

تعیین ثابت پایداری کمپلکس مشتقات اتری کالیکسارن با یون‌های فلزات قلیایی در محیط آبی

مریم رحیمی

دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

کریم زارع

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران

سعید تقوایی گنجعلی*

دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

تشکیل کمپلکس بین مشتقات مختلف کالیکس [n] آرن ($n=4, 6$)، به عنوان یک لیگاند نامحلول در آب با یون‌های فلزات قلیایی در محیط آبی و در دمای اتاق انجام شده است. با تشکیل کمپلکس، غلظت کالیکسارن در محلول افزایش می‌یابد. برای ودیابی این افزایش غلظت، از تکنیک اسپکتروفتومتری استفاده شده است. ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های حاصل علاوه بر اندازه حلقه‌ها به استخلافات موجود در بخش بالای حلقه^۱ و بخش پایین حلقه^۲ بستگی دارد. بررسی نتایج تعیین ثوابت پایداری کمپلکس‌های حاصل نشان می‌دهد که مشتقات بدون گروه ترسیوبوتیل در بالای حلقه کالیکس [n] آرن‌ها بهترین ثابت پایداری را دارند.

واژه‌های کلیدی: ثابت پایداری، کمپلکس شدن در حلقه بالای، کالیکس [n] آرن

مقدمه

تکنیک‌های زیادی برای مطالعه شیمی میهمان و میزبان در محلول موجود است. این روش‌ها عمدتاً بر پایه تکنیک‌های پتانسیومتری^(۲،۱)، هدایت سنجی^(۲)، طیف سنجی^(۵،۴) و کالریمتری^(۷،۶)

*-مهدد دار مکتوبات

1 - upper rim

2 - lower rim

استوار است. یکی از روش‌ها برای تعیین پایداری کمپلکس بین ماکروسیکل‌هایی چون کالیکسارن‌ها و سایر سیکلوفن‌ها با یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، افزایش حلالیت این مولکول‌ها در محیط آبی با تشکیل کمپلکس بین لیگاند نامحلول در آب با یون‌های فلزی در محلول‌های آبی می‌باشد^(۱۸)

درمراجعه گزارش‌های معدودی از واکنش کمپلکس شدن یک لیگاند نامحلول در آب با یون‌های فلزی در محیط آبی موجود است^(۱۱،۱۲). در مطالعات چنین واکنش‌هایی، تنها به مقادیر بسیار ناچیز لیگاند نیاز است. با استفاده از اطلاعات طیفی، ثابت پایداری کمپلکس در صورت مشخص بودن حلالیت و جذب مولی لیگاند قابل محاسبه است. اگرچه در صورت موجود نبودن چنین اطلاعاتی با استفاده از نتایج تجربی و اعمال برخی فرضیات، امکان تعیین ثابت‌های پایداری میسر خواهد بود. اطلاعات ارزشمندی درخصوص تعیین ثوابت پایداری کمپلکس‌های حاصل از لیگاند‌های ماکروسیکلی چون دی بنزو-۱۸-کروان-۶ و کریپتاند BB ۲۲۲ با کاتیون‌ها در محلول‌های آبی در مراجع موجودند^(۱۳). اما اولین واکنش‌های کمپلکس شدن در محیط آبی با استفاده از مشتقات کالیکسارن که عمدتاً نامحلول در آب هستند به وسیلهٔ ایزات^۱ گزارش شده اند^(۱۴،۱۵)

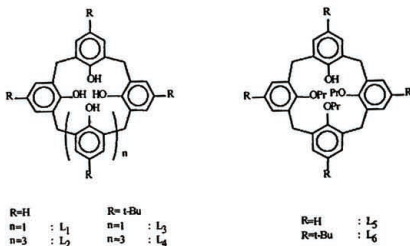
رفتار کمپلکس شدن چنین مشتقاتی با یون‌های فلزی به طبیعت استخلافات موجود در بخش‌های بالایی و پایینی مولکول کالیکسارن بستگی دارد. در گزارش موجود، برای دستیابی به اطلاعات در خصوص تشکیل کمپلکس بین یون‌های قلیایی با مشتقات مختلف کالیکسارن در محیط آبی از روش اسپکتروفتومتری با اعمال فرضیات ساده شونده‌ای استفاده شده است.

بخش تجربی

معرف‌ها

مشتقات مختلف کالیکسارن (شکل ۱) بر طبق روش‌های موجود در مراجع سنتز شده‌اند^(۱۶،۱۷)

نمک‌های یون‌های فلزات قلیایی از شرکت مرک آلمان بوده و بدون هرگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.



شکل ۱: ساختار کالیکسارنها

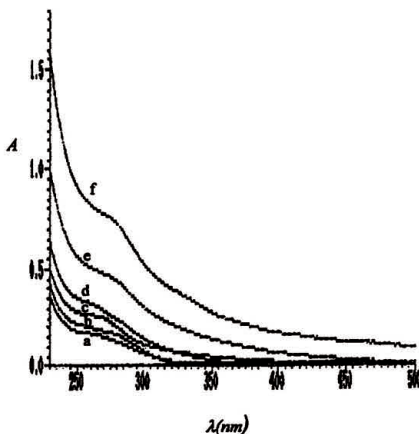
دستگاه‌ها و اندازه گیری

pH متر مورد استفاده از شرکت EYELA مدل 2000 است. غلظت H^+ توسط الکتروود مزدوج شیشه ای و کالومل INGOLD- U 3234 اندازه گیری شده است. اندازه گیری‌های اسپکتروفتومتری با اسپکتروفتومتر UV - VIS دوپرتوی مدل ۲۱۰۰۰ SHIMADZU انجام شده است، که مجهز به کامپیوتر از نوع SHIMADZU - GDU₂₀ و حمام آب از نوع SHIMADZU - TB₈₅ با دقت $\pm 0.1^\circ C$ می‌باشد.

تهیه محلول‌ها و روش کار

برای اجتناب از تشکیل آنیون در کالیکسارنها، تمامی محلول‌ها با استفاده از آب دیوار تقطیر شده که به وسیله اسید کلریدریک $0.1 M$ به $pH = 4/5$ رسیده‌اند، تهیه شده‌اند، با استفاده از نمک پرکلرات قدرت یونی در 0.1 مولار تثبیت شد. لیگاندها (L₁-L₆) به صورت جامد به محلول نمک‌های فلزات قلیایی با غلظت $2 \times 10^{-2} M - 2 \times 10^{-3} M$ اضافه شدند. محلول‌ها در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ برای مدت شش هفته در فواصل زمانی مشخص به هم زده می‌شدند. پس از مدت زمان فوق برای جداسازی لیگاندها جامد کمپلکس نشده، محلول‌ها صاف شده و طیف‌های ناحیه UV آنها ثبت گردیدند.

شکل ۲ افزایش جذب را در طول موج ۲۶۱nm نشان می‌دهد که به واسطه تشکیل بین لیگاندها L₂ و کاتیون CS^+ بوده است.



شکل ۲: طیف UV محلول‌های اشباع شده L_2 در حضور غلظت‌های مختلف از نمک CsCl.

a) 2×10^{-2} M , b) 4×10^{-2} M , c) 7×10^{-2} M
d) 10^{-1} M , e) $1/0 \times 10^{-1}$ M , f) 2×10^{-1} M

کمپلکس ۱:۱ بین لیگاند L و فلز M به صورت زیر می‌باشد



ثابت پایداری برابر است با:

$$K = \frac{[LM^+]}{[L][M^+]} \quad (۲)$$

اگر متصور شویم که تنها لیگاند و کمپلکس حاصل در یک طول موج معین دارای جذب باشد، لذا جذب مجموعه برابر است با:

$$A = \epsilon_1 [L] + \epsilon_2 [LM^+] \quad (۳)$$

که در این رابطه ε_1 و ε_2 به ترتیب جذب مولی لیگاند و کمپلکس می‌باشند. از آنجا که از غلظت اشباع شده لیگاند استفاده شده است، لذا اولین جمله در رابطه (۳) مقداری ثابت است

$$A_0 = \varepsilon_1 [L]_{sat} \quad (4)$$

که در آن $[L]_{sat}$ حلالیت لیگاند در حلال خالص می‌باشد. برای هر یک از اجزای معادله می‌توان یک رابطه موازنه مواد به صورت زیر در نظر گرفت:

$$C_M = [M^+] + [LM^+] \quad (5)$$

$$C_L = [L]_{sat} + [LM^+] \quad (6)$$

که در این روابط C_M و C_L غلظت‌های کلی یون و لیگاند در محلول می‌باشند. با استفاده از روابط قبلی می‌توان گفت:

$$A = A_0 + \varepsilon_2 [LM^+] \quad (7)$$

$$\frac{A}{A_0} - 1 = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) K [M^+] \quad (8)$$

$$[M^+] = \frac{C_M}{1 + K[L]_{sat}} \quad (9)$$

از روابط (۸) و (۹) می‌توان نتیجه گرفت:

$$\frac{A}{A_0} - 1 = \frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) K}{1 + [L]_{sat}} C_M \quad (10)$$

$$b = \frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) K}{1 + K[L]_{sat}} \quad (11)$$

با توجه به اینکه C_M همان غلظت نمک به کار گرفته شده است، لذا می‌توان گفت:

$$\frac{A}{A_0} - 1 = b C_{salt} \quad (12)$$

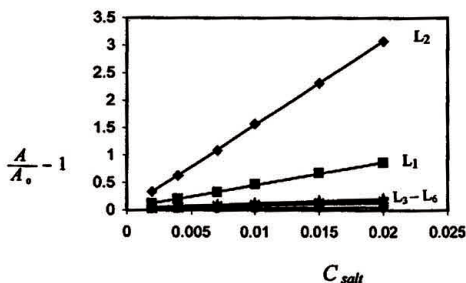
بر اساس معادله (۱۰) از رسم $\frac{A}{A_0} - 1$ بر حسب غلظت نمک C_{salt} خط راستی با شیب

برابر b به دست می‌آید. جدول ۱ جذب کمپلکس‌های حاضر را برای غلظت مختلف نمک CsCl نشان می‌دهد.

جدول ۱

$C_{salt} \text{ (CsCl)}$	$\frac{A}{A_0} - 1$					
	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
2×10^{-2}	۰/۱۱۹	۰/۳۴۱	۰/۰۶۰	۰/۰۴۸	۰/۰۳۸	۰/۰۲۹
4×10^{-2}	۰/۲۰۸	۰/۶۳۶	۰/۰۷۴۰	۰/۰۵۸	۰/۰۴۸	۰/۰۳۲
7×10^{-2}	۰/۳۲۸	۱/۰۹۱	۰/۰۹۸	۰/۰۷۵	۰/۰۵۶	۰/۰۳۵
10^{-2}	۰/۴۷۶	۱/۵۷۳	۰/۱۲۵	۰/۰۹۸	۰/۰۷۸	۰/۰۳۹
$1/5 \times 10^{-2}$	۰/۶۷۸	۲/۳۲۱	۰/۱۶۸	۰/۰۱۳	۰/۰۱۱	۰/۰۴۵
$1/5 \times 10^{-2}$	۰/۸۷۰	۳/۰۷۹	۰/۲۱۱	۰/۱۶۵	۰/۱۳۲	۰/۰۵۱

شکل (۳) چنین دیاگرام‌هایی را برای کمپلکس کالیکسارن‌های مختلف با یون Cs^+ نشان می‌دهد.



شکل ۳: گراف $\frac{A}{A_0} - 1$ در 261 nm محلول‌های آبی اشباع شده از لیگاند‌های مختلف بر حسب تابع از غلظت کلی نمک کلرید کلسیم در محلول‌های آبی و در دمای 25°C .

از دگرگونی رابطه (۱۱)، ثابت تعادل K به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$K = \frac{b}{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right) - b[L]_{\text{tot}}} \quad (13)$$

لذا با داشتن شیب خطوط به دست آمده (b) و ضرایب جذب مولی لیگاند و کمپلکس (ε_2 و ε_1) و حلالیت لیگاند در آب ($[L]_{\text{tot}}$)، ثابت پایداری کمپلکس‌ها قابل محاسبه خواهد بود. رابطه ۱۳ با در نظر گرفتن برخی فرضیات قابل ساده شدن است. به طوری که اگر فرض شود لیگاند و کمپلکس جذب مولی تقریباً برابری داشته باشند، رابطه به صورت زیر ساده خواهد شد:

$$K = \frac{b}{1 - b[L]_{\text{tot}}} \quad (14)$$

از طرف دیگر با توجه به اینکه میزان حلالیت لیگاند در آب بسیار ناچیز است، لذا می‌توان در رابطه ۱۴ از جمله دوم در مخرج کسر در مقابل $[L]_{\text{tot}}$ صرف نظر کرد، لذا داریم:

$$K = b \quad (15)$$

در بررسی‌های به عمل آمده به استثنای یون Cs^+ هیچ گونه افزایش جذبی از محلول‌های اشباع شده لیگاندهای L_1 - L_6 در محیط آبی و در حضور یون‌های فلزات قلیایی مشاهده نشد. این نشان دهنده عدم تشکیل کمپلکس پایدار بین L_1 - L_6 با سایر یون‌های فلزات قلیایی می‌باشد. اما نکته قابل توجه دیگر در خصوص کمپلکس پایدار کالیکسارن با Cs^+ این است که پایداری این کمپلکس‌ها با تغییر اندازه حلقه و نیز نوع استخلافات تغییر می‌کند.

جدول ۲ مقادیر ثابت‌های پایداری را برای کمپلکس‌های تشکیل شده بین لیگاندهای متفاوت با Cs^+ نشان می‌دهد.

جدول ۲: ثابت پایداری k برای کمپلکس شدن Cs^+ با مشتقات کالیکسارن محیط آبی و درمای 25°C

Ligand	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
$\text{Log } K [K (\frac{L}{\text{mol}})]$	۱/۱	۲/۲	-	-	-	-

با توجه به جدول ۱ از میان لیگاندهای به کار گرفته شده، تنها کالیکسارن‌های بدون استخلاف در بالای حلقه توانایی تشکیل کمپلکس پایدار با Cs^+ را دارند. پایدارترین کمپلکس با کالیکسارن I_2 تشکیل می‌شود. اندازه حفره، نقش مهم و کلیدی در پایداری کمپلکس حاصل دارد. مشخصاً یون نرم Cs^+ قابلیت برهم کنش با الکترون‌های II در حلقه‌های فنیلی کالیکسارن را دارا می‌باشد. شینکای و همکارانش اخیراً با استفاده از مطالعات NMR روی کمپلکس کالیکسارن با یون‌های فلزی، چنین برهم کنش‌هایی را اثبات کرده اند^(۱۷). همچنین این گروه نشان داده‌اند که محل ورود یون فلزی از بخش بالای حلقه بوده^(۱۸) و لذا وجود استخلافات حجیم چون ترسیو بوتیل در بالای حلقه مانع از تشکیل کمپلکس پایدار می‌شود.

منابع و مراجع

References

- 1- Gutkencht, J., Schneider, H., and Stroka, J., *Inorg. Chem.*, 17, 3326 (1978).
- 2- Buschmann, H. j., *Inorg. Chim. Acta*, 195, 51 (1992).
- 3- Evans, Wellington, D. F., Nadis, S. L., and Cusster, J. A., E. L., *J. Solution Chem.*, 1, 499 (1972).
- 4- Connors, K. A., *Binding Constants*. Wiley, New York (1987).
- 5- Polster, J., and achmann, H. L., *Spectrometric Titration*. VCH, Weinheim (1989).
- 6- Eatough, D. J., Christensen, J. J., and Izatt, R. M., *Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry*. Brigham Young University Publications, Provo, UT (1973).
- 7- Spink, C., and Wadso, I., *Methods Biochem. Anal.*, 23, 1 (1976).
- 8- Higuchi, T., and Connors, K. A., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Edited by Reilley, C. N., Vol. 4, p. 117. Interscience, New York (1965).
- 9- Higuchi, T., and Lach, J. L., *J. Am. Pharm. Assoc.*, 43, 349 (1954).
- 10- Kolthoff, I. M., and Chantooni, M. K., *Anal. Chem.*, 52, 1039-1044, (1980).
- 11- Weber, E., piel, M., uschmann, H. J., and Cleve, E., *Chem. Ber.*, 125, 2483 (1992).
- 12- Buschmann, H., Cleve, E., and Schollmeyer, E., *J. Phys. Org. Chem.*, 7, 479, (1994).
- 13- Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nieleesen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J., and D. Sen, *Chem. Rev.*, 5, 271 (1985).
- 14- Cox, B. G., van Truong, N., and Schneider, h., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1273 (1984).
- 15- Gutsche, C. D., and Ighbal, M., *Org. Synth.*, 68, 234 (1990).
- 16- Gutsche, C. D., Lenine, J. A., and Sujeeth, P. K., *J. Org. Chem.*, 50, 5802 (1985).
- 17- Lhotak, P., Nakamura, R., and Shinkai, S., *Supramol. Chem.*, 8, 333 (1997).
- 18- Araki, K., Shimizu, H., and Shinkai, S., *Chem. Lett.*, 205 (1993).

تعیین ثوابت پایداری کمپلکس مشتقات کالیکسارن با یون های فلزات قلیایی در محیط آبی

کریم زارع

استاد دانشگاه شهید بهشتی و عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی

سمید تقوایی *

عضو هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

مریم رحیمی

دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک واحد علوم و تحقیقات تهران

چکیده

تشکیل کمپلکس بین مشتقات مختلف کالیکس [n] آرن (n=4, 6) بتواند یک لیگاند نا محلول در آب با یونهای فلزات قلیایی در محیط آبی و در دمای اتاق صورت پذیرفته است. با تشکیل کمپلکس خلطت کالیکسارن در محلول افزایش می یابد. برای ردیابی این افزایش خلطت از تکنیک اسپکتروفتومتری استفاده شده است. ثابت های پایداری کمپلکس های حاصل علاوه بر اندازه حلقه ها به استخلاقات موجود در بخش بالای حلقه (upper rim) و بخش پایین حلقه (lower rim) بستگی دارد. بررسی نتایج تعیین ثوابت پایداری کمپلکسهای حاصل نشان می دهد که مشتقات بدون گروه t-Bu در upper rim کالیکس [n] آرنها بهترین ثابت پایداری را دارند.

واژه های کلیدی: ثابت پایداری، کمپلکس شدن در حلقه بالایی، کالیکس [n] آرن

تکنیکهای زیادی برای مطالعه شیمی میهمان و میزبان در محلول موجود است. این روش ها

عمدتاً بر پایه تکنیکهای پتانسیومتری [۱،۲]، هدایت سنجی [۳]، طیف سنجی [۴،۵]

و کالریمتری [۶،۷] استوار است. یکی از روش ها برای تعیین پایداری کمپلکس بین ماکرو سیکلهایی

چون کالیکسارن ها و سایر سیکلوفنها با یون های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، افزایش حلالیت این

مولکولها در محیط آبی با تشکیل کمپلکس بین لیگاند نا محلول در آب با یونهای فلزی در

محلول های آبی میباشد. [۸،۹]

در مراجع گزارشات معدودی از واکنش کمپلکس شدن یک لیگاند نامحلول در آب با یونهای

فلزی در محیط آبی موجود است. [۱۰،۱۱] در مطالعات چنین واکنشهایی تنها به مقادیر بسیار نا چیز

لیگاند نیاز است. با استفاده از اطلاعات طیفی، ثابت پایداری کمپلکس در صورت مشخص بودن

حلالیت و جذب مولی لیگاند قابل محاسبه است. اگر چه در صورت موجود نبودن چنین اطلاعاتی با

استفاده از نتایج تجربی و اعمال برخی فرضیات، امکان تعیین ثابت های پایداری میسر خواهد بود.

اطلاعات ارزشمندی در خصوص تعیین ثوابت پایداری کمپلکس های حاصل از لیگاند های

ماکرو سیکلی چون دی بنزو-۱۸-کروان-۶ و کریپتاند BB ۲۲۲ با کاتیونها در محلولهای آبی در

مراجع موجودند. [۱۲] اما اولین واکنشهای کمپلکس شدن در محیط آبی با استفاده از مشتقات

کالیکسارن که عمدتاً نامحلول در آب هستند بوسیله ی IZATT گزارش شده اند.[۱۳،۱۴] رفتار کمپلکس شدن چنین مشتقاتی با یونهای فلزی بستگی به طبیعت استخلافات موجود در بخش های بالایی و پایینی مولکول کالیکسارن دارد. در گزارشات موجود، جهت دست یابی به اطلاعات در خصوص تشکیل کمپلکس بین یون های قلیایی با مشتقات مختلف کالیکسارن در محیط آبی از روش اسپکترورفتمتری با اعمال فرضیات ساده شونده ای استفاده شده است .

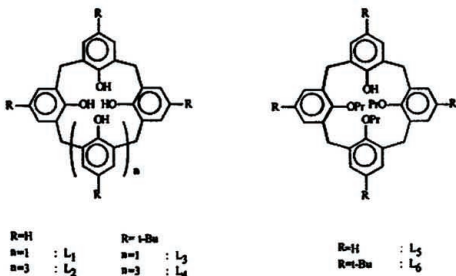
بخش تجربی

معرف ها :

مشتقات مختلف کالیکسارن (شکل ۱) بر طبق روشهای موجود در مراجع ستز شده اند.

[۱۵،۱۶] تمامی نمک های یونها فلزات قلیایی همگی از شرکت مرک آلمان بود و بدون هرگونه

خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند .



شکل ۱: ساختار کالیکسارنها

دستگاه ها و اندازه گیری

pH متر مورد استفاده از شرکت EYELA مدل 2000 است. غلظت H^+ توسط الکتروود

شیشه ای INGOLD U 3234 و الکتروود کالومل INGOLD U 32 اندازه گیری شده است.

اندازه گیری های اسپکترو فتومتری با اسپکترو فتومتر UV - VIS دوپرتوی مدل ۲۱۰۰

SHIMADZU که مجهز به کامپیوتر از نوع SHIMADZU GDU-20 و حمام آب از نوع

SHIMADZU TB85 با دقت ± 0.1 می باشد صورت پذیرفته است.

تهیه محلولها و روش کار

برای اجتناب از تشکیل آنیون در کالیکسارنها ، تمامی محلول ها با استفاده از آب دو بار تقطیر

شده که بوسیله اسید کلریدریک $0.1 M$ به $pH = 4.5$ رسیده اند ، تهیه شده اند. لیگاند ها

(L₁- L₆) بصورت جامد به محلول نمک های فلزات قلیایی با غلظت

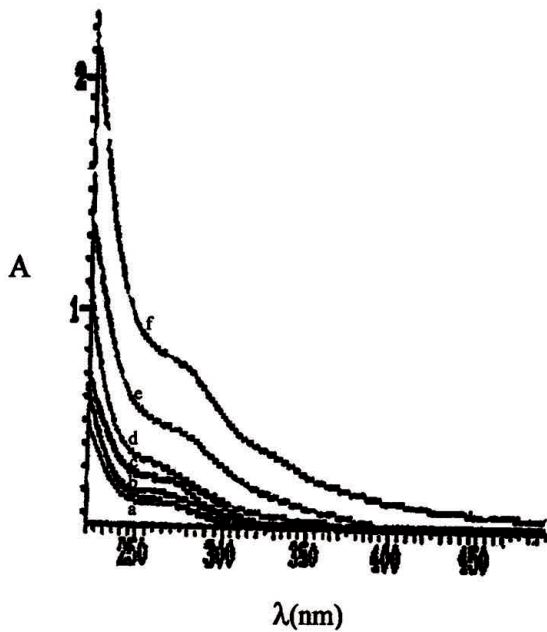
$2 \times 10^{-2} \text{ M} - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ اضافه شدند. محلول ها در دمای $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ برای مدت شش هفته در

فواصل زمانی مشخص بهم زده میشدند. پس از مدت زمان فوق برای جدا سازی لیگاند جامد

کمپلکس نشده ، محلول ها صاف شده و طیف های ناحیه UV آنها ثبت گردیدند.

شکل ۲ افزایش جذب را در طول موج 261 nm که بواسطه تشکیل بین لیگاند L_2 و کاتیون Cs^+

صورت پذیرفته است نشان میدهد.



شکل ۲: طیف UV محلول های اشباع شده L_1 در حضور غلظت های مختلف از نیک $CsCl$.

a) 0×10^{-4} M , b) ... f) 7×10^{-7} M

کمپلکس ۱:۱ بین لیگاند L و فلز M به صورت زیر می باشد



ثابت پایداری برابر است با

$$K = \frac{[LM^+]}{[L][M^+]} \quad (۲)$$

اگر متصور شویم که تنها لیگاند و کمپلکس حاصل در یک طول موج معین طوای جذب باشد، لذا

جذب مجموعه برابر است با:

$$A = \epsilon_1 [L] + \epsilon_2 [LM^+] \quad (۳)$$

که در این رابطه ϵ_1 و ϵ_2 به ترتیب جذب مولی لیگاند و کمپلکس می باشد. از آنجایی که از غلظت

اشباع شده لیگاند استفاده شده است لذا اولین جمله در رابطه (۳) مقداری ثابت است

$$A_0 = \epsilon_1 [L]_{\infty} \quad (۴)$$

که در آن $[L]_{\infty}$ حلالیت لیگاند در حلال خالص می باشد. برای هر یک از اجزای معادله ۳ میتوان

یک رابطه موازنه مواد بصورت زیر در نظر گرفت:

$$C_M = [M^+] + [LM^+] \quad (۵)$$

$$C_L = [L]_{ss} + [LM^*] \quad (6)$$

که در این روابط C_M و C_L غلظت های کلی یون و لیگاند در محلول می باشد. با استفاده از روابط

قبلی می توان گفت :

$$A = A_0 + \varepsilon_2 [LM^*] \quad (7)$$

$$\frac{A}{A_0} - 1 = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) K [M^*] \quad (8)$$

$$[M^*] = \frac{C_M}{1 + K[L]_{ss}} \quad (9)$$

از روابط (8) و (9) می توان نتیجه گرفت:

$$\frac{A}{A_0} - 1 = \frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) K}{1 + [L]_{ss}} C_M \quad (10)$$

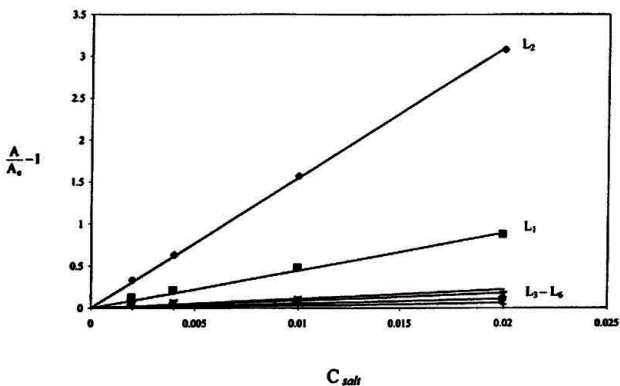
$$b = \frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) k}{1 + k[L]_{ss}} \quad (11)$$

$$\frac{A}{A_0} - 1 = bC_{ss} \quad (12)$$

بر اساس معادله (۱۰) از رسم $\frac{A}{A_0} - 1$ بر حسب غلظت نمک C_{salt} خط راستی با شیب برابر b

بدست می آید. شکل (۳) چنین دیاگرامهایی را برای کمپلکس کالیکسارنهای مختلف بسایون

CS^+ نشان می دهد.



شکل ۳: گراف $\frac{A}{A_0} - 1$ در 261 nm محلول های آبی اشباع شده از لیگاند های مختلف بر حسب تلمی از

غلظت کلی نمک (C_{salt}) در محلول های آبی و در دمای 25°C .

از دگرگونی رابطه (۱۱) ثابت تعادل K به صورت زیر قابل محاسبه است :

$$K = \frac{b}{\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right) - b[L]_{\infty}} \quad (13)$$

لذا با داشتن شیب خطوط بدست آمده (b) و ضرایب جذب مولی لیگاند و کمپلکس (ϵ_1 و ϵ_2)

و حلالیت لیگاند در آب ($[L]_{\infty}$) ثابت پایداری کمپلکس ها قابل محاسبه خواهد بود.

رابطه ۱۳ با در نظر گرفتن برخی فرضیات قابل ساده شدن است. بطوریکه اگر فرض شود که

لیگاند و کمپلکس جذب مولی تقریباً برابری داشته باشند رابطه بصورت زیر ساده خواهد شد:

$$K = \frac{b}{1 - b[L]_{\infty}} \quad (14)$$

از طرف دیگر با توجه به اینکه میزان حلالیت لیگاند در آب بسیار ناچیز است لذا می توان در

رابطه ۱۴ از جمله دوم در مخرج کسر در مقابل $[L]_{\infty}$ صرف نظر کرد لذا داریم :

$$K = b \quad (15)$$

در بررسی های بعمل آمده باستانی یون CS^+ هیچگونه افزایش جذبی از محلول های اشباع شده

لیگاند های $L_1 - L_6$ در محیط آبی و درحضور یونهای فلزات قلیایی مشاهده نشد. این نشان دهنده

عدم تشکیل کمپلکس پایدار بین $L_1 - L_6$ با سایر یونهای فلزات قلیایی می باشد. اما نکته قابل توجه

دیگر در خصوص کمپلکس پایدار کالیکارن با CS^+ این است که پایداری این کمپلکس ها با تغییر

اندازه حلقه و نیز نوع استخلافات تغییر می کند.

جدول ۱ مقادیر ثوابت پایداری را برای کمپلکسهای تشکیل شده بین لیگاند های متفاوت با

CS^+ نشان می دهد.

Ligand	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
$K \left(\frac{L}{mol} \right)$	۱۵۲/۱	۴۱/۱	-	-	-	-

جدول ۱: ثابت پایداری k برای کمپلکس شدن CS^+ با مشتقات کالیکارن در محیط آبی و در دمای $25^\circ C$

با توجه به جدول ۱ از میان لیگاند های بکار گرفته شده، تنها کالیکارنهای بدون

استخلاف در بالای حلقه (upper rim) توانایی تشکیل کمپلکس پایدار با CS^+ را دارند. پایدار

ترین کمپلکس با کالیکس [۶] آرن تشکیل می شود. اندازه حفره نقش مهم و کلیدی در پایداری

کمپلکس حاصل دارد. مشخصاً یون نرم CS^+ قابلیت برهم کنش با الکترون های Π در حلقه های

فنیلی کالیکارن را دارا می باشد. Shinkai و همکارانش اخیراً با استفاده از مطالعات NMR روی

کمپلکس کالیکارن با یونهای فلزی، چنین برهم کنش هایی را اثبات کرده اند. [۱۷] همچنین ایسن

گروه نشان داده اند که محل ورود یون فلزی از بخش بالای حلقه بوده [۱۸] و لذا وجود

استخلافات حجیم چون t-Bu در بالای حلقه (upper rim) مانع از تشکیل کمپلکس پایدار میشود.

تشکر و قدر دانی

نویسندگان این مقاله بواسطه حمایت های بی دریغ آقای پروفسور یونس ایپکچی از دانشگاه

گیسن آلمان نهایت سپاس و قدردانی را از ایشان دارند .

- 1- J. Gutkencht, H. Schneider and J. Stroka, *Inorg. Chem.* 17, 3326-3329 (1978).
- 2- H. j. Buschmann, *Inorg. Chim. Acta.* 195, 51-60 (1992).
- 3- D. F. Evans, S. L. Wellington, J. A. Nadis and E. L. Cusster, *J. Solution Chem.* 1, 499-506 (1972).
- 4- K. A. Connors, *Binding Constants*. Wiley, New york (1987).
- 5- J. Polster and H. Lachmann, *Spectrometric Titration*. VCH, Weinheim (1989).
- 6- D. J. Eatough, J. J. Christensen and R. M. Izatt, *Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry*. Brigham Young University Publications, Provo, UT(1973).
- 7- C. Spink and I. Wadso, *Methods Biochem. Anal.* 23, 1-159 (1976).
- 8- T. Higuchi and K. A. Connors, *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Edited by C. N. Reilley, Vol. 4, p. 117- 212. Interscience, New York (1965).
- 9- T. Higuchi and J. L. Lach, *J. Am. Pharm. Assoc* (1954).
- 10- I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, *Anal. Chem.* 52, 1039-1044, (1980).
- 11- E. Weber, M. piel, H. J. uschmann and E. Cleve, *Chem. Ber.* 125, 2483-2485 (1992).
- 12- H. Buschmann, E. Cleve, and E. Schollmeyer, *J. Phys.Org.Chem*, 7, 479(1994).
- 13- R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielezen, J. D. Lamb, J. J. Christensen and D. Sen, *Chem. Rev.* 85, 271-339 (1985).

- 14- B. G. Cox, N. van Truong and h. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1273-1280 (1984).
- 15- C. D. Gutsche, and M. Ighal, *Org. Synth.*, **68**, 234 (1990).
- 16- C. D. Gutsche, J. A. Lenine and P. K. Sujeeth, *J. Org. Chem.* **50**, 5802 (1985).
- 17- P. Lhotak, R. Nakamura and S. Shinkai, *Supramol. Chem.* **8**, 333-344 (1997).
- 18- K. Araki, H. Shimizu and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 205-208 (1993).