.

کلیدواژه

ثابت پایداری، اثر تاجی، پارامترهای ترمودینامیکی، کمپلکس، سدیم، پتاسیم، هدایت‌سنجی.

*عضو هیئت علمی دانشگاه پیام نور، مرکز قزوین.

Archive of SID

(Burger, 1983; Mei at.al. 1977: 1677; Loyola, 1977: 321; Monsef at.al. 2001: 321; Nezhadali at.al. 2000: 29; Ghasemi & Shamsipur, 1996: 923; Alizadeh & Shamsipur, 1996: 1029) .

تأثیر حلال بر واکنش‌های تشکیل کمپلکس، اغلب ناشی از قابلیت الکترون‌دهندگی و ثابت دی‌الکتریک حلال است. هرچه عدد دهندگی حلال بیشتر باشد توانایی آن برای حلال‌پوشی کاتیون و حتی لیگاند، بیشتر شده، بنابراین تشکیل کمپلکس دشوارتر می‌شود. میزان برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین کاتیون و آنیون و بنابراین تشکیل جفت‌های یونی، تحت تأثیر ثابت دی‌الکتریک قرار می‌گیرد. در حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک پایین، به علت افزایش برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین یون‌ها، امکان تشکیل جفت‌های یونی افزایش می‌یابد که این پدیده تشکیل کمپلکس را مشکل می‌نماید (Strasser at.al. 1985: 789).

در این مطالعه، واکنش کاتیون‌های سدیم و پتاسیم با کرون اتر دی - بنزو - ۱۸ - کرون - ۶ (DB18C6) در حلال‌های خالص دی‌متیل فرمامید (DMF)، استونیتریل (AN)، تتراهیدروفوران (THF) و مخلوط‌های دوجزیی آنها در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد، به روش هدایت‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت.

هدف از این مطالعه بررسی اثرات مربوط به تغییر خصوصیات حلال‌ها در نتیجه اختلاط با یکدیگر، بر استوکیومتری و جنبه‌های ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس می‌باشد. به این دلیل، حلال‌هایی با ثابت دی‌الکتریک و عدد دهندگی متفاوت انتخاب شدند. با توجه به عدد دهندگی (DN) و ثابت دی‌الکتریک (ϵ) حلال‌های دی‌متیل فرمامید ($\epsilon = 36$) و ($DN = 26$)، تتراهیدروفوران ($\epsilon = 7/3$ و $DN = 20$) و استونیتریل ($\epsilon = 38$ و $DN = 14/1$)، مخلوط دوجزیی حلال‌های دی‌متیل فرمامید - تتراهیدروفوران و دی‌متیل

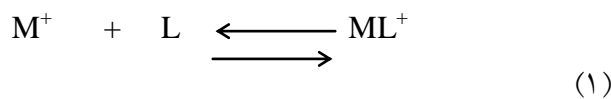
کرون‌ها به ترکیبات درشت حلقوی که حلقه آن‌ها شامل اتم‌هایی مانند اکسیژن، نیتروژن و یا گوگرد بوده و این اتم‌ها توسط گروه‌های متیلن (اغلب دو گروه متیلن، $-CH_2-$ $-CH_2-$) از هم فاصله دارند، اطلاق می‌شود. اولین کرون اتر توسط پدرسن (Pedersen) در سال ۱۹۶۷ تهیه شد. او متوجه توانایی این ترکیبات برای تشکیل کمپلکس‌های پایدار با کاتیون‌های مختلف گردید. پس از آن، مقالات اصلی و مروری بسیار زیادی به این ترکیبات اختصاص یافت (Izatt at.al. 1985, 1991: 271, 1721; Izatt, 1975).

مهم‌ترین ویژگی کرون اترها، قابلیت تشکیل کمپلکس‌های انتخابی و پایدار با اغلب کاتیون‌ها، به‌ویژه کاتیون‌های قلیایی و قلیای خاکی است (Tawarah & Mizyd, 1989: 387). اتم‌های اکسیژن حلقه کرون اتر، به‌عنوان عوامل دهنده الکترون عمل نموده، بر اثر برهم‌کنش‌های دوقطبی - یونی، پیوندهای C-O حلقه کرون اتر با کاتیون، کمپلکس کرون - کاتیون تشکیل می‌شود.

پایداری بسیار زیادتر کمپلکس‌های تشکیل شده بین این لیگاندها با کاتیون‌های مختلف، نسبت به کمپلکس‌های حاصل از لیگاندهای زنجیری مشابه (اثر درشت حلقوی) و همچنین قابلیت تشکیل کمپلکس‌های بسیار پایدار با کاتیون‌های قلیایی و قلیای خاکی، باعث شده‌است که بخش وسیعی از تحقیقات مربوط به کرون‌ها به بررسی جنبه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش‌های کمپلکس شدن آنها با کاتیون‌های مختلف اختصاص یابد (Cabbication & Margerum, 1970: 2151; Chen at.al. 1987: 117; Mei at.al. 1977: 771). مطالعات مربوط به تشکیل کمپلکس کرون اترها در حلال‌های آلی و آبی نشان می‌دهد که ترمودینامیک و سینتیک این واکنش‌ها، به شدت تحت تأثیر نوع و ترکیب حلال قرار می‌گیرد

$10^{-2} \times 5/00 \times 10^{-4}$ مولار، و از کرون اتر با غلظت $3/00$ مولار تهیه شد. سپس 30 میلی لیتر از محلول نمک مورد نظر به ظرف تیتراسیون منتقل شده، پس از افزایش مرحله‌ای محلول لیگاند، به محلول کاتیون توسط یک میکروپورت و برقراری تعادل، هدایت محلول در هر مرحله ثبت شد. در کلیه موارد افزایش محلول لیگاند به کاتیون در طول تیتراسیون، حداقل تا نسبت مولی (L/M) 5 ادامه یافت.

واکنش بین کاتیون فلزی (M^+) و کرون اتر (L) برای تشکیل کمپلکس ۱: ۱ را می‌توان با معادله



$$\alpha [M]_t \quad [L]_t - (1 - \alpha)[M]_t \quad (1 - \alpha)[M]_t$$

نشان داد. ثابت تعادل ترمودینامیکی کمپلکس، k_f عبارت است از:

$$K_f = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]} \cdot \frac{f_{ML^+}}{f_{M^+} \cdot f_L}$$

که $[M^+]$ ، $[L]$ و $[ML^+]$ به ترتیب غلظت‌های مولی کاتیون آزاد، لیگاند و کمپلکس در حال تعادل می‌باشند. f نشان‌دهنده ضریب فعالیت گونه‌های مربوطه و α کسر مولی کاتیون کمپلکس نشده است.

به علت استفاده از غلظت‌های کم ($0/03$ مولار) لیگاند، ضریب فعالیت کرون اتر بدون بار (f_L) واحد فرض می‌شود. همچنین، براساس قانون حد دبای - هوکل برای الکترولیت‌های ۱:۱ و غلظت‌های پایین الکترولیت‌ها، می‌توان ضرایب فعالیت گونه‌های M^+ (f_{M^+}) و ML^+ (f_{ML^+}) را باهم برابر گرفت (Pedersen, 1967: 2495). در نتیجه:

$$K_f = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]} = \frac{(1 - \alpha)}{\alpha[L]} \quad (2)$$

فرامید - استونیتریل، به ترتیب برای مطالعه اثرات ناشی از اختلاط حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک و عدد دهندگی مختلف، انتخاب شده‌اند (Yaws, 1999). در مورد حلال‌های دی‌متیل فرامید و تتراهیدروفوران اختلاف ثابت دی‌الکتریک، و در مورد حلال‌های دی‌متیل فرامید و استونیتریل، تفاوت عدد دهندگی محسوس است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده: نمک‌های سدیم پرکلرات و پتاسیم پرکلرات (Merck) پس از سه بار تبلور با آب دوبار تقطیر شده، خالص‌سازی شدند. کرون اتر (DB18C6) پس از خالص‌سازی با حلال بنزن، مورد استفاده قرار گرفت.

حلال‌های مورد استفاده: کلیه حلال‌های مورد نیاز، شامل دی‌متیل فرامید (DMF)، استونیتریل (AN)، تتراهیدروفوران (THF) و بنزن از شرکت مرک (Merck) بوده‌اند که به دلیل درصد خلوص بسیار بالا بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و لوازم مورد استفاده: اندازه‌گیری هدایت محلول‌ها با استفاده از یک دستگاه هدایت‌سنج AMEL مدل ۶۰ دیجیتالی با دقت $0/01 \mu S$ و یک سل هدایت‌سنج با ثابت سل $0/79 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. برای حفظ دمای محلول در طول آزمایش‌ها، از یک سل دوجداره مخصوص تیتراسیون متصل به یک ترموسیرکولاتور آب با قدرت تثبیت دما با دقت $0/03$ درجه سانتی‌گراد استفاده گردید.

روش اجرای آزمایش‌ها: به‌منظور بررسی واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون‌های سدیم و پتاسیم با لیگاند دی بنزو - ۱۸ - کرون - ۶، محلولی از نمک سدیم پرکلرات (یا پتاسیم پرکلرات برحسب مورد) با غلظت

(Taked at.al. 1980: 721).

مقادیر ΔH° , ΔS° واکنش، به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln k_f$ در مقابل $1/T$ بر طبق معادله و انتهوف:

$$\ln k_f = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (10)$$

تعیین شد. مقدار ΔG° واکنش با استفاده از معادله $\ln k_f = -\Delta G^\circ / RT$ محاسبه گردید.

مشاهدات و نتایج

واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DB18C6 با کاتیون‌های سدیم و پتاسیم، در مخلوط دوجزئی حلال‌های استونیتریل - دی‌متیل فرمامید (DMF/AN) و استونیتریل - تتراهیدروفوران (MF/THF) در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد، به روش هدایت‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که محلول‌هایی با غلظت مشخص از نمک سدیم پرکلرات و یا پتاسیم پرکلرات (در غیاب لیگاند، $[L]/[M] = 0$)، در حلال‌های مختلف، دارای هدایت مولاری متفاوت می‌باشند. هدایت مولاری محلول به‌عنوان معیاری از تحرک یونی، منعکس‌کننده میزان حلال‌پوشی یون‌ها در حلال‌های مختلف است که به قابلیت حلال‌پوشی حلال بستگی دارد. بنابراین، اختلاف هدایت مولاری مشاهده‌شده در حلال‌های مختلف به ثابت دی‌الکتریک، گرانیروی، قابلیت دهندگی (عدد دهندگی) و سایر خصوصیات حلال مربوط می‌باشد (Gutmann, 1968).

بررسی نمودار تغییرات هدایت مولی محلول برحسب نسبت مولی لیگاند به کاتیون، در هر یک از حلال‌های مورد مطالعه، در دماهای مختلف نشان می‌دهد که در همه موارد، افزایش دما باعث کاهش شیب نمودار مربوطه شده‌است. از این رفتار نتیجه گرفته می‌شود که

هدایت ویژه محلول (K) در هر نقطه از تیتراسیون عبارت است از:

$$K = K_{(MX)} + K_{(MLX)} \quad (4)$$

X آنیون همراه کاتیون، $K_{(MX)}$ و $K_{(MLX)}$ به ترتیب نمک فلزی و نمک کمپلکس می‌باشند. هدایت مولی این گونه‌ها را می‌توان به‌صورت زیر بیان نمود:

$$\Lambda_{MLX} = \frac{K_{(MLX)}}{[ML^+]} = \frac{K_{(MLX)}}{(1-\alpha)[M]_t} \quad (5)$$

$$\Lambda_{MX} = \frac{K_{(MX)}}{[M^+]} = \frac{K_{(MX)}}{\alpha[M]_t} \quad (6)$$

با ادغام معادلات (۵) و (۶) در معادله (۴) معادله زیر به دست می‌آید:

$$\Lambda = \frac{K}{[M]_t} = \alpha \Lambda_{MX} + (1-\alpha) \Lambda_{MLX} \quad (7)$$

که Λ هدایت مولی محلول است.

با جایگزینی معادله ۷ در معادله ۳، خواهیم داشت:

$$[L] = [L]_t - \frac{[M]_t (\Lambda_{MX} - \Lambda)}{(\Lambda_{MX} - \Lambda_{MLX})} \quad (8)$$

که در آن $[L]$ به‌صورت زیر بیان می‌گردد:

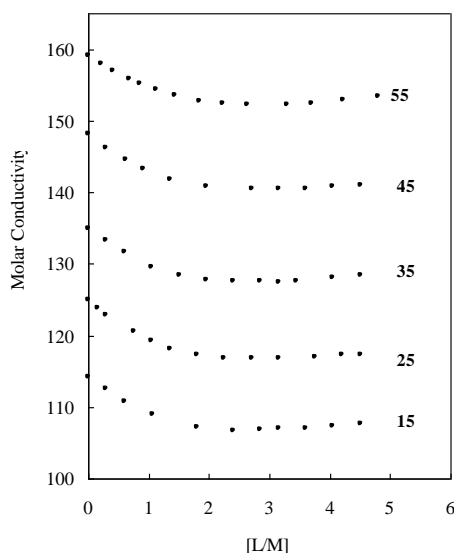
$$K_f = \frac{\Lambda_{MX} - \Lambda}{(\Lambda - \Lambda_{MLX})[L]} \quad (9)$$

برای تعیین ثابت پایداری کمپلکس، مقدار Λ (هدایت مولی محلول در هر نقطه از تیتراسیون) و Λ_{MX} (هدایت مولی محلول در غیاب لیگاند)، با اندازه‌گیری هدایت محلول تعیین گردیده، مقدار Λ_{MLX} (هدایت مولی کمپلکس) از هدایت مولی محلول در نسبت‌های مولی بالا ($[L] / [M] > 5$) از روی منحنی تیتراسیون تخمین زده شد. سپس با برازش داده‌های هدایت مولی در معادله ۸، با استفاده از نرم‌افزار Genplot، ثابت پایداری کمپلکس تعیین شد

کسر مولی در حلال دوجزئی AN/DMF (شکل ۲) نشان می‌دهد که با افزایش لیگاند به محلول کاتیون (در مورد هر دو کاتیون)، ابتدا هدایت مولی محلول تا نسبت مولی یک با شیب تند کاهش می‌یابد، سپس یا تقریباً ثابت شده، یا تا نسبت‌های مولی بالاتر با شیب ملایم تغییر می‌کند. این رفتار تشکیل کمپلکس‌های ۱:۱ بین لیگاند و کاتیون را در مورد هر دو کاتیون نشان می‌دهد.

واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند DB18C6 با کاتیون‌های سدیم و پتاسیم در همه حلال‌های مورد مطالعه، یک واکنش گرمازا است. به‌عنوان مثال، نمودار مربوط به کاتیون پتاسیم در حلال دوجزئی AN/DMF (AN=۶۰٪) در شکل ۱ نمایش داده شده است. رفتاری مشابه در سایر سیستم‌ها نیز مشاهده گردیده است.

همچنین، بررسی نمودارهای هدایت مولی برحسب



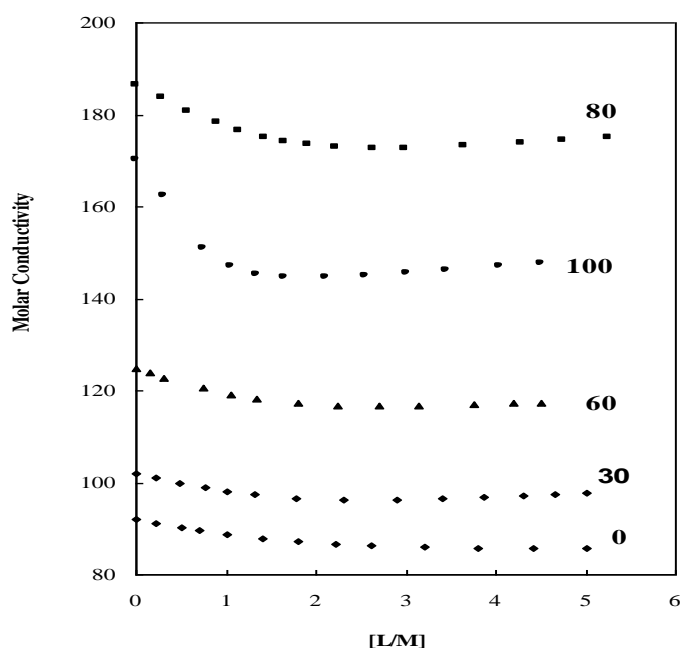
شکل ۱. نمودار هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای کمپلکس K^+ -DB18C6 در سیستم دو جزئی AN/DMF (AN = ۶۰٪) در دماهای مختلف (اعداد روی نمودارها نشان‌دهنده دمای واکنش است).

در مورد کمپلکس‌های ضعیف‌تر، هدایت مولی در نسبت‌های مولی بالاتری به حداقل می‌رسد، در نتیجه شیب نمودار ملایم‌تر می‌شود. بنابراین، با مقایسه نمودارهای مربوطه می‌توان ترتیب پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده را در سیستم‌های مورد مطالعه تعیین نمود. همان‌گونه که در شکل‌های ۲ و ۳

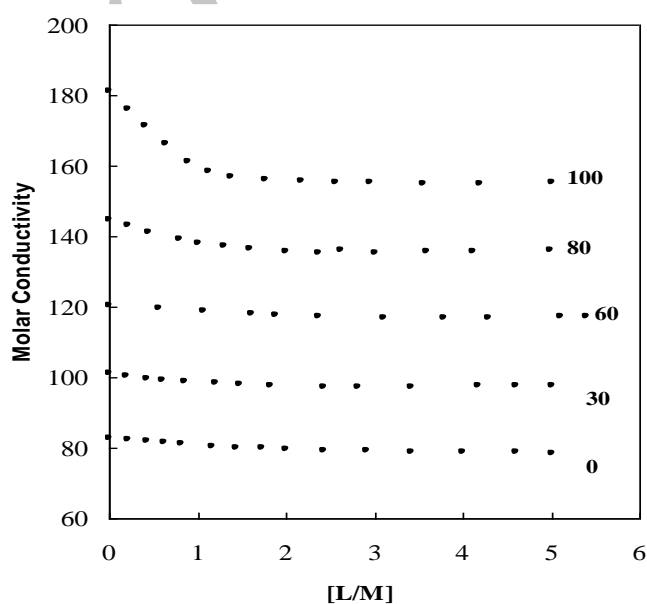
شیب منحنی تغییرات هدایت مولی محلول برحسب نسبت مولی لیگاند به کاتیون را می‌توان به‌عنوان معیاری از پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده دانست. در کمپلکس‌های قوی، رسیدن به نقطه مینیمم، با شیب تندتری رخ می‌دهد؛ زیرا تشکیل کمپلکس در کسر مولی پایین‌تری از لیگاند به کاتیون، کامل می‌شود، ولی

می‌یابد. از این رفتار، می‌توان افزایش پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده را بر اثر افزایش درصد مولی استونیتریل در مخلوط‌های دوجزئی فوق نتیجه گرفت.

مشاهده می‌شود، در حلال دوجزئی AN/DMF، با افزایش درصد مولی استونیتریل در مخلوط‌های دوجزئی، شیب نمودار هدایت مولی در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون (در مورد هر دو کاتیون) افزایش



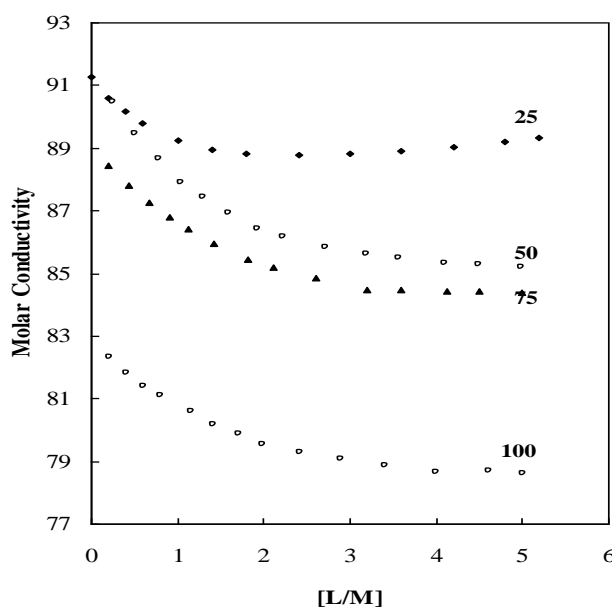
شکل ۲. نمودار هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای کمپلکس K⁺-DB18C6 در سیستم دوجزئی AN/DMF در دمای ۲۵°C (اعداد روی نمودارها درصد مولی استونیتریل را در مخلوط نشان می‌دهد).



شکل ۳. نمودار هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای کمپلکس Na⁺-DB18C6 در سیستم دوجزئی AN/DMF در دمای ۲۵°C (اعداد روی نمودارها درصد مولی استونیتریل را در مخلوط نشان می‌دهد).

رفتاری حاکی از کاهش پایداری کمپلکس تشکیل شده بر اثر افزایش درصد مولی دی‌متیل فرمامید در این سیستم دوجزئی است.

علاوه بر این، بررسی نمودارهای به‌دست آمده در سیستم دوجزئی DMF/THF (شکل ۴) نشان می‌دهد که با افزایش درصد مولی دی‌متیل فرمامید در مخلوط، شیب نمودارهای هدایت مولی کاهش می‌یابد. چنین



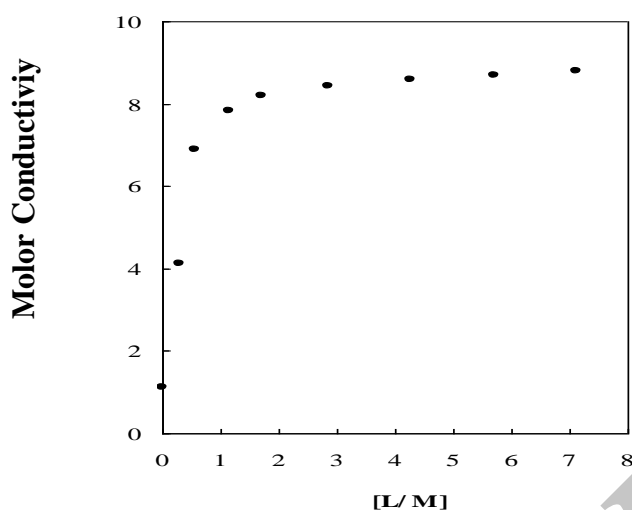
شکل ۴. نمودار هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای کمپلکس Na^+ -DB18C6 در سیستم دوجزئی DMF/THF در دمای 25°C با درصدهای مولی مختلف (اعداد روی نمودار درصد مولی DMF را در مخلوط نشان می‌دهد).

نتیجه‌گیری با داده‌های مندرج در جدول ۱ به‌خوبی تأیید می‌شود.

در شکل ۵ نمودار تغییرات هدایت مولی برای واکنش کاتیون سدیم با لیگاند DB18C6 در حلال THF نمایش داده شده است. همان‌گونه که در این نمودار مشخص است، بر اثر افزایش لیگاند به کاتیون، هدایت محلول ابتدا با شیب بسیار تند افزایش یافته است که این افزایش تا نسبت مولی ۱ ادامه دارد. سپس تغییرات هدایت بسیار کم شده که چنین روندی مؤید تشکیل یک کمپلکس با استوکیومتری ۱:۱ در این حلال است.

یادآوری این نکته ضروری است که به دلیل افزایش هدایت مولاری محلول بر اثر افزایش لیگاند در نسبت‌های مولاری بالاتر از ۱ - که در بسیاری از سیستم‌های مورد مطالعه، مشاهده شده است - امکان برازش داده‌های هدایت‌سنجی در معادلات مربوطه وجود نداشت، در نتیجه، امکان تعیین ثابت‌های پایداری کمپلکس‌ها در این سیستم‌ها میسر نگردید.

داده‌های به‌دست‌آمده در سیستم دوجزئی DMF/THF، کاهش پایداری کمپلکس‌ها را بر اثر افزایش دما نشان می‌دهد. این رفتار، حاکی از وقوع یک واکنش گرمازا در این سیستم دوجزئی است. این



شکل ۵. نمودار هدایت مولی محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای کمپلکس Na⁺-DB18C6 در حلال THF در دمای ۲۵ °C.

پرکلرات از حدود ۷۹ الی ۹۱ در مخلوط‌های دوجزئی DMF/THF به مقدار ۱ الی ۹ در حلال خالص THF کاهش یافته‌است. با توجه به ثابت دی‌الکتریک پایین حلال THF ($\epsilon = 7/3$) چنین اثری دور از انتظار نیست (Strasser at.al. 1985: 789).

مقایسه داده‌های هدایت مولی محلول در حلال THF (شکل ۵) با داده‌های مربوطه در سیستم دوجزئی DMF/THF (شکل ۴) حاکی از کاهش شدید هدایت مولی محلول نمک در این حلال، در مقایسه با سایر حلال‌های مورد استفاده است. همان‌گونه که در این نمودارها مشخص است، هدایت مولی محلول سدیم

جدول ۱. مقادیر $\log K_f$ کمپلکس Na⁺-DB18C6 در سیستم دوجزئی DMF/THF با درصد‌های مولی متفاوت در دماهای مختلف.

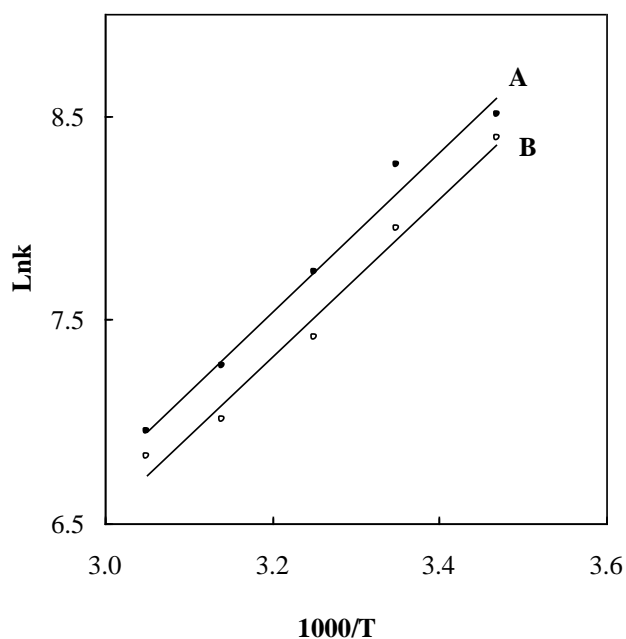
Log k_f					حلال
۵۵/۰ °C	۴۵/۰ °C	۳۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۱۵/۰ °C	
۲/۹۰ ± ۰/۷۰	۳/۰۵ ± ۰/۰۷	۳/۲۲ ± ۰/۰۳	۳/۴۶ ± ۰/۰۳	۳/۶۵ ± ۰/۰۵	%۷۵ DMF
۳/۰۲ ± ۰/۰۱	۳/۱۶ ± ۰/۰۳	۳/۳۶ ± ۰/۰۳	۳/۵۹ ± ۰/۰۱	۳/۷۰ ± ۰/۰۱	%۵۰ DMF

جدول ۲. مقادیر $-\Delta G^\circ$ ، $-\Delta H^\circ$ و $-\Delta S^\circ$ برای واکنش تشکیل کمپلکس Na⁺-DB18C6 در سیستم دوجزئی DMF/THF با درصد‌های مولی مختلف.

$-\Delta S^\circ$ (cal.mol ⁻¹ .K)	$-\Delta H^\circ$ (Kcal.mol ⁻¹)	$-\Delta G^\circ$ (۲۵ °C) (Kcal.mol ⁻¹)	حلال
۱۰/۰۴ ± ۱/۶۰	۷/۶۸ ± ۰/۴۹	۴/۷۱ ± ۰/۳۴	%۷۵ DMF
۹/۸۵ ± ۱/۴۹	۷/۷۶ ± ۰/۴۶	۴/۹۰ ± ۰/۱۱	%۵۰ DMF

نشان می‌دهد که مقادیر ΔS^0 و ΔH^0 در همه موارد منفی است، بنابراین کمپلکس تشکیل شده در هر دو سیستم از نظر آنتالپی پایدار، و از نظر انتروپی، ناپایدار است.

نمودارهای وانتروف مربوط به واکنش تشکیل کمپلکس Na^+ -DB18C6 در شکل ۶ نمایش داده شده است. مقادیر ΔS^0 و ΔH^0 به دست آمده از این نمودار در جدول ۲ ارائه شده است. داده‌های موجود



شکل ۶. نمودارهای وانتروف برای کمپلکس Na^+ -DB18C6 در سیستم دو جزئی AN/DMF، نمودار A: مخلوط دوجزئی دارای ۵۰٪ DMF، نمودار B: مخلوط دوجزئی دارای ۷۵٪ DMF.

توسط عدد دهندگی (DN) گوتمن آنها بیان می‌شود، توضیح داد (Chantooni & Koltho, 1985: 1). حلال DMF با عدد دهندگی بالاتر (DN=۲۴) در مقایسه با حلال AN با عدد دهندگی کمتر (DN=۱۴)، قابلیت حلال پوشی بیشتری داشته، در نتیجه به هنگام تشکیل کمپلکس، حلال زدایی کاتیون توسط لیگاند در حلال DMF نسبت به حلال AN مشکل‌تر و برهم‌کنش کاتیون - لیگاند ضعیف‌تر می‌شود. نتیجه این اثرات، کاهش پایداری کمپلکس‌ها با افزایش عدد دهندگی حلال است (Cox at.al. 1982: 4986; Monsef at.al. 2002: 231). به همین دلیل، می‌رسد که کاهش پایداری کمپلکس‌ها با افزایش درصد مولی DMF در مخلوط‌های DMF/THF نیز به واسطه

بحث

کاهش شیب نمودارهای هدایت مولی در اثر افزایش درصد مولی DMF در هر یک از سیستم‌های دوجزئی AN/DMF و یا DMF/THF (شکل‌های ۳ و ۴) و مشاهده نمودارهای مربوطه با بیشترین شیب در حلال AN و با کمترین شیب در حلال DMF، پایداری بیشتر کمپلکس‌های تشکیل شده را در حلال AN نسبت به کمپلکس‌های مربوطه در حلال DMF نشان می‌دهد. از این رفتار می‌توان نتیجه گرفت که افزایش درصد مولی DMF در سیستم‌های دوجزئی AN/DMF و یا DMF/THF باعث کاهش پایداری کمپلکس می‌گردد. چنین اثر حلالی را می‌توان با توجه به میزان قابلیت الکترون‌دهندگی حلال‌ها که

نسبت به کمپلکس $\text{Na}^+\text{-DB18C6}$ مطرح می‌کند. پایداری زیادتر کمپلکس $\text{k}^+\text{-DB18C6}$ نسبت به کمپلکس $\text{Na}^+\text{-DB18C6}$ در حلال‌های یکسان، به دلیل تناسب اندازه کاتیون به اندازه حفره لیگاند است (Lamb at.al. 1980: 475). کاتیون پتاسیم با اندازه قطر $1/38$ انگستریم در مقایسه با کاتیون سدیم با اندازه قطر $1/02$ انگستریم شرایط مناسب‌تری برای جای‌گیری در حفره لیگاند DB18C6 با اندازه قطر $1/34$ – $1/43$ انگستریم دارد (Shanon, 1976: 751; Lehn, 1973: 1).

منابع:

- Alizadeh.N. and M. Shamsipur (1996), *J.Solution Chem.*, 25;
- Burger, K. (1983), *Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents*, Akademia Kiado, Budapest;
- Cabbication, D.K. and D.W. Margerum (1970), *J.Am.Chem.Soc.*, 92;
- Chantooni, Jr.M.K. and M.L.Koltho (1985), *J.Solution Chem.*, 14;
- Chen,L. at.aL. (1987), *Anal. Chim.Acta.*, 201;
- Cox, B.G. at. aL. (1982), *J.Phys.Chem.*, 86;
- Ghasemi.J. and M. Shamsipur (1996), *Polyhydron*, 15;
- Gutmann, V. (1968), *Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions*, Springer, New York;
- Izatt, R.M. (1975), *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compound*, G.A. Nelson, G.A., Ed. Plenum press, New York;
- Izatt, at. al (1985), *Chem.Rev.*, 85;
- _____ (1991), *Chem. Rev.*, 91;

قدرت حلال‌پوشی بیشتر DMF نسبت به THF ($\text{DN}=20$) باشد.

نکته قابل توجه آنکه با ملاحظه نمودار تغییرات هدایت مولی محلول در حلال THF (شکل ۵) و مقایسه آن با نتایج به دست آمده در سایر سیستم‌های دوجزئی مورد مطالعه، مشخص می‌شود که برخلاف سایر حلال‌های مورد استفاده، افزایش لیگاند به کاتیون در حلال خالص THF ، باعث افزایش هدایت محلول شده‌است. علاوه بر این، مقدار هدایت مولی محلول سدیم پرکلرات در حلال خالص THF ، در مقایسه با سایر حلال‌ها بسیار پایین است. چنین رفتاری احتمالاً به دلیل تشکیل جفت‌های یونی در حلال THF (که دارای ثابت دی‌الکتریک پایین است) می‌باشد. در حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک پایین، به علت افزایش برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین گونه‌های باردار، جفت‌های یونی تشکیل می‌شود و در نتیجه هدایت محلول کاهش می‌یابد (Strasser at.aL. 1985: 789). بنابراین، با توجه به هدایت مولی بسیار کم نمک سدیم پرکلرات از یک طرف، و افزایش هدایت محلول بر اثر افزایش لیگاند به کاتیون از طرف دیگر (که در حلال THF مشاهده شده‌است)، چنین استنباط می‌شود که نمک سدیم پرکلرات در این حلال ابتدا به صورت جفت یون $\text{Na}^+\text{-ClO}_4^-$ حضور دارد، سپس بر اثر افزایش لیگاند به کاتیون، جفت یون فوق شکسته شده و در اثر تشکیل کمپلکس باردار $\text{Na}^+\text{-DB18C6}$ هدایت محلول افزایش می‌یابد. رفتار مشابهی برای کمپلکس شدن Na^+ با 18C6 گزارش شد (Ibid). سرانجام، مقایسه شیب نمودارهای مربوط به کاتیون سدیم با نمودارهای مربوط به کاتیون پتاسیم در شرایط یکسان، نشان می‌دهد که در همه موارد، تغییرات هدایت مولی برای کاتیون پتاسیم با شیب تندتری رخ داده است که این رفتار، پایداری بیشتر کمپلکس $\text{k}^+\text{-DB18C6}$ را

Lamb, J.D. et. al. (1980), *J.Am.Chem.Soc.*, 102;

Lehn, J.M. (1973), *Struct.Bonding*, 16:1 Berlin;

Loyola, V.M. et.al (1977), *J.Am.Chem.Soc.*, 99;

Mei. E. et. al. (1977), *J. Solution Chem.*, 69;

—— (1977), *J. Phy .Chem.*, 81;

Monsef, Z. et.al. (2001), *J. KInclusion Phenomen.*,

39;

——(2002), *J. Inclusion Phenome.*, 43;

Nezhadali.A. et. al. (2000), *Bull Korean. Chem.*

Soc., 21;

Pedersen, C.J. (1976), *J.Am.Chem. Soc.*, 89;

Shanon, R.D. (1976), *Acta. Crystallogr. Sect. A*, 32;

Strasser.B.O. et. al. (1985), *J.Am.Chem.Soc.*, 107;

Takeda.Y. et.al. (1980), *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 53;

Tawarah, K. M. and S. A. Mizyed. (1989), *J.Solution Chem.*, 4;

Yaws, C. (1999), *Chemical Properties Handbook*, McGraw Hill. ■

Archive of SID