

مطالعه پایداری کمپلکس یون لانتانیم (III) توسط
۳،۱-کلیکس [۴]- بیس-کراون-۶ (BC۶) و
۳،۱-کلیکس [۴]- بیس-کراون-۵ (BC۵) در متانول

کریم زارع^۵

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی و واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران
پوپک خزانلی پارسا

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

فرخ قریب

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

محمد رضا یافقیان

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

فرانسوا آرنو، زهیر اسفری، جک ویسان، موریس لروا

واحد تحقیقات شماره ۷۵۱۲ مرکز ملی تحقیقات، دانشکده شیمی پلیمر و مواد، دانشگاه لوئی باستور استراسبورگ، فرانسه

چکیده

کلیکس [۴] آرن‌های بیس-کراون-۶ (BC۶) و بیس-کراون-۵ (BC۵) در کنفورماسیون متاوب ۱ و ۳ قادر به کمپلکس کردن یون لانتانیم (III) در حلال متانول هستند. مطالعه تعیین ثابت پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده به روش طیف ستجی فرابنفش و مرئی و برآزش یارانه‌ای داده‌ها بیان‌کننده تشکیل کمپلکس ۱: ۱ (فلز: لیگاند) در هر دو سیستم می‌باشد. لیگاند BC۵ در مقایسه با BC۶ از توانایی بالاتری در کمپلکس کردن یون لانتانیم برخوردار بود و این نتیجه متناظر با ثابت پایداری گزارش شده در منابع برای آترهای تاجی ۱۸-کراون-۶ و ۱۵-کراون-۵ و یا بنزو-۱۵-کراون-۵ و دی بنزو-۱۸-کراون-۶ در حلال استونیتریل است.

واژه‌های کلیدی: کلیکس کراون‌ها، ثابت‌های تشکیل، یون لاتانیوم

مقدمه

گستره وسیعی از لیگاند‌های ماکروسیکلی که قادرند با کاتیون‌ها، آنیون‌ها و یا گونه‌های خنثی برهمکنش انجام دهند، شناخته شده است. این ترکیبات یا از منابع طبیعی استخراج گشته‌اند و یا محصول پیشرفت در سنتز هستند که در ۳۰ سال اخیر انجام گرفته است (۱ و ۲).

در بین گروه دوم، کلیکسارن‌ها (محصول تراکم بازی فنل‌های با استخلاف پارا و فرم آلدئید) و مشتقات آنها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. یافتن مشتقاتی که یون‌ها یا گونه‌های خنثی قادر به کمپلکس شدن انتخابی با آنها هستند، یکی از بخش‌های مهم در بررسی کلیکس آن‌ها است و اندازه‌گیری کمی قدرت برهمکنش بین دو گونه شیمیایی (ماکرومولکول و میهمان) در یک حلال با اندازه‌گیری ثابت پایداری معین می‌گردد (۳-۵).

کلیکس کراون‌ها^۲ به گروهی از ماکروسیکل‌ها یا مولکول‌های قفسی متعلق هستند که در آنها ساختار تک حلقه‌ای کلیکس آن‌ها و اترهای تاجی از طریق پلی‌از اکسیژن فنلی کلیکسارن به وسیله حلقه‌های پلی اتری به هم پیوسته‌اند. اولین عضو این گروه، توسط آلفیری^۳ و دیگران ساخته شد (۶). آلفیری در اثر واکنش پنتا اتیلن گلیکول دی توسیلات و پارا- ترسیوبوتیل - کلیکس [۴] آن در شرایط بازی، ۱، ۳- پارا- ترسیوبوتیل - کلیکس [۴] آن - کراون - ۶ را به دست آورد.

بالاخره تعدادی از کلیکس [۴] آن‌ها با پلی پنتااتیلن گلیکول دی توسیلات‌ها واکنش می‌دهند و حاصل آن «کلیکس [۴] - بیس کراون‌ها» و «دبل کلیکس [۴] دبل کراون‌ها» باتراکم انتخابی ۲+۲ و ۴+۴ می‌باشند (۷-۱۴).

این شواهد حکایت از این دارد که ۱، ۳- کلیکس [۴] - بیس - کراون‌ها دارای کنفورماسیون متناوب ۱، ۳ با دو سمت کوئوردیناسیون هستند و تصور می‌شود یون فلزی با ابر π حلقه‌های پلی اتری بر همکنش داشته باشد (۱۵-۱۹).

در این بررسی، ما به منظور تعیین ثابت پایداری کمپلکس یون La^{+3} با لیگاند‌های $\text{BC}6$ و $\text{BC}5$ به مطالعه برهمکنش ۱، ۳- کلیکس [۴] - بیس - کراون - ۶ ($\text{BC}6$) و ۱، ۳- کلیکس [۴] - بیس - کراون - ۵ ($\text{BC}5$) با یون La^{+3} در متانول پرداخته‌ایم (شکل ۱).

بخش تجربی

۱ مواد

لیگندهای مورد بررسی طبق فرایند سنتز که قبلاً منتشر شده، تهیه شده‌اند (۲۰). حلال استفاده شده متانول (Carlo Erba for analysis) و قدرت یونی با اضافه کردن ترا متیل-آمونیم کلراید در ۰/۱ مولار ثابت نگه داشته شده است. محلول اولیه یون فلزی از LaCl_3 (Aldrich p.a.) تهیه شده و تعیین غلظت آن با روش تیتراسیون کمپلکسومتری به وسیله اتیلن دی نیتریلوتراسنات با استفاده از معرف xyleneol orange انجام شده است (۲۱).

۲- تعیین ثابت پایداری

تیتراسیون اسپکتروفوتومتری به شرح زیر انجام گرفته است:

محلول شامل فلز $(10^{-2} \text{ M} \times 1/18 \leq C_M \leq 10^{-2} \text{ M} \times 1/18)$ در متانول به ۲ میلی لیتر از محلول لیگاند $(C_L = 10^{-2} \text{ M} \times 1/18)$ به طور مستقیم در سل اسپکتروفوتومتری اضافه شده است، به صورتی که نسبت نهایی فلز به لیگاند بین ۱۹ و ۲۰ متغیر باشد. پس از هر نوبت افزایش یون فلز، طیف محلول بین ۲۵۰ تا ۲۸۰ نانومتر با PC اسپکتروفوتومتر Simadzu UV-۲۱۰۱ و با استفاده از سل به ضخامت یک سانتیمتر و در دمای ثابت $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ثبت گردیده و محاسبات نتایج تجربی به وسیله برنامه Sirko انجام شده است (۲۲).

نتایج و بررسی آنها

افزایش محلول یون لانتانیم به هر یک از محلول‌های شامل BC_5 و BC_6 باعث جابه جایی در طیف نمی‌گردد و تنها جذب را افزایش می‌دهد (شکل ۲).

معادله توصیف کننده تعادل کمپلکس شدن می‌تواند به شکل زیر در نظر گرفته شود:



و ثابت تعادل مطابق با این معادله عبارت بود از:

$$\beta = \frac{[\text{ML}^{2+}]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}]}$$

محاسبات انجام شده به وسیله برنامه Sirko تأیید کننده تشکیل کمپلکس ۱:۱ است (جدول ۱ و شکل ۳).

جدول ۱: خلط‌های La^{3+} و کمپلکس با تصحیح اثر وقت در نسبت‌های مولی متفاوت از فلز به لیگاند، پس از برقراری تعادل، که با برنامه Sirkو محاسبه شده است.

No.Exp.	mol ratio	[BC6]	[La^{3+}]	[complex]
۱	۰/۰	$3/0 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$9/33 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$6/74 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$
۲	۰/۹۸	$2/82 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$2/77 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/83 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۳	۱/۹۷	$2/66 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$5/56 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$3/40 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۴	۲/۹۵	$2/52 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$8/38 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$4/74 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۵	۳/۹۳	$2/41 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/12 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$5/91 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۶	۴/۹۲	$2/31 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/41 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$6/94 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۷	۵/۹۰	$2/21 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/69 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$7/85 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۸	۶/۸۸	$2/12 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/98 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$8/66 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۹	۷/۸۷	$2/06 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/27 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$9/38 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۱۰	۸/۸۵	$2/00 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/55 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/00 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۱۱	۹/۸۳	$1/92 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$1/84 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/06 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۱۲	۱۰/۸۲	$1/88 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$3/13 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/12 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 5$
۱۳	۱۱/۸۰	$1/84 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$3/42 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/16 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$
۱۴	۱۲/۷۸	$1/79 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$3/71 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/21 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$
۱۵	۱۴/۷۵	$1/71 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$4/30 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/29 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$
۱۶	۱۶/۷۲	$1/64 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$4/88 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/36 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$
۱۷	۱۹/۶۷	$1/56 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$	$5/76 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 3$	$1/44 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 4$

نتیجه گیری نهایی

به نظر می‌رسد همان گونه که ۱۵ - کروان - ۵ کمپلکس پایدارتری از ۱۸ - کروان - ۶ بایون لانتانیم به دلیل قطر حلقه مناسب‌تر تشکیل می‌دهد (۲۳)، ۱ - کلیکس [۴] - بیس - کروان - ۵ (BC5) نیز کمپلکس پایدارتری از ۳ - کلیکس [۴] - بیس - کروان - ۶ (BC6) با یون La^{3+} ایجاد می‌نماید، از طرفی این کمپلکس‌های تشکیل شده پایداری کمتری نسبت به ۱۵ - کروان - ۵ و ۱۸ - کروان - ۶ دارند که می‌تواند به

دلیل اتصال حلقه بنزنی به حلقه اتر تاجی باشد، چنانچه در مورد دی بنزو - ۱۸ - کراون - ۶ (DB۱۸C۶) و بنزو - ۱۵ - کراون - ۵ (B۱۵C۵) نیز این کاهش نسبت به BC۶ و BC۵ دیده شده است (جدول ۲).

هر گاه ضریب یون گزینی نسبی را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\alpha = \beta_{L_1} / \beta_{L_2}$$

ضرایب یون گزینی نسبی برای کمپلکس شدن یون لاتانیم طبق جدول ۳ خواهد بود. به نظر می رسد تفاوت میان α_1 و α_2 تنها به دلایل ذکر شده بلکه به دلیل استفاده از دو حلال با قطبیت متفاوت نیز باشد.

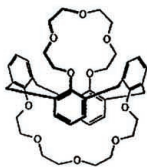
جدول ۲: ثابت‌های پایداری تشکیل کمپلکس یون لاتانیم با لیگاندهای متفاوت.

BC۶	۲/۳۸(۲)	۱۸C۶	۴/۴۰(۲)*	DB۱۸C۶	۳/۳۲(۲)*
BC۵	۲/۵۴(۱)	۱۵C۵	۵/۱۷(۲)*	B۱۵C۵	۴/۰۷۲*

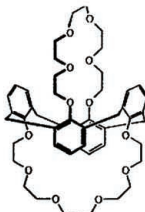
*: مرجع ۲۳، (۱) در متانول، (۲) در استونیتریل

جدول ۳: ضرایب یون گزینی نسبی (α) برای کمپلکس شدن یون لاتانیم

حلال	α	
متانول	۱/۰۶۷	$\alpha_1 = \beta_{BC5} / \beta_{BC6}$
استونیتریل	۱/۱۷۵	$\alpha_2 = \beta_{15C5} / \beta_{18C6}$

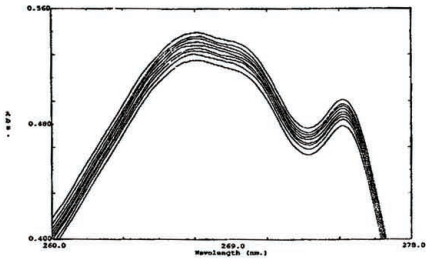


BC5

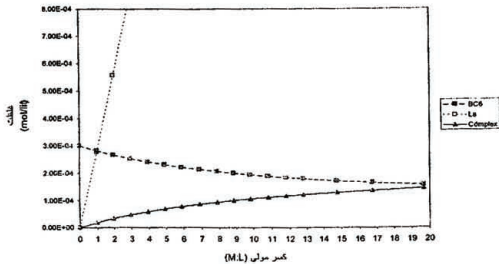


BC6

شکل ۱: ۱ - ۳ - کلیکس [۴] - بیس - کراون - ۶ (BC۶) و ۱، ۳ - کلیکس [۴] - بیس - کراون - ۵ (BC۵)



شکل ۲: تغییرات در طیف جذبی UV مربوط به محلول 10^{-2} مولار BCF در متانول (پایین ترین منحنی)، با افزایش LaCl_3 در دمای 25°C .



شکل ۳: نمودار تغییرات غلظت تغییرات BCF، یون La^{+3} و کمپلکس حاصل شده با تغییر کسر مولی فلز به لیگاند.

نمایع و مراجع

- 1- Lehn J.M., *Supramolecular Chemistry*, VHC: Weinheim, Germany (1995).
- 2- Cox E. G., Schneider H., *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Elsevier: Amsterdam (1992).
- 3- Gonswe, C.David *Calixarenes Revisited*, Royal society of chemistry (1998).
- 4- Vicens J. and Bohner V., "Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds", Elsevier Academic Publishers, Dordrecht (1991).
- 5- Shinkai S., *Tetrahedron*, 49, 8933 (1993).
- 6- Alfieri, C. Dredi, E., Pochini, E., Ungaro, R. and Andreotti, G. D.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1075 (1983).
- 7- Giani E., Ugozzoli F., Ungaro R., Harkema S., El-Fad A., Reinhoudt D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6979 (1990).
- 8- Asfari Z., Abidi R., Arnaud F., Vicens J., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 13, 165 (1992).
- 9- Asfari Z., Pappalardo S., Vicens J., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 14, 189 (1992).
- 10- Asfari Z., Weiss J., Pappalardo S., Vicens J., *J. Pure and App. Chem.*, 65, 585 (1993).
- 11- Yamamoto H., Sasaki T., Shinkai S., *Chem. Lett.*, 469, (1994).
- 12- Wang Z., Asfari Z., Vicens J., *Tetrahedron Lett.*, 8369, (1994).
- 13- Zoubah Asfari, Jack M. Harrowfield, Pierre Thuery, Martine Nierlich, Jacques E. Vicens, *Aust. J. Chem.*, 52(5) 403 -408 (1999).
- 14- Casnati A., Pochini A., Ungaro R., Ugozzoli F., Arnaud - Neu F., Fenni S., Schwing - Weill M., Egberink R. J. M., de Jong F., Reinhoudt D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2767, (1995).
- 15- Ikeda A., Shinkai S., *Tetrahedron Lett.*, 7385, (1992).
- 16- Aizu K., Shimizu H., Shinkai S., *Chem. Lett.*, 205 (1993).
- 17- Ikeda A., Tsuzuki H., Shinkai S., *Tetrahedron Lett.*, 8417 (1994).
- 18- Ikeda A., Shinkai S., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3102 (1994).
- 19- Delague X., Harrowfield J., Hosseini M. W., de Cian A., Fischer J., Krytsakos N., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1579 (1994).