

چکیده:

دامنه وسیعی از لیگاندهای ماکروسیکل قادر به برهم کنش با کاتیون ها، آنیونها و اجزای خنثی هستند که ماکروسیکل های سنتزی کالیکس از تراکم فنل و فرمالدئید حاصل شده است. ترکیبات کالیکس را به عنوان مدلی مناسب برای طراحی میزبان ماکروسیل ویژه معرفی کرده اند.

در این پایان نامه بر هم کنش کالیکس (۴)آرن و مشتقات دی و تری بنزیلی آن با ملکول ید به روش اسپکتروفتومتری در حلال کلروفرم مورد مطالعه قرار گرفته است. وابستگی زمانی نوار انتقال بار حاصل در دما های مختلف مشخص شده است. همچنین ثابت های سرعت شبه مرتبه اول در دما های مختلف برای فرایند تشکیل کمپلکس انتقال بار از اطلاعات جذب-زمان طیف های الکترون بدست آمده اند. پارامتر های فعالسازی با استفاده از تئوری های حالت گذار آیرینگ و نمودار های آرنیوس بدست آمده اند.

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

فصل اول

www.kandoo.cn.com

مقدمه

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

۱- کالیکسارنها

۱-۱- تاریخچه

برای اولین بار در سال ۱۸۷۲ میلادی توسط بایر^۱ از واکنش بین فنل با فرمالدئید استخلافی در موقعیت پارا در محیط اسیدی یا بازی کالیکسارن حاصل میشد که محصولی چسبناک و ناشناخته بود. [۱] در آن سالها دستگاهها قادر به تشخیص این مواد نبودند اما بایر آلمانی با اینکه موفق به خالص سازی و شناسائی توده ویسکوز حاصل نشده بود ولی در مقاله ای این واکنش را ثابت کرد.

در دهه ۱۹۵۰-۱۹۶۰ زینک^۲ و همکارانش از واکنش کاتالیست شده بازی پاراآلکیل فنل با فرمالدئید یک محصولی با حلقه چهار عضوی بدست آوردند. [۲] آزمایشات کانفورت^۳ و همکارانش در همان سالها محصولات زینک را که شامل مخلوطی از ترکیبات حلقوی بود، نشان داد [۳]

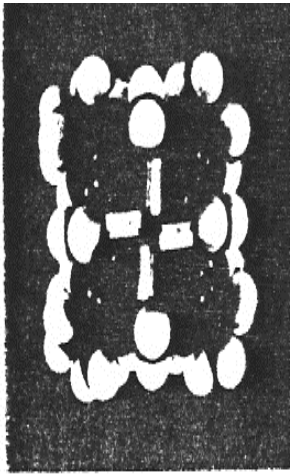
سرانجام گوتچه^۴ و همکارانش در دهه ۷۰ [۴] بعد از این مخلوط حلقه های ۴ تایی، ۶ تایی و ۸ تایی را شناسایی کردند [۵] و در دهه ۸۰ پارا ترسیو بوتیل کالیکس (۴) آر ن [۶] و پارا- ترسیو بوتیل کالیکس (۶) آر ن [۷] و پارا ترسیو بوتیل کالیکس (۸) آر ن [۸] را توانستند بدست آورند. شکل‌های ۱ و ۲ پارا ترسیو بوتیل کالیکسارنهای با حلقه های متفاوت را نشان میدهد.

^۱- Bayer

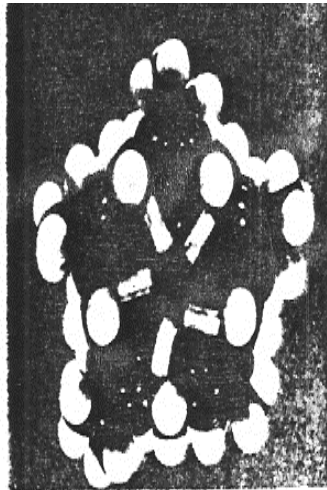
^۲- Zinke

^۳- Comforth

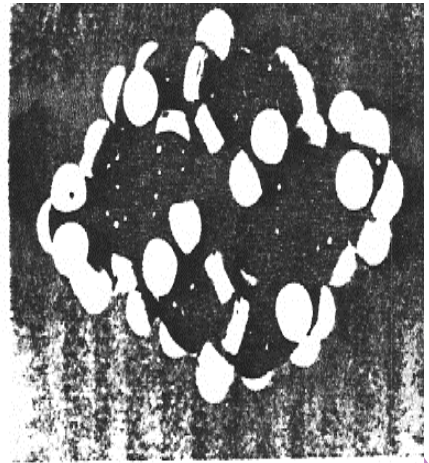
^۴- Gutsche



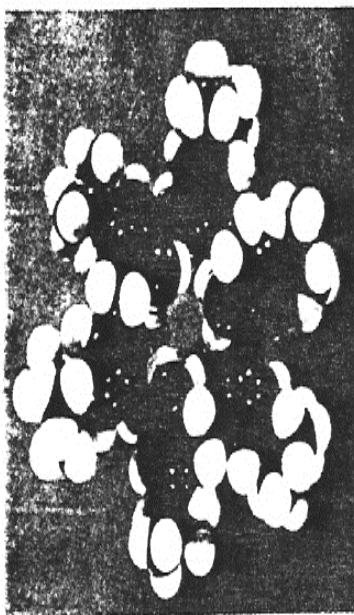
p-tert-Butylcalix[4]arene



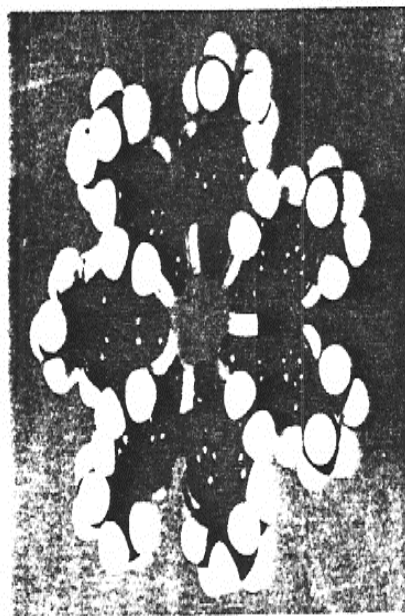
p-tert-Butylcalix[5]arene



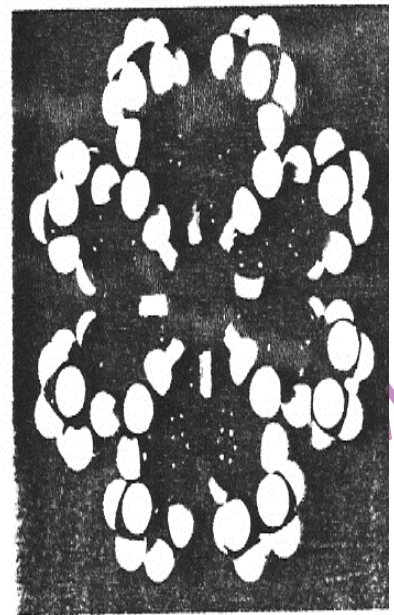
p-tert-Butylcalix[6]arene
"winged" conformation



p-tert-Butylcalix[6]arene
"pleated loop" conformation

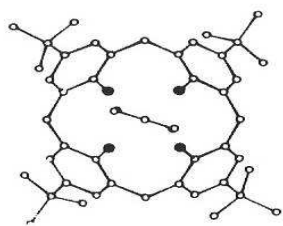


p-tert-Butylcalix[7]arene

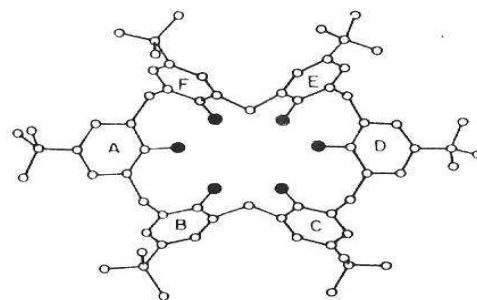


p-tert-Butylcalix[8]arene

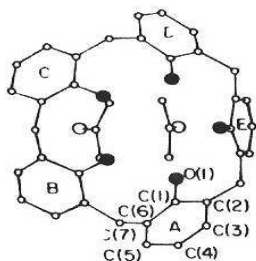
(شکل ۱) مدل مولکولی فضا پر ترسیو بوتیل کالیکس (n) آرن



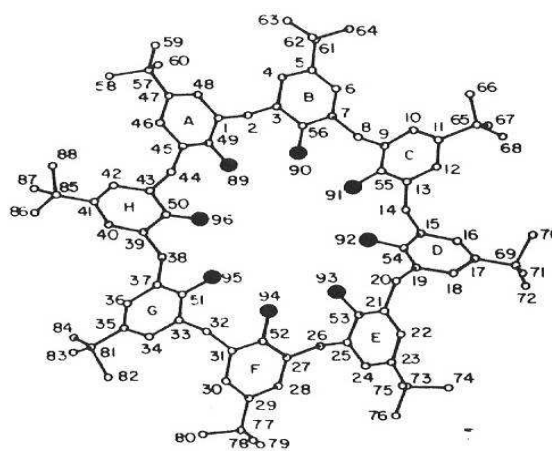
p-tert-Butylcalix[4]arene



p-tert-Butylcalix[6]arene



Calix[5]arene

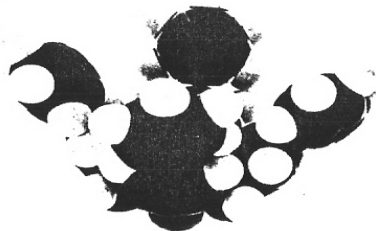


p-tert-Butylcalix[8]arene

(شکل ۲) ساختار کریستالی بدست آمده توسط X-Ray

کالیکس در اصل یک لغت یونانی به معنی گلدان یا جام می باشد (شکل ۳) و به دلیل

وجود قسمتهای آریلی در مولکول لفظ آرن را به دنبال آن می آورند.



(شکل ۳) نمای جام مانند (راست) و

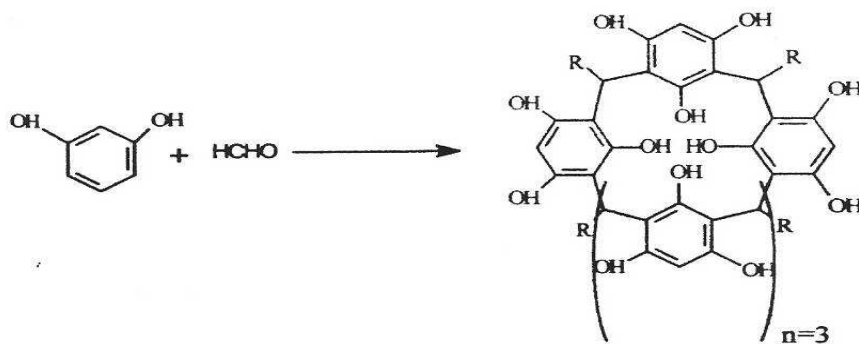
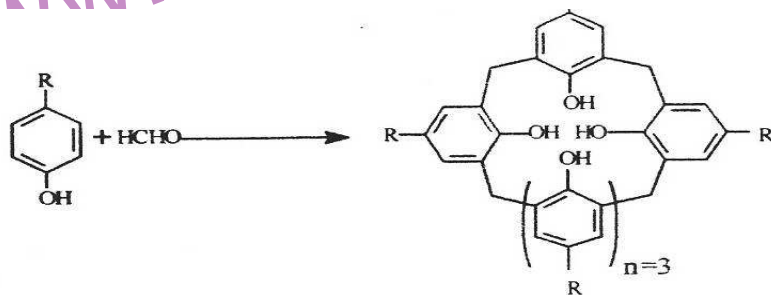
نمای فضا (چپ) کالیکس

نیدرل^۵ از واکنش رزورسینول با آلدئید با کاتالیزت اسیدی تترامر حلقوی همانند محصول واکنش فنل، استخلاف پارا و فرمالیدئید بدست آورد. شکل ۴ تهیه کالیکسارنها را به ترتیب از مشتقات فنل و رزورسینول نشان می دهد. [۹]

کالیکسارنها به دو گروه اصلی تقسیم می شوند.

(۱) مشتقات فنلی

(۲) مشتقات رزورسینول [۱۰]



(شکل ۴) تهیه کالیکسارنها از مشتقات فنل و رزورسینول

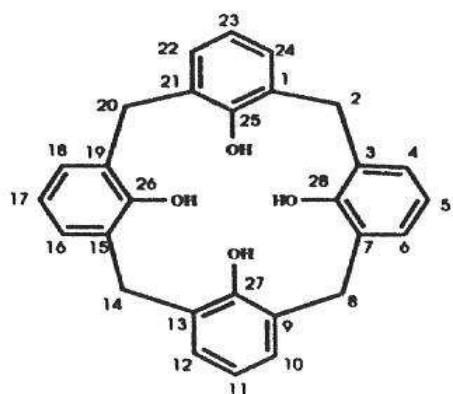
⁵ - Niederl

۱-۲- نامگذاری :

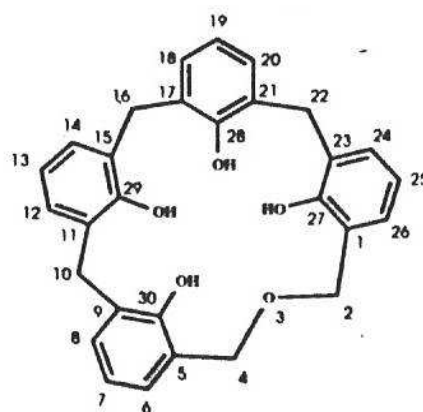
کالیکس آن دارای دو قسمت بالا حلقه^۶ و پائین حلقه^۷ می باشد در قسمت پائین حلقه گروههای هیدروکسی و در قسمت بالا حلقه گروههای R قرار می گیرند.

برای نامگذاری به صورت زیر عمل می شود که بر این اساس تعداد واحدهای آریل در ساختار کالیکس آن در داخل براکت قرار می گیرند لذا از کالیکس مادر که در آن R ترسیوبوتیل می باشد را به صورت ۱۱و۱۷و۲۳ تتراترسیو بوتیل کالیکس(۴)آرن- ۲۵و۲۶و۲۷و۲۸ تترال نامگذاری می شود که خلاصه آن همان پارامتر ترسیوبوتیل کالیکس(۴)آرن می باشد. شکل ۴ چگونگی شماره گذاری را روی کالیکسارنها را نشان

می دهد. [۱۱]



25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene



27,28,29,30-tetrahydroxy-2,3-dihomo-3-oxacalix[4]arene

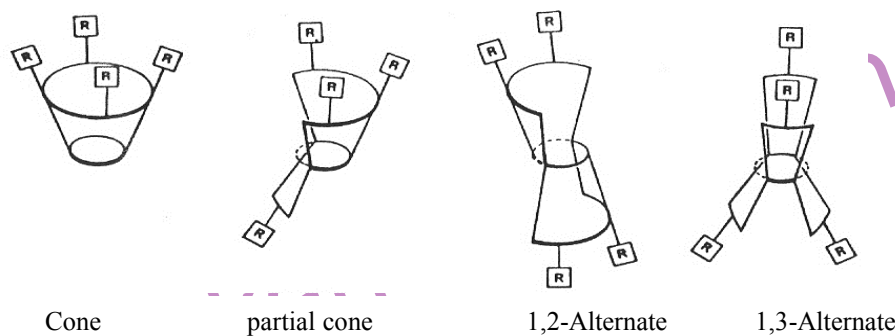
(شکل ۵) نامگذاری کالیکسارنها

جالب توجه بودن کالیکسارنها در میان سایر ماکرومولکولها علاوه بر شکل جام ماندشان، انعطاف پذیری کنفورماسیونی ناشی از چرخش آزاد واحدهای آروماتیک حول

⁶ - upper rim
⁷ - lower rim

شاخه های اتیلنی است که موجب رفتاری دینامیک در محلول برای کالیکس آنرها میشود. به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی مولکول ساختار کنفورماسیون مخروطی خود را در محلول به همان صورتیکه در حالت جامد دارد حفظ می کند. هنگام استخلاف نمودن امکان چرخش حلقه های آروماتیک ایجاد میشود بر اساس نحوه قرارگیری حلقه های فنیل کنفورماسیون ها توسط گوچه به صورت مخروطی^۸ (UUUU)، جزئی مخروطی^۹ (UUUd)، ۱و۱ متناوب^{۱۰} (Uudd) و ۱و۳ متناوب^{۱۱} (UdUd) نامگذاری شد. (شکل ۵) هر چه تعداد حلقه های آریل در ساختار کالیکس (n) افزایش یابد تعداد

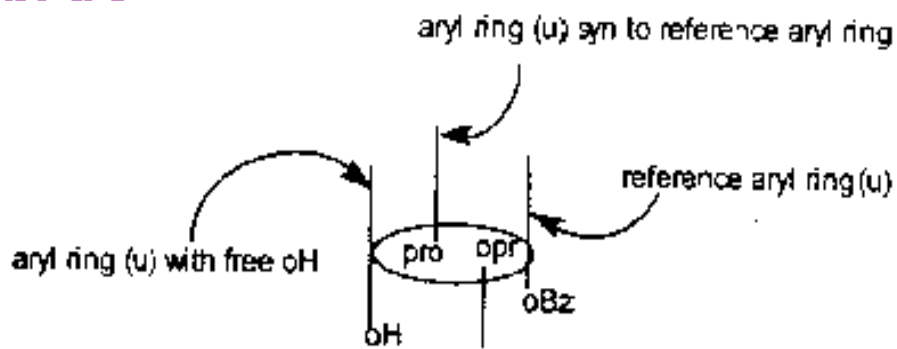
کانفورمرها محتمل افزایش می یابد. [۱۲]



(شکل ۵) انواع کنفورماسیونهای کالیکس (۴) آن

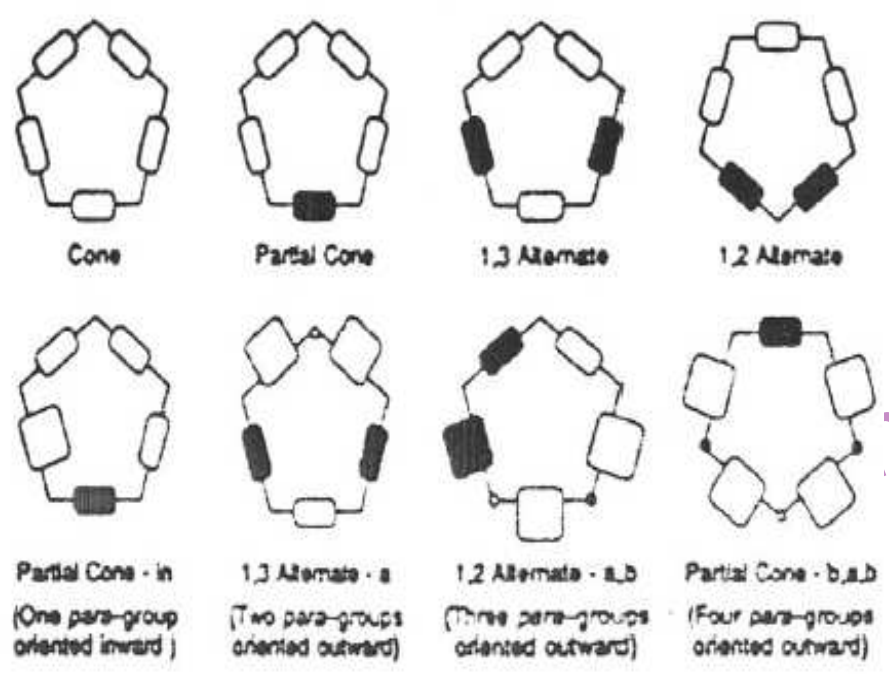
هنگامیکه از مشتقات اتری و استری استفاده می شود لازم است که جهت قرارگیری استخلاف چنانچه در شکل ۶ مشاهده می شود، به صورت بالا (U) یا پایین (d) مشخص شود. در این ساختار ترتیب قرارگیری استخلافها به صورت $OBZ > Opr > H$ می باشد. [۱۳]

8- Cone
9- partial cone
10- 1,2-Alternate
11- 1,3-Alternate



(شکل ۶)

شکل ۷ نمایش دو بعدی کنفورمرهای کالیکس(۵) آر ن می باشد.



(شکل ۷) نمایش دو بعدی کنفورمرهای کالیکس(۵) آر ن

۱-۳- مشخصات و خواص فیزیکی کالیکسارنها :

$$pk_a-1-3-1$$

کالیکسارنها اسیدهای قوی تری از فنل می باشند. اندازه گیری دقیق pk_a به دلیل

حلالیت کم شان در آب مشکل میباشد. [۱۱] شینکای^{۱۲} با استفاده از پتانسیومتری و

اسپکترو فتومتری مقادیر pk_a برخی از کالیکسارنها را در آب اندازه گیری کرده

است. (جدول ۱)

| ترکیبات | pK_1 | pK_2 | pK_3 | pK_4 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| $4 \begin{matrix} SO \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{matrix} NiCH_2CH_2OH$ | 0.8 ± 0.3 | 9.7 ± 0.1 | 12.5 | |
| Linear trimer | 4.71 ± 0.05 | 8.27 ± 0.05 | 11.61 ± 0.1 | > 14 |
| monomer | 8.25 ± 0.03 | | | |
| $4 \begin{matrix} NO \\ 2 \end{matrix}$ | 2.9 ± 0.3 | 10.9 ± 0.1 | 12.3 ± 0.2 | |
| Linear trimer | 3.6 ± 0.1 | 10.6 ± 0.1 | 12.5 | > 14 |
| monomer | 8.67 ± 0.03 | | | |

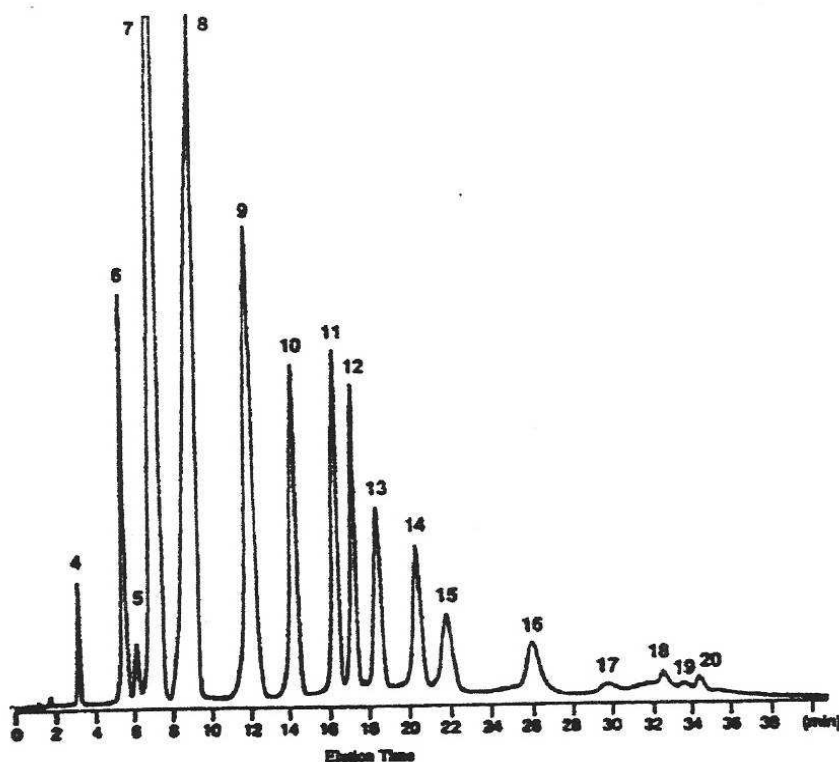
(جدول ۱) Pk_a برخی کالیکسارنها

¹²- Shinkai

با توجه به جدول مقدار pK_1 برای مشتق پاراسولفید به مراتب کوچکتر از pK_2 می باشد. علت آن برقراری پیوند هیدروژنی درون مولکولی و در نتیجه پایداری مونو آنیون به وجود آمده است.

۱-۳-۲- جداسازی و تخلیص

برای کالیکسارنهای با $n \geq 9$ از روشهای کروماتوگرافی فاز معکوس برای جداسازی استفاده میشود. [۱۴] روش بسیار جدید جداسازی با ستون دی ال و کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی با متانول / کلروفرم و گاز CO_2 می باشد. [۱۵] شکل ۸ کروماتوگرام مخلوط کالیکسارنهای با n متفاوت نشان می دهد.



(شکل ۸) کروماتوگرام مخلوط کالیکسارنهای

۱-۳-۳- نقطه ذوب:

نقاط ذوب بعضی کالیکس آنرها در جدول ۲ آمده است. [۱۱] چنانچه مشاهده می شود با افزایش تعداد حلقه های بنزینی نقطه ذوب افزایش می یابد با توجه به اینکه کالیکسارنها با تعداد زوج حلقه ها دارای نقطه ذوب بیشتری نسبت به کالیکسارنها با تعداد حلقه های فرد می باشد.

| Compound | Mp, °C | ν_{OH}, cm^{-1} | δ_{OH} |
|--|---------------|----------------------------|-------------------|
| 4 ^t -Bu | 342-344 | 3179 ^a | 10.34 |
| 4 ^{SO₃H} | | 3232, 3411 | 8.36 ^b |
| 5 ^t -Bu | 310-312 | | 9.64 |
| 6 ^t -Bu | 372-374 | 3120 | 10.53 |
| 6 ^{SO₃H} | | 3393 ^c | 5.13 ^b |
| 7 ^t -Bu | 249 (dec 290) | | 10.34 |
| 8 ^t -Bu | 418-420 | 3190 | 9.60 |
| 8 ^{SO₃H} | | 3242, 3426 | 4.78 ^b |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[9]arene | 317-318 | | 9.78 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[10]arene | 308-310 | | 9.24 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[11]arene | 200-250 | | 9.50 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[12]arene | 294-295 | | 9.53 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[13]arene | 313-314 | | 9.45 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[14]arene | 317-320 | | 9.32 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[15]arene | 227-295 | | 9.13 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[16]arene | 310-312 | | 9.02 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[17]arene | | | 9.02 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[18]arene | | | 8.98 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[19]arene | | | 9.06 |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[20]arene | 290-292 | | 8-10 |
| Monodeoxy- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene | | | 7.5 ^d |
| <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylhexahomotrioxacalix[3]arene | | 3369 | 8.57 |

^aValues of 3150 cm⁻¹ for the solid state spectrum at 300 K and 3190 and 3140 cm⁻¹ for spectra measured in CS₂ and CCl₄, respectively, have been reported.¹¹⁰

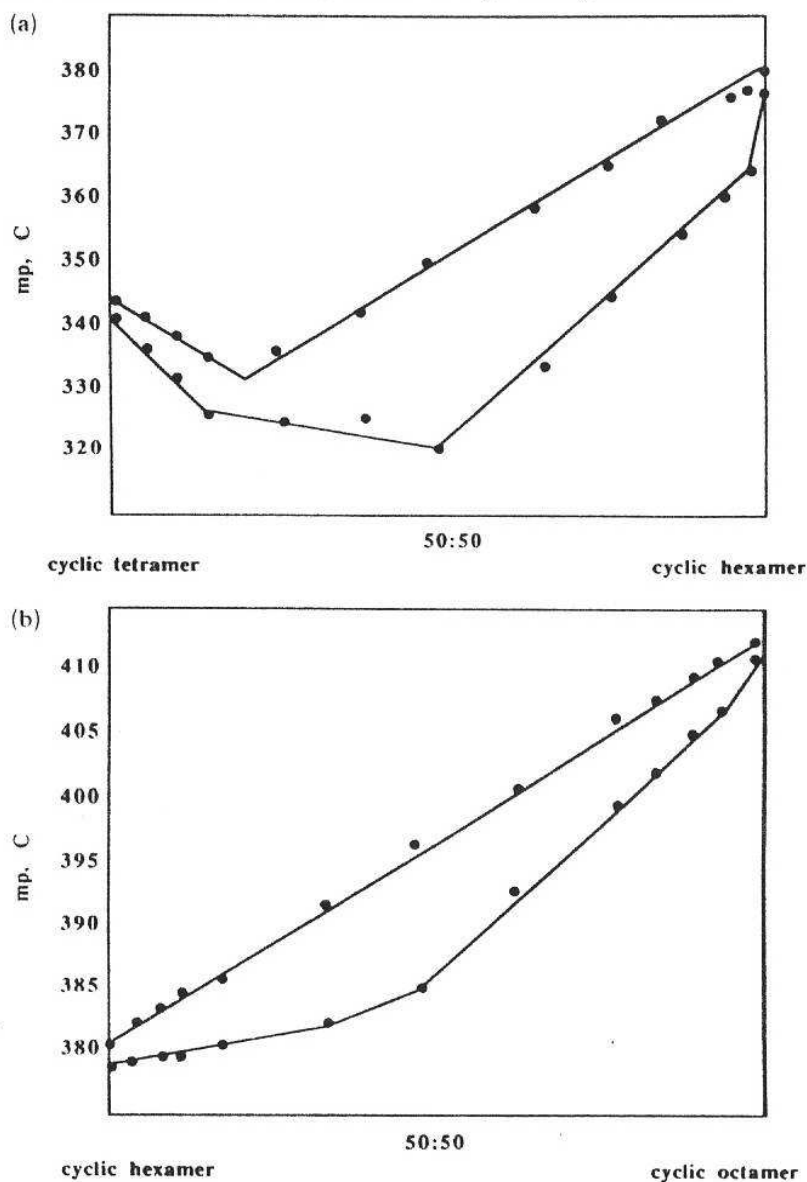
^bValue for OH and SO₃H in D₂O.

^cValues of 3165 and 3150 cm⁻¹ for spectra measured in CS₂ and CCl₄, respectively, have been reported.¹¹⁰

^dAt -90 °C the value is δ 8.8.

جدول ۲

در نمودار (۱) a نقاط ذوب مخلوط پارا ترسیو بوتیل کالیکس [۴] آرن و پارا ترسیو بوتیل کالیکس [۶] آرن و در نمودار b نقاط ذوب مخلوط و پارا ترسیو بوتیل کالیکس [۶] آرن و پارا ترسیو بوتیل کالیکس [۸] آرن می باشد. [۱۱]



نمودار (۱) نسبت مخلوط دو کالیکسارن به دما

۴-۱- خواص طیفی :

۱-۴-۱- طیف NMR :

مطالعه ONMR کالیکس ۴ و ۶ وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این

کالیکسانها را نشان می دهد. همچنین در H- NMR رزونانس گروههای OH اطلاعات

ارزشمندی را در اختیار می گذارد. که مقادیر δ_{OH} در جدول ۳ آمده است. هر چه

پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی تر باشد δ_{OH} بیشتر می شود برای کالیکسهای

$n > ۸$ در دمای پایین چند رزونانس دیده می شود. همچنین مطالعات ONMR

کالیکس ۴ و ۶ وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی در این کالیکسها را اثبات می

کند. [۱۶]

| COMPOUND | ν_{OH} / cm^{-1} | δ_{OH} | $\Delta G / kcal.mole$ |
|-----------------------------|----------------------|---------------|------------------------|
| Calix[4]arene | 3138**3164 | 10.2 | 15.7 |
| Calix[5]arene | 3290*3303 | 8.0 | 13.2 |
| Calix[6]arene | 3152*3127 | 10.5 | 13.3 |
| Calix[7]arene | 3149*3180 | 10.3 | 13.4 |
| Calix[8]arene | 3190*3258 | 9.6 | 15.7 |
| Calix[9]arene | **3274 | 9.8 | 13.5 |
| Dihomooxacalix[4]arene | 3300 | 9.0, 9.7 | 12.9 |
| Tetrahomodioxacalix[4]arene | 3700 | 9.0 | 11.9 |
| Hexahomotrioxacalix[3]arene | 3410 | 8.5 | <9 |

جدول ۳

۱-۴-۲- مادون قرمز :

در طیف IR کالیکسارنها OH در محدوده $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$ قرار می گیرد. در مولکول مادر کالیکس آرن نوارکشی OH به دلیل وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی کاهش قابل ملاحظه ای را نشان می دهد

۱-۴-۳- ماورای بنفش :

گوتجه برای کالیکسارنهای ۴-۸ $n =$ مقادیر λ_{max} ارائه کرده است.

۱-۴-۴- طیف جرمی:

برای تعیین کالیکسارنهای بزرگ و شناسایی آنها از دیگر الیگومرهای زنجیری از اندازه گیری جرمی استفاده می شود. [۱۷]

۱-۵- مطالعه تئوریک بر روی کنفورماسیون کالیکسارن :

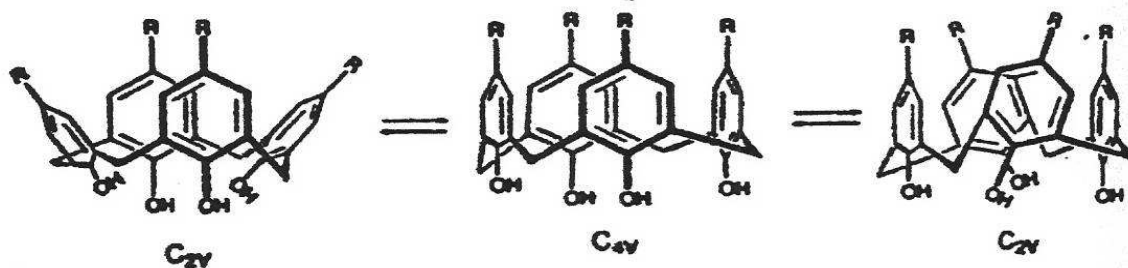
بعد از سال ۱۹۸۹ در زمینه محاسبه پایداری و مکانیک مولکولی و برای تایید داده های تجربی در تشکیل کمپلکس مطالعات تئوریک زیادی صورت گرفته است. [۲۱-۲۱] و مطالعاتی در جهت تأیید داده های تجربی در پدیده های کمپلکس شدن انجام یافته است. [۲۲-۲۳] محاسبات در زمینه محاسبه انرژی، خواص اسیدی و بازی و ساختار کالیکس(۴) آرنهایی که در قسمت پایین حلقه OH و OMe و در قسمت بالا استخلافات هیدروژن، متیل و ترشیو بوتیل وجود دارد، صورت گرفته که با داده های تجربی منطبق است.

۱-۵-۱- کنفورماسیون کالیکسارنها در محلول :

کالیکسارنهایی که دارای گروههای OH در قسمت پایین حلقه هستند دارای کنفورماسیون متحرک در دمای اتاق و محلول می باشند. [۱۷ و ۲۴] ۴کنفورماسیون مختلف مربوط به کالیکس(۴)آرن که به دلیل چرخش گروههای R حول محوری که از اتمهای کربن متا گروههای متیلن می گذرند وصل شده میتوانند به یکدیگر تبدیل شوند. (شکل ۸) کانفرت پایداری این کنفورماسیونها را اندازه گیری کرده است.

قطبیت حلال بر روی سرعت تبدیل کنفورمرها موثر است به طوریکه در حلالهایی مانند کلروفرم بنزن و تولوئن سد انرژی چرخشی محدوده بنزن ۱۳/۷ تا کلروفرم ۱۵/۷ است که این تفاوت به دلیل چگونگی بر قراری کمپلکسهای داخلی با حلال می باشد

کالیکس آرنها ${}^t\text{-Bu}$ کمپلکس قویتری با حلال نسبت به کالیکس آرنها ${}^4\text{H}$ برقرار می کنند. سد انرژی برای ${}^4\text{H}$ از ۱۵/۷ در کلروفرم به ۱۳/۴ در پیریدین کاهش می یابد پیوند هیدروژنی درون مولکول دلیل اصلی پایداری کنفورمر مخروطی می باشد در مطالعات H-NMR در حلالهای غیرقطبی مانند کلروفرم در دمای کمتر از ${}^{\circ}\text{C}$ ۰ پروتونهای کالیکس(۴)آرن به صورت یک جفت دوتایی و دماهای بیشتر از ${}^{\circ}\text{C}$ ۶۰ به صورت یکتایی ظاهر میشود که دلیل آن تبادل سریع در دماهای بالا می باشد.



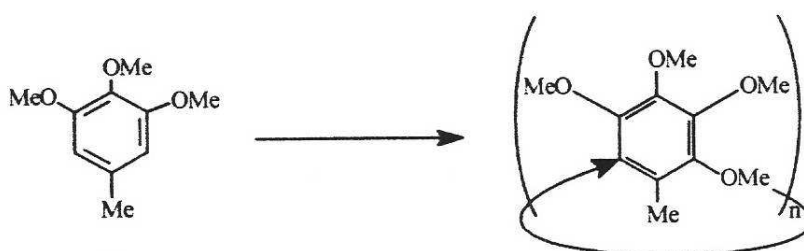
(شکل ۹) کنفورماسیون مختلف مربوط به کالیکس(۴)آرن

۱-۶- سننز کالیکس(۴) آرن :

کالیکس آرنها به صورت یک مرحله ای یا چند مرحله ای سننز می شوند که در حالت یک مرحله ای در دو محیط اسیدی و یا بازی سننز صورت می گیرد.

۱-۶-۱- سننز یک مرحله ای در محیط اسیدی :

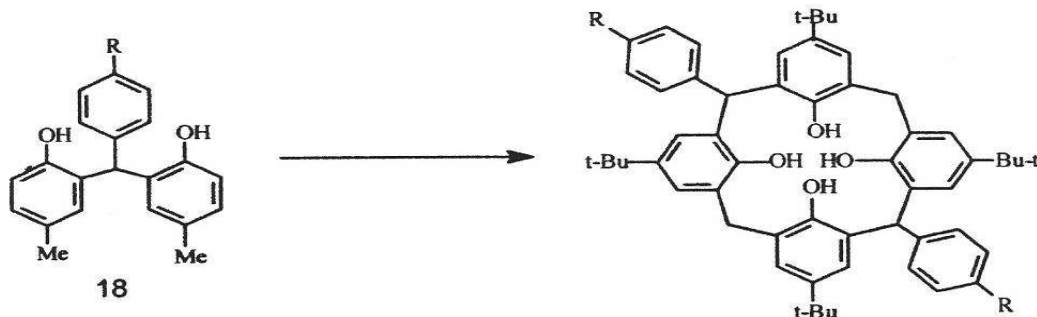
در شرایط اسیدی ترکیب ۳ و ۴ و ۵ تری متوکسی تولوئن با پارافرمالدئید واکنش داده و مخلوطی از الیگومرهای حلقوی $n = 4-13$ را تشکیل می دهد. (شکل ۹) [۲۵]



(شکل ۱۰) سننز در محیط اسیدی

و کالیکس(۴)آرن واجد استخلاف برابر روی گروههای متیلن پل شده در شرایط

کاتالیستی اسیدی از واکنش تری فنیل متان با فرمالدئید بدست می آید. (شکل ۱۰)

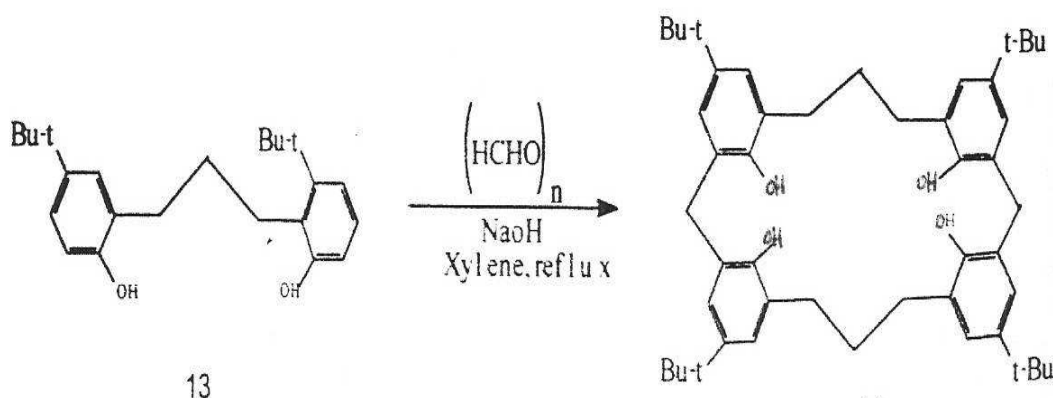


(شکل ۱۱)

۱-۶-۲- سنتز یک مرحله ای در محیط بازی :

در حضور NaOH از بیس فنل محصولی با راندمان ۹۰٪ تولید می

شود. (شکل ۱۱) [۲۶]



(شکل ۱۲) سنتز در محیط بازی

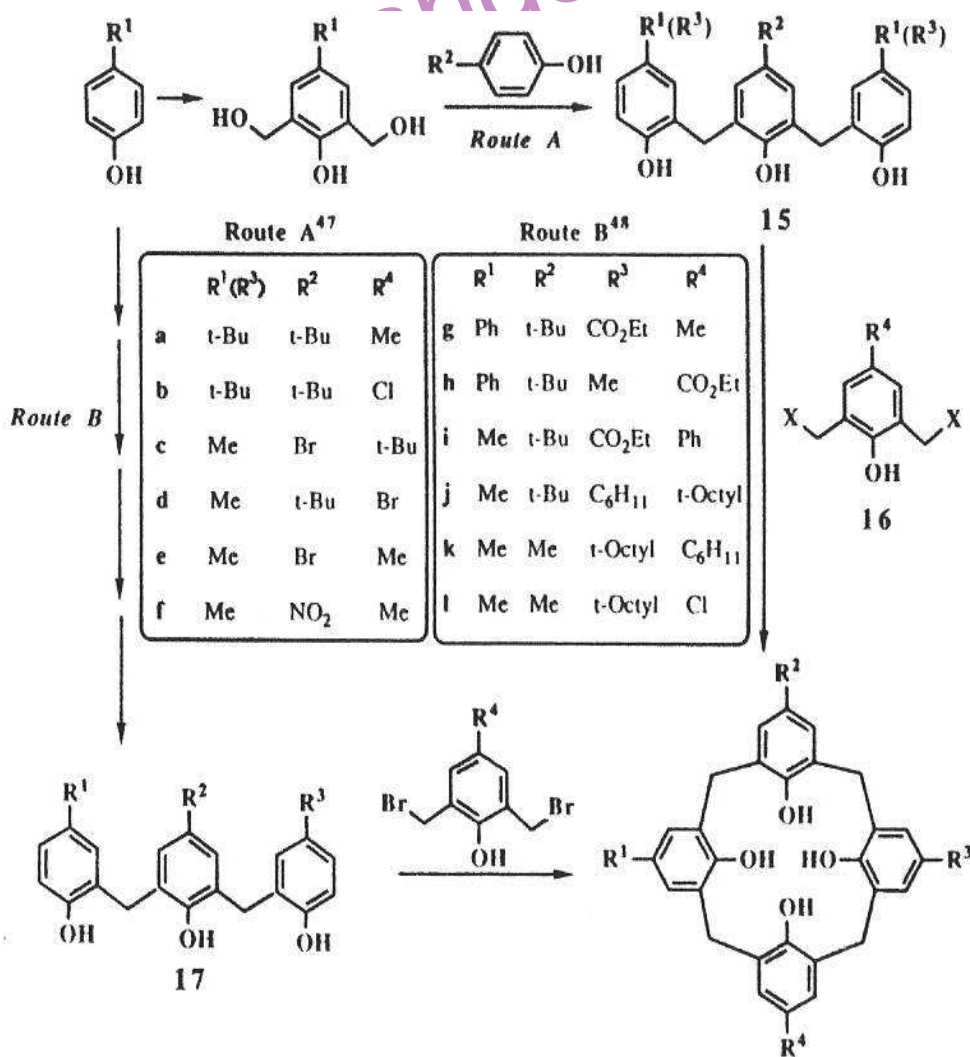
۱-۶-۳- سنتز چند مرحله ای:

نخستین بار هانتز در دهه ۵۰ سنتز چند مرحله ای را ارائه داد و توسط کامر^{۱۳} با سنتز

کالیکس آرن ۵ و ۶ در دهه ۷۰ تعمیم داده شد این روش برای تهیه کالیکس آرنهای

چند استخلافی از واکنشی تراکمی (۳+۱) بین فنل ۵ با فنل ۶ با راندن

۲۵-۳۰٪ میباشد. (شکل ۱۲) [۱۱]



(شکل ۱۳)

¹³- Kammere

۱-۶-۴- سنتز کالیکسارنهای غیرمتقارن و کایرال:

کایرالیته در کالیکسارنها به سه طریق زیر صورت می گیرد:

الف. وارد کردن استخلافی بر روی کالیکسارن که منجر به از بین رفتن تقارن می شود.

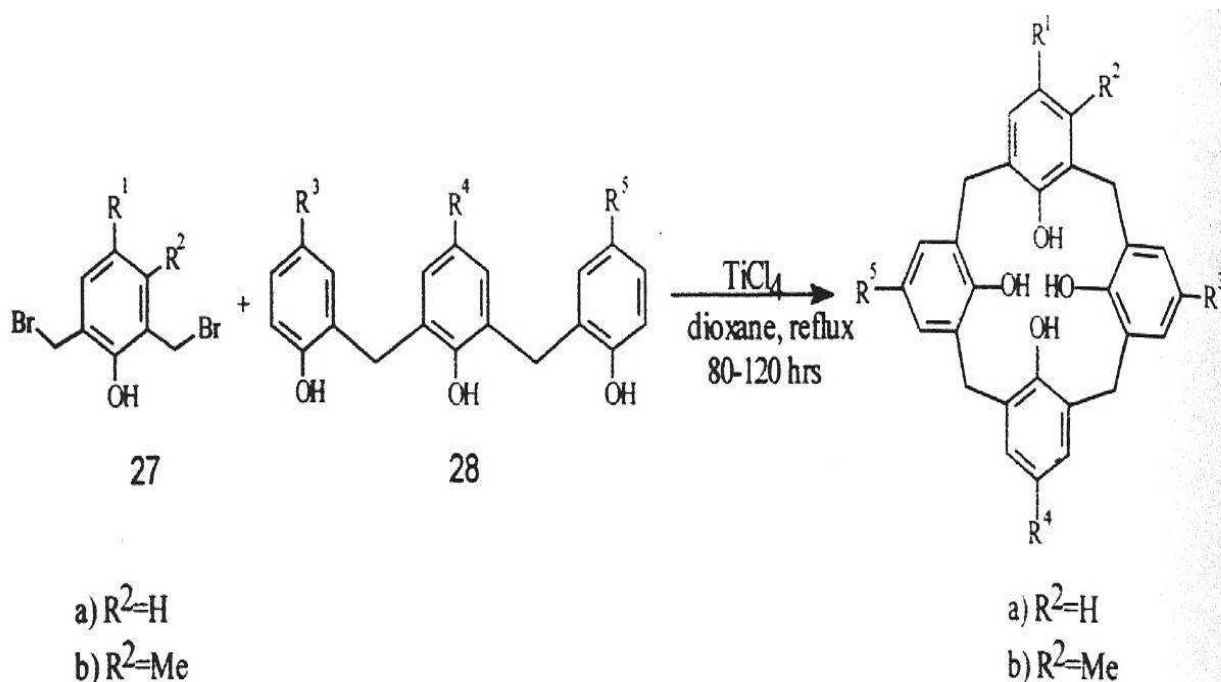
ب. سنتز مستقیم کالیکسارن کایرال از فنلهای پاراستخلاف کایرال. (شکل ۱۳)

ج. قرار دادن یک واحد کایرال بر روی واحد کالیکس آرین از بالا یا پائین.

برای حالت الف به ترکیبات غیر متقارن با تقارن C_{5v} , C_{4v} , C_{2v} می توان اشاره کرد که

برای حالت ب به تراکم (۳+۱) A . B که منجر به تهیه C با طرح ABCD می شود

میتوان اشاره کرد تنها یک استخلاف برای از بین رفتن تقارن کافیت. [۲۷]



(شکل ۱۴) واکنش تراکم ۱+۳ در سنتز کالیکس(۴) آرین

۱-۷-۷- مشتق سازی:

۱-۷-۱- مشتق سازی از موضع بالا:

۱-۱-۷-۱- واکنش هالوژن دار کردن:

دیدار کردن با استفاده از ید مولکولی و تری فلوروآستات در کلروفرم صورت می گیرد و اگر معرف بکار گرفته شده کنترل شود واکنش به صورت انتخابی انجام می گیرد و مشتقات دی مونو، دی و تری حاصل می شود. هالو کالیکسارنها حدواسطهای مفیدی برای وارد کردن سایر استخلافات در مواضع پارا می باشد. [۲۹-۲۸-۲۱] تترابرم دار کردن به وسیله واکنش تتراآلیکل از ^4H با NBS منجر به تشکیل ($\text{E} = \text{Br}$) با راندمان بالا می شود. [۳۰-۳۱]

۱-۷-۲- واکنش نیتراسیون:

در این واکنش حلقه های فنلی از فعالیت بیشتری برخوردارند نیتراسیون مشتق اتوکسی اتیل اتر $^4\text{t-Bu}$ که نسبت به $^4\text{t-Bu}$ از فعالیت کمتری برخوردارند، مخلوطی از -A,C ۳۰-۴۰٪ و ۲۰٪ مونونیترو را نتیجه می دهد. [۳۲] در سالهای اخیر واکنش ipso نیتراسیون مورد توجه قرار گرفته که در آن به طور مستقیم ترسیو بوتیل با NO_2 جایگزین می شود. این واکنش روی مشتقات اتری $^4\text{t-Bu}$ راندمان خوبی را نشان می دهد در حالیکه بر روی $^4\text{t-Bu}$ انجام نمی گیرد. [۳۳]

۱-۷-۱-۳- واکنش اکسیداسیون :

۱- اکسیداسیون حلقه آروماتیک به کوئینون :

در ابتدا از تبدیل سه مرحله ای 4^{t-Bu} به تتراکوئینون ، کالیکس کوئینونها تهیه شده

است در سال ۸۰ اکسیداسیون 4^H به تتراکوئینون با استفاده از معرف دی اکسید کلر

صورت گرفته بود همچنین 4^{t-Bu} با راندمان ۱۴٪ با استفاده از معرف تالیوم تری فلور و

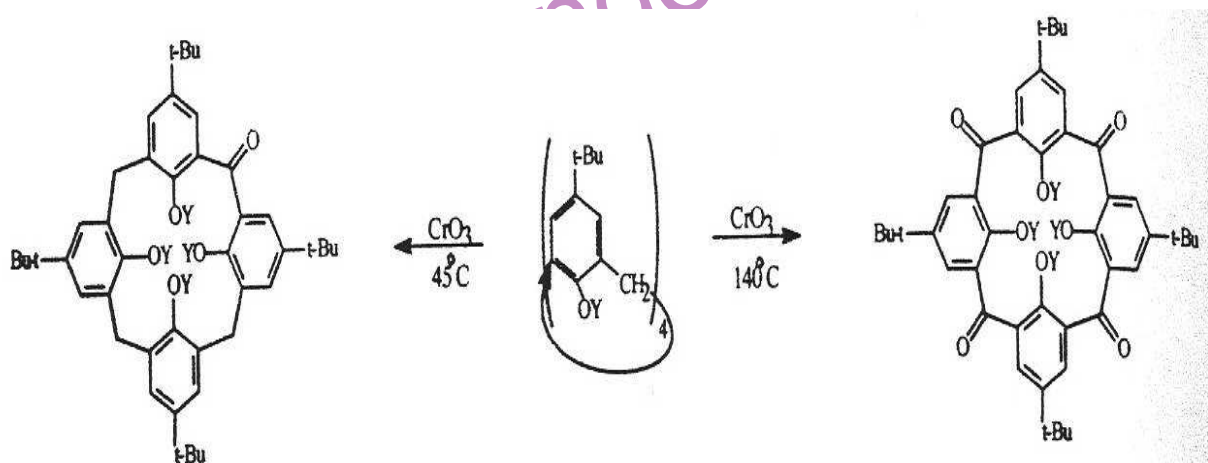
استات به تتراکوئینون تبدیل می شود. [۳۴-۳۵]

۲- اکسیداسیون گروه متیلن :

در مورد اکسیداسیون گروههای متیلن چنانچه در شکل ۱۴ دیده می شود، در شرایط

ملایم اکسیداسیون ترکیبات مونواکسو از 4^{t-Bu} حاصل میشود و در شرایط شدیدتر

اکسیداسیون ترکیبات تتراکسیو حاصل میشود. [۳۶-۳۷]



(شکل ۱۵) واکنش اکسیداسیون گروه متیلن در شرایط ملایم و شدید

۱-۷-۲- مشتق سازی از موضع پائین :

۱-۷-۲-۱- واکنش استری کردن :

یکی از قدیمی ترین مشتقات کالیکسارنها می باشد در حضور سدیم هیدرید یا $AlCl_3$

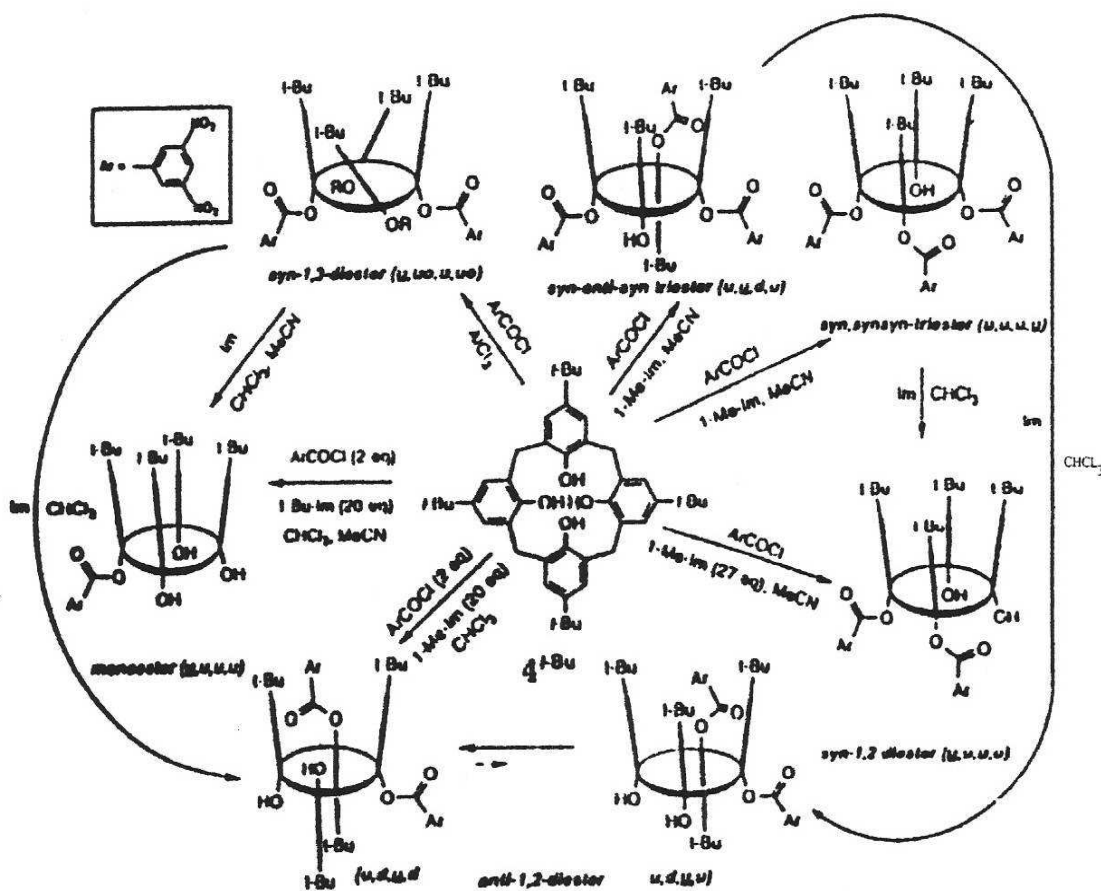
واکنش استری با استفاده از آسیل هالیدها صورت می گیرد که در آن معرفیها به مقدار

اضافی استفاده می شوند و شامل تمامی گروههای OH موجود در ساختار کالیکسارن

می شود در حضور بازهای ضعیف تر از NaH با استفاده از آسیل هالیدها و با استفاده از

مقادیر محدود معرف استری کننده و یا اثر تغییرات کوچک در شرایط واکنش را بر روی

محصولات بدست آمده از استری کردن $t-Bu$ را نشان می دهد. (شکل ۱۶)



(شکل ۱۶)

۱-۷-۲-۲- واکنش اتری کردن :

بررسی بر روی واکنش آلکیل دار کردن کالیکسارن کاملاً صورت گرفته و روشهایی برای مشتقات مونو- A, B دی- A, C دی ، تری و تترااترها اتخاذ شده اند. به عنوان

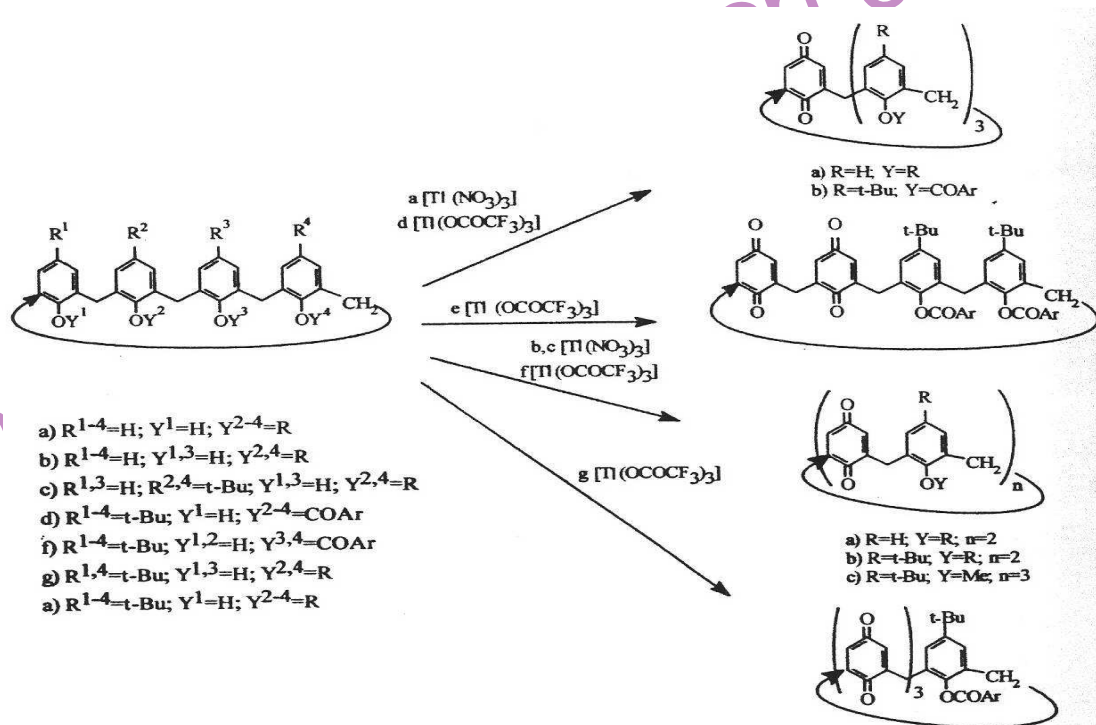
مثال مشتق اتری a* با راندمان بالا با آلکیل دار کردن مستقیم یکی از حالات زیر را میدهد: (شکل ۱۷)

a : مصرف آلکیل کننده در حضور سدیم هیدرید به عنوان باز در حلال تولوئن. [۳۸]

b : مصرف آلکیل کننده در حضور NaOH و در حلال DMF. [۳۸]

C : ۱/۲ آلی والان از یک باز ضعیف مانند کربنات پتاسیم، سدیم فلورید یا استونیتریل

در DMF و مقدار اضافی معرف آلکیل کننده. [۳۹]



(شکل ۱۷) در این شکل a* همان ماده اولیه است

پس از تشکیل مشتق مونواتر با کنده شدن H فنلی از حلقه C مونوآینون به وجود آمده بسیار پایدار می شود که به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی پروتونهای فنلی مجاور میباشد. بنابراین تهیه مشتقات C, A- اتر (distal) * عموماً ساده تر از مشتق - A, B دی اتر (praximal) , b* نیز از طریق آلکیل دار کردن مستقیم یا آلکیل زدایی انتخابی صورت می گیرد. [۴۰] در حضور باز قوی و مصرف آلکیل کننده با مقدار محدود این واکنش صورت می گیرد روش آلکیل زدایی انتخابی نیز برای تهیه مشتقات - A, B دی آلکیل اترها بکار گرفته می شود مشتقات اتری کاربرد عمومی زیادی دارند. تری آلکیل دار کردن $t\text{-Bu}$ با استفاده از آلکیل هالیدها در DMF و در حضور BaO و Ba(OH)_2 انجام می پذیرد. [۴۱]

۱-۸- کاربرد ترکیبات کالیکسارن:

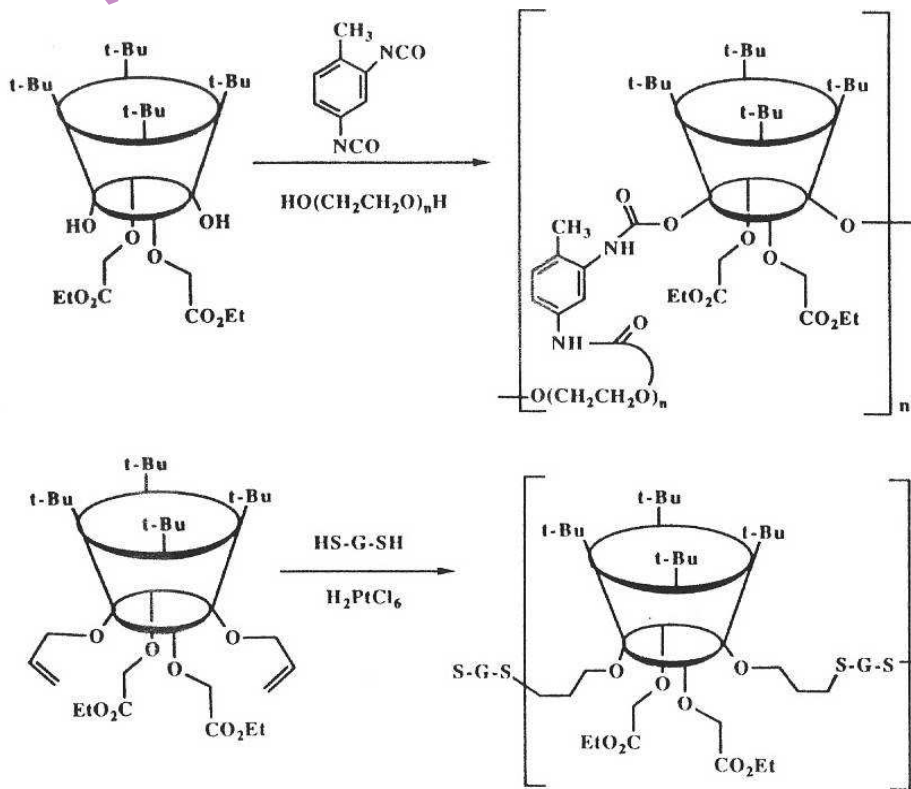
از کاربردهای عمده این ترکیبات استفاده از آنها به عنوان یون گزین می باشد همچنین این ترکیبات در عمل به عنوان کاتالیست انتقال فاز بکار می روند. در گزارشاتی ایزات^{۱۴} همکارانش [۴۲] برای بازیابی سزیم از زباله های رادیو اکتیو با بکارگیری این ترکیبات اشاره کردند. [۴۳]

یکی از بررسیهای اخیر در مورد این ترکیبات اتصالشان به بسترهای پلیمری می باشد این اتصالات در حال حاضر هم از طریق بالای حلقه و هم از طریق پایین حلقه میسر می باشد. در شکل ۱۸ دو مثال در مورد این اتصالات بیان شده در مثال اول گروههای هیدروکسی فنلی به مخلوطی از تولوئن دی ایزوسیانات و پلی اتیلن گلیکول افزوده شده

¹⁴- Izaatt

اند. در مثال دوم گروههای الکیلوکسی به دی تیولها با استفاده از کاتالیست پلاتین اضافه

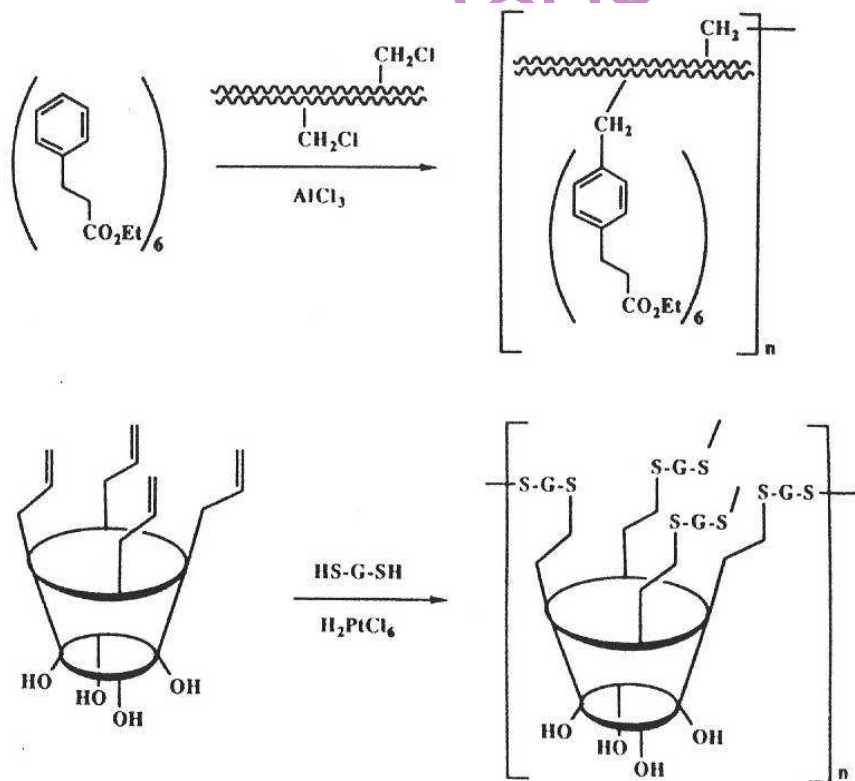
شده اند.



(شکل ۱۸) دو نوع پلیمریزاسیون از پائین حلقه در ترکیبات کالیکسارنی

مثال دیگری از این اتصالات از بالای حلقه در شکل ۱۹ عنوان شده است :

در واکنش اول موقعیتهای پارای آزاد حلقه های فنلی در کالیکسارنها با پلی استر در حضور $AlCl_3$ کلرو متیله شده اند. در واکنش دوم با استفاده از کاتالیست پلاتین موقعیتهای پارای آلیلی به دی تیولها افزوده شده اند.



(شکل ۱۹) نوعی پلیمره شدن از بالای حلقه

در سال ۱۹۸۷ شرکت هیتاچی^{۱۵} به کالیکس پلیمرهایی در اختراعات ثبت شده خود

که قابلیت جذب به فلز را دارند اشاره کرد که نیز مقاومت حرارتی بسیار بالایی دارند.

در تهیه این ترکیبات ابتدا پارافنیل کالیکسارن را با RCOCl آسیله کرده جایگزینی در

این واکنش در موقعیت پارای حلقه های فنیل توسط گروههای آسیل غیر اشباع صورت

می گیرد. در حضور متیل متا آکریلات پلیمریزاسیون این سری کالیکسها، کوپلیمری با

درجه نرمی $180-185^\circ\text{C}$ می دهد.

همچنین پایداری حرارتی و طبیعت غیر فرار این ترکیبات امکان بکارگیریشان را تحت

عنوان آنتی اکسیدان برای پایدار کردن پلیمرهای آلی میسر می کند.

¹⁵-Hitachi

شریف^{۱۶} [۴۴] نشان داده که کالیکسارنهای اصلاح نشده بازدارنده های موثری برای اکسیداسیون پلی الفینها می باشند. این موضوع در مورد اکسیداسیون تترالین نیز عنوان شده است.

در موارد بالا از آنتی اکسیداسیون کلاسیک ۶۰۲ دی ترسیو بوتیل ۴-متیل فنل استفاده شده است که احتمالاً به دلیل اینکه کالیکس آرنها رادیکالهای نسبتاً پایدار ی از نوع فنوکسی تشکیل می دهند که از پیشرفت واکنشهای رادیکالی زنجیره ای جلوگیری می کند بکار می روند.

کیمورا^{۱۷} و همکارانش در گزارشی به کاربرد دیگری از این ترکیبات اشاره کردند که در آن به ساخت الکترودهای گزینشی برای یونهای Na^+ , Cs^+ با استفاده از مشتقات مختلف استری و آمیدی پرداخته شده بود.

ازچنین الکترودهایی به عنوان الکتروود حساس پتانسیومتری استفاده شده و گزینش پذیری خوبی برای یونهای یک والانسی نشان داده اند چنین الکترودهایی در محدوده وسیعی از pH پایدار هستند.

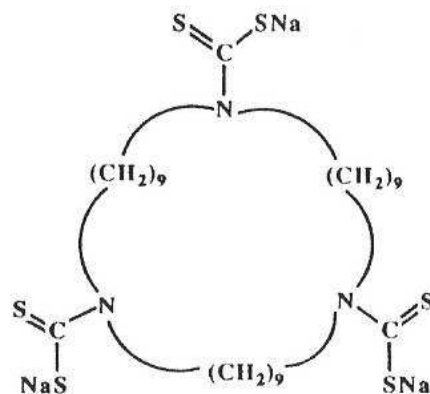
از جالبترین کاربردهای کالیکس آرنها استفاده از آنها در استخراج اورانیوم از آب اقیانوسها می باشد. در سال ۱۹۷۶ در آزمایشگاه کرام^{۱۸} از اثرهای تاجی شکل در کپلکسه کردن UO_2^+ استفاده کردند. شکل ۲۰ ترکیباتی که کرام برای این منظور انتخاب کرد دارای $K = 10^{11} \text{ mol}^{-1}$ با کاتیون UO_2^+ می باشند. تری آمین از دیگر

¹⁶ - serffarth

¹⁷ - Kimora

¹⁸ - Cram

ترکیباتی است که برای کمپلکس کردن با UO_2^{+2} به کار می رود که دارای $10^{20/7}$ $K=$ می باشد. [۴۵-۴۶]



(شکل ۲۰) ترکیب ساخته شده توسط کرام برای استخراج

ترکیبات دیگری توسط شینکای بیان شد که مشتقی از پارا سولفوناتو کالیکس(۶) آرن می باشد. وی ابتدا اثر هگزا کیس کاربتوکسی متیل پارا سولفوناتو کالیکس(۶) آرن را به صورت جزئی نیترو و سپس به آمین مربوطه احیاء کرد سپس روی بستری از پلی استری کلرو متیله شده قرار داد.

از کاربردهای دیگر این ترکیبات جداسازی مولکولهای آلی طبیعی می باشد. [۴۷]

توانایی این ترکیبات به عنوان مهمان در مولکولهای آلی طبیعی امکان استفاده از پارا آلکیل کالیکسارنها را برای جداسازی زایلن های ایزومری فراهم می نماید.

از دیگر کاربردهای کالیکسارنها کنترل آلودگی است. وین رایت^{۱۹} [۴۸] برای استخراج

ترکیبات آلی به ویژه هیدروکربنهای قطبی با ترکیبات کالیکس آرنهای غیر محلول روشی ارائه کرده است. او همچنین کشف کرد که محلول ترسیو بوتیل کالیکس(۶) آرن

¹⁹- Wainwright

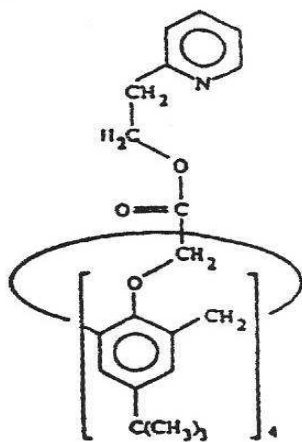
تمایل زیادی به جداسازی مولکولهای تری هالومتان طی واکنشهای خیلی سریع دارد و نتیجه اش ترکیباتی است که دارای پایداری به نسبت بالایی هستند.

کالیکسارنها در کمپلکس شدن انتخابی کاتیونهای فلزی نیز کاربرد دارند. به عنوان مثال

در استخراج انتخابی نقره از مخلوط آبی پیکرات سدیم نقره در $\text{pH}=7$ از تری استر مونو

کربوکسیلیک اسید با محلول کالیکسارن (شکل ۲۱) در دی کلرومتان استفاده شده

است. [۴۹]



(شکل ۲۱) ترکیبی از تری استر مونو کربوکسیلیک اسید با کالیکسارن

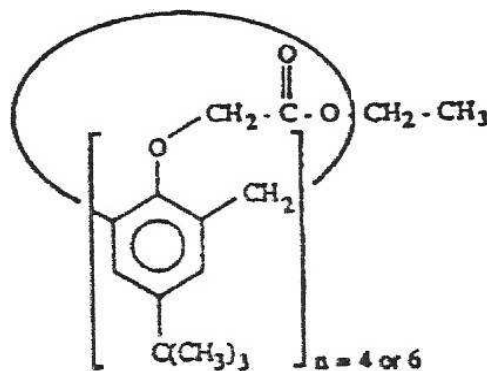
از دیگر کاربردهای کالیکسارنهای اصلاح شده به عنوان شتاب دهنده در سیانو

آکریلات سطوح چسبنده می باشد. این افزودنیها سطوح چسبنده را به تشکیل پیوند با

سطوحی از قبیل چرم، کاغذ و پارچه قادر می سازد. به عنوان مثال وقتی اتیل سیانو

اکریلیک با BF_3 ۱۰ ppm پایدار می شود به عنوان پایه در فرمولاسیون چسب استفاده

می شود. هریس^{۲۰} با کالیکس(۴) آرن شکل ۲۲ توانست زمان عمل برای کاغذ کپی را از ۶۰ ثانیه به کمتر از ۱ ثانیه تقلیل دهد. [۵۰]



(شکل ۲۲) کالیکس مورد استفاده هریس

استر و کتون کالیکسارنهای اصلاح شده با کاتیونهای فلزات به عنوان افزودنی در پوششهای الکترونیکی مثل اپوکسی و سیلیکونها کاربرد دارند. [۵۱]

اخیراً فیلمهای مقاوم در برابر گرما از متیل کالیکس(n) آرنهای اصلاح شده بدست آمده است که در تمام حلالها نامحلول هستند. متیل کالیکس آرنهای استیل شده حلالیت را در حلالهای آلی افزایش می دهد. [۵۲]

هریس [۵۳] خواص کاتالیستی پاراثری اتوکسی کالیکس ۴و۶ آرن را در فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی مونومرهای آکرلیک، با استفاده از نمکهای فلزی به عنوان آغازگر رادیکالی آزاد عمل می کند.

²⁰ - Harris

فصل دوم

تکمیل کلاس در کلاسها

۲- تشکیل کمپلکس در کالیکسارنها :

یکی از مهمترین خواص کالیکسارنها میزبان بودن آنها می باشد کالیکس(۴)آرنها مولکولهای میهمان را کاملاً محکم نگه می دارند. در حالت محلول و جامد تشکیل کمپلکس حتی قبل از اثبات ساختار آنها دیده میشود. 4^{t-Bu} با کلروفرم تولوئن بنزن، زایلن و آنیسول کمپلکس می دهد کالیکس(۸)آرن در دمای اتاق، در فشار اتمسفر و طی مدت چند دقیقه کلروفرم را به عنوان میهمان از دست می دهد مک کروی^{۲۱} کمپلکس استونیتریل و تتراکربنات 4^{t-Bu} را تهیه کرده که در آن مولکول استونیتریل داخل حلقه قرار گرفته به طوریکه متیل به سمت داخل حفره کالیکس آرن و نیترژن به سمت خارج قرار می گیرد و همچنین نشان داد که نمک پنتا آمونیم پراسولفوناتو 4^H یک کمپلکس endo-calix با متیل سولفات تولید میکند جدیداً برای شناسایی کمپلکسهای مولکول از تکنیک آنالیزی $NMR - C.P.A.S^{22} - C^{13}$ استفاده می شود که کوموتو^{۲۳} از این تکنیک برای مطالعه کمپلکس با 4^{t-Bu} استفاده کرده است پارما^{۲۴} و همکارانش نشان دادند که در زمینه تشکیل کمپلکسهای (۴)آرن چند عامل زیر موثر است :

الف. اندازه میهمان

ب. اندازه استخلاف موجود در مواضع پارا

ج. نوع کنفورماسیون کالیکس آرن

21 - Mckervery

22 - Cross- Polarization Angle Spinning

23 - Komoto

24 - Parma

اگر گروه کالیکس ترسیو بوتیل باشد تشکیل کمپلکسهای endo-calix به خوبی انجام میگیرد. زیرا این گروهها بین پروتئینهای گروه ترشیو بوتیل و حلقه آروماتیک مولکول مهمان بر هم کنش CH_3/π را میسر می کند و به اندازه کافی برای تشکیل کمپلکسهای بین مولکول انعطاف پذیر نیستند.

۲-۱- تاثیر کنفورماسیون روی خواص کمپلکس کنندگی و یون دوستی کالیکس(۴)آرن :

یکی از پارامترهای مهم برای کنترل خواص یون دوستی کالیکسارنها کنفورماسیون آنهاست از این رو در گزینش سدیم و پتاسیم کالیکس(۴)آرن استخلاف شده در بخش پائینی توسط گروههای استری یا آمین سدیم را انتخاب می کنند و کالیکسارنهای تتراستر با کنفورماسیون جزئی مخروطی و یا ۳ و ۱ متناوب با پتاسیم کمپلکس می دهد. [۵۵]

گروه بیرد^{۲۵} [۵۶] گزارش دادند که اگر کالیکس با کنفورماسیون ۳ و ۱ متناوب و با گروه استخلافی آمید و تترآمید کالیکس(۴) با کنفورماسیون ۳ و ۱ متناوب به ترتیب کمپلکسهایی با نسبت ۱:۱ و ۲:۱ فلز- لیگاند را تشکیل می دهند.

ایزومرهای کنفورماسیون کالیکس(۴)آرنها خواص کمپلکس کنندگی متفاوتی دارند. شینکای و همکارانش نشان دادند که کنفورماسیون مخروطی تتراستر پارا ترسیو بوتیل کالیکس(۴)آرن با یون سدیم کمپلکس می دهد در صورتیکه ایزومرهای دیگر یون پتاسیم را گزینش می کند گروه اونگاریو گزارش کردند که لیگاند تترآمید در

²⁵- Bayard

کنفورماسیون مخروطی با نسبت ۱ : ۱ با پتاسیم کمپلکس می دهد. در حالیکه در کنفورماسیون متناوب ۳ و ۱ یک لیگاند با دو پتاسیم تشکیل کمپلکس می دهد.

۲-۲- دخالت حلال در مکانیسم واکنشها :

حلالهایی که مولکول آنها می تواند در نقش لیگاند در واکنش جانشینی کمپلکس وارد شوند معمولا در مکانیسم واکنش دخالت می کنند.

حلالها را به دو دسته تقسیم می کنند :

الف. حلالهای قطبی و یونی کننده مانند آب، اتانول و متیل سولفوکسید:

DMSO

این حلالها که معمولا مولکول آنها دارای اوربیتال π^* خالی اند قدرت زیادی در برقراری پیوند داتیو با اتم فلز اوربیتالهای d پر شده آن دارند در این صورت به وسیله اتم اکسیژن به اتم مرکزی نزدیک می شوند و شرایط برای جابجا کردن لیگاند خارج شونده مساعد می سازند.

ب. حلالهای غیر قطبی مانند بنزن، تتراکلرید کربن و کلروفرم :

این نوع حلالها قدرت قطبی کنندگی و یونی کنندگی ندارد و نمی توانند مانند حلالهای نوع اول در نقش لیگاند بهتر در واکنش جانشین هسته دوستی با کمپلکس

شرکت کنند. [۵۷]

۲-۳- سینتیک و مکانیسم واکنشهای ترکیبهای کوئوردیناسیون :

شیمی ترکیبهای کوئوردیناسیون فرآیندها و واکنشهای گوناگون و پیچیده ای را شامل میشود که بررسی دقیق آنها به دانش عمیق از سینتیک و مکانیسم واکنشهای کمپلکسها نیاز دارد. منظور از مکانیسم واکنش در واقع بررسی چگونگی به وجود آمدن کمپلکس فعال شده یا حالت گذار آرایش فضایی آن و تشخیص مرحله هایی است که قبل و بعد از تشکیل آن انجام می شود و نیز تعیین انرژی حالت گذار انرژی فعالسازی و تعیین قانون سرعت واکنش تشکیل این حالت گذار است مدلی که معمولاً شیمیدانان برای پیش بینی و توجیه منطقی آن چه که در جریان واکنشها رخ می دهد به کار می برند، نظریه حالت گذار است. بر این اساس انجام واکنش به برخورد ذرات واکنش دهنده ای که به اندازه کافی انرژی دارند به یکدیگر و تشکیل کمپلکس فعال شده مربوط است در مسیر تبدیل مواد اولیه به مواد حاصل انرژی جنبشی از راه افزایش طول همه یا برخی از پیوندها تشکیل پیوندهای جزئی تغییر وضعیت مولکولها و غیره به انرژی پتانسیل تبدیل می شود فرآیند دقیق از روی واکنش ویژه ای که در یک مرحله ضروری می دهد ساخته می شود.

حالت گذار گونه ای است که دارای بالاترین مقدار انرژی پتانسیل در واکنش است و از این برخوردها ناشی می شود. بررسی واکنشهای تبادلی که در آنها لیگاند وارد شونده و لیگاند خارج شونده یکسانند، کاملاً اهمیت دارند زیرا مکانیسم وارد شدن لیگاند جدید باید دقیقاً وارونه مکانیسم جدا شدن لیگاند خارج شونده باشد.

در برخی از موردها به جای یک حالت گذار دو نقطه زین که چاه پتانسیلی را در نظر گرفته اند، مشاهده می شود که هر کدام نشانگر یک حالت گذار و چاه پتانسیل نشانگر تشکیل یک حالت حد واسطه است که عمق آن به دلیل پایداری کم حالت حد وسط ناچیز میباشد. و در لحظه بسیار کوتاهی وجود دارد پهنای این دره انرژی در نمودار به میزان تغییرات بی نظمی سیستم مربوط است هر چه شیب آن بیشتر و تنگتر باشد نشانه آن است که بر ΔS و فعالسازی کوچکتر و یا منفی تر است و حرکت آزاد ذره های مواد واکنش دهنده با محدودیت بیشتری روبرو است.

سرعت واکنش از روی انرژی لازم برای غلبه بر سد انرژی فعالسازی معین می شود یعنی هر چه ارتفاع این سد انرژی بیشتر باشد، تعداد کمتری از مولکولهای مواد واکنش دهنده در دمای معین می توانند از آن بگذرند در نتیجه سرعت واکنش کمتر خواهد بود.

[۵۷]

۲-۳-۱- عاملهای موثر بر سرعت واکنشها:

مهمترین عامل تعیین کننده سرعت تعداد برخوردهای موثر در واحد حجم و انرژی این برخوردها است از این رو عاملهایی چون غلظت ماده و دمای محیط باعث تغییر سرعت واکنشها می شود که رابطه دما با ثابت سرعت به صورت زیر است:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{kT}}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{1}{T} \left(\frac{Ea}{R} \right)$$

A ثابت است بنام ضریب فرکانس که تابعی از Δ فعالسازی واکنش و E_a انرژی

فعالسازی واکنش است از راه رسم نمودار تغییر Lnk نسبت به $\frac{1}{T}$ می توان مقدار A و

E_a را بدست آورد.

ثابت سرعت واکنش که به سرعت تشکیل و یا سرعت تبدیل کمپلکس فعال شده بستگی

دارد، تابعی از میزان بی نظمی کمپلکس فعال شده ΔS^\ddagger و انرژی فعالسازی E_a میباشد.

۲-۳-۲- روشهای اندازه گیری سرعت واکنش کمپلکسها :

الف. روش ایستا « استاتیک » :

برای واکنشهایی بکار می رود که زمان نیمه عمر آنها از یک دقیقه کمتر باشد در این

روش واکنش دهنده ها را در ظرفی مخلوط می کنند و بعد به روش اندازه گیری

تغییرات جذب نور، pH، آزاد شدن گاز، مبادله ایزوتروپی و غیره نسبت به زمان پیشرفت

و سرعت واکنش را اندازه گیری می کند.

ب. روش آمیختن سرعت یا جاری کردن :

این روش در مورد کمپلکسهایی بکار می رود که زمان نیمه عمر آنها بین یک دقیقه تا

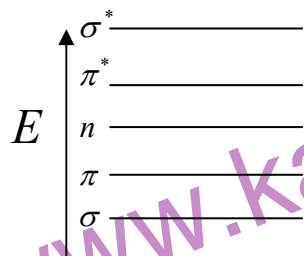
یک هزارم ثانیه باشد این روش تنها از نظر میزان سرعت با روش استاتیک متفاوت است.

ج. روش بازگشت به حالت تعادل :

این روش در مورد کمپلکسهایی که زمان نیمه عمر آنها از یک دهم ثانیه کمتر است بکار می رود که با افزایش ناگهانی دما یا فشار در زمانی بسیار کوتاه تغییر ناگهانی در حالت تعادل وارد کنند سپس سرعت بازگشت به حالت تعادل را به وسیله دستگاههای دقیق اندازه گیرند. [۵۷]

۲-۴- طیف سنجی فرابنفش و مرئی :

اندازه گیریهای جذب UV-Vis راه مناسبی را برای تجزیه تعداد بیشماری از گونه های آلی و معدنی فراهم می آورد تابش در این نواحی دارای انرژی کافی برای انتقالات الکترونی الکترونها و الانس در لایه ظرفیت است. تاباندن تابش به انرژی ناحیه فرابنفش و مرئی در اغلب اتمها و مولکولها سبب تحریک الکترون و انتقال آن از تراز پایه به تراز بالاتر می گرد الکترون تحریک شده پس از گذشت زمان 10^{-9} - 10^{-8} ثانیه طی پدیده نشر یا فرآیندهای آسایش انرژی اضافی خود را از دست داده و به تراز پایه بر می گردد. ترکیبات آلی با توجه به ساختار مولکولی و نوع پیوندهای خود توانایی انجام یک سری انتقالات خاصی را در سطوح اوربیتال مولکولی خواهند داشت.



در ملکولهایی که فاقد پیوندهای دوگانه اند ولی نمایش سطوح مختلف انتقالات الکترونی جفت الکترونیهای آزاد دارند مانند الکلها، آمینها، تیولها، سولفیدها، انتقال $n \rightarrow \sigma$ اهمیت داشته و جذب آنها در محدوده ۲۲۰-۱۷۵ نانومتر دیده می شود.

انتقالات $\pi \rightarrow \pi$ در مولکولهای غیراشباع مشاهده شده و جذب آنها از ۲۰۰ نانومتر بالاتر است.

انتقالات $n \rightarrow \pi$ در مولکولهای غیراشباع که دارای اتم اکسیژن و نیتروژن هستند که به علت انرژی کم روی می دهد.

در ترکیبات آروماتیک چند حلقه ای مانند بنزن، نفتالین و آنتراسن با افزایش مولکول انتقالات الکترونی جابجایی منظمی به سمت انرژی کمتر از خود نشان می دهند.

در طیف سنجی UV-Vis باید به نقش مهم حلال و میزان تاثیر آن در طیف جذبی نمونه نیز توجه نمود به طور کلی حلالهایی مناسبند که در ناحیه جذب نمونه جذبی نداشته باشند. جذب حلال را نقطه کور آن می نامند. حلال بکار رفته اگر قطبی باشد کمپلکسی از حلال و جسم حل شده به وجود می آورد که طیف حاصله حالت فرایند خود را از دست می دهد و اگر غیرقطبی باشد طیف بدست می آید که تقریباً شبیه طیف حالت گازی است. حلال می تواند نوارهای جذبی را جابجا کند.

۲-۴-۱- قانون بیرلامبرت :

جهت انجام کار کمی توسط دستگاه UV-Vis کنترل میزان شدت تابش منبع از اهمیت خاصی برخوردار است زیرا شدت تابش بیشتر، منجر به خطای کمتری خواهد شد و چون کار کمی در ماکسیمم جذب صورت می گیرد، می توان عرض شکاف ورودی را نیز افزایش داد که این امر باعث کاهش جداسازی پیلهای نزدیک به هم می گردد. روشهای متفاوتی برای انجام کار کلی وجود دارد که عبارتند از :

۱- استاندارد خارجی

۲- استاندارد داخلی

۳- نرمال کردن

۴- افزایش استاندارد

به کمک قانون بیر می توان ارتباط جذب را با غلظت طول سل و نوع ماده مشخص نمود در این رابطه :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A$$

I_0 = شدت نور تابیده شده

I = شدت نور خروجی

ϵ = ضریب جذب مولی

b = طول سل

C = غلظت ساده

$A =$ جذب میباشد.

هر ماده در طول موج خاصی ماکسیمم جذب نور را خواهد داشت (λ_{max}) و برای انجام کار کلی بر اساس قانون بیر، بایستی در این طول موج ماکسیمم، کار نمود زیرا تکفام ساز که وظیفه فرستادن طول موج خاص را به عهده دارد هیچگاه نمی تواند این کار را به صورت کاملا مطلق انجام دهد، بدین جهت همواره دارای خطایی هستیم خطا در ماکسیمم جذب کمتر خواهد بود قانون بیر بیان می کند که جذب کمی خاصیت جمع پذیر است و برای تمام مولکولهای جاذب موجود در مخلوط وجود دارد اگر نمونه مجهول دارای دوگونه جاذب با غلظت ها C_1 و C_2 باشد طبق قاعده جمع پذیری در قانون بیر، جذب حاصل از عبور امواج نورانی از چنین محیطی عبارت است از مجموع جذب هر یک از گونه ها به تنهایی است: [۵۸]

$$A = A_1 + A_2$$

۲-۴-۲- طیف جذبی و جهشهای الکترونی :

جهشهای الکترونی را به چهار نوع کلی به شرح زیر می توان تقسیم کرد :

الف (جهشهای الکترونی d-d :

این نوع جهشهای الکترونی ممکن است بین ترازهای الکترونی حاصل از شکافتگی اوربیتالهای همتراز d اتم فلز واسطه بر اثر میدان بلور، صورت گیرد که به جهش d-d موسوم است و موجب پیدایش طیفهای موسوم به طیفهای جذبی d-d یا طیفهای میدان لیگاند می شود. این جذب در ناحیه ای از تابشهای الکترومغناطیسی که از زیر قرمز

نزدیک تا فرابنفش را در بر می گیرد، ممکن است صورت پذیرد، بنابراین، این نوع جهش الکترونی و جذب مربوط به آن عاملی اصلی پیدایش رنگ ترکیبهای کمپلکسهای فلزهای واسطه است. در عمل این، ناحیه طول موجهایی از ۳۳۳۰ انگستروم (۳۰۰۰۰) تا ۱۰۰۰۰ انگستروم را در بر می گیرد: البته گاهی امکان دارد این نوع جهشها خارج از این محدوده نیز وجود داشته باشد. معمولا به فرکانسهای پایین تر دسترسی نیست و فرکانسهای قابل دسترسی بالاتر (معمولا تا 2000 \AA و 50000) به جذب انتقال بار یا جهشهای درون لیگاند منتهی می شوند. بر اساس نظریه میدان بلور، جهشهای الکترونی d-d درون اتم مرکزی انجام می گیرد و تعداد نوارهای جذبی و انرژی آنها تنها از روی تعداد الکترونها تراز d، قدرت و تقارن میدان بلور معین می شود.

ب) جهشهای الکترونی (انتقال بار از لیگاند به فلز)

این نوع جهشهای الکترونی به جهش الکترون از اوربیتالهای مولکولی ناپیوندی یا ضد پیوندی که عمدتا روی اتم مرکزی مستقر است به اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی که عمدتا روی لیگاند ها مستقرند، صورت می گیرند. در این مورد نیز، تمایل اتم مرکزی به کاهش دادن بار الکتربیکی منفی خود و انتقال آن، لیگاند ها، انرژی این گونه جهشها را رقم می زند. قابل توجه است که این نوع جهشهای الکترونی را بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی، یعنی با در نظر گرفتن امکان تشکیل پیوند π بین لیگاند و اتم مرکزی می توان به آسانی توجیه کرد زیرا بر اثر تشکیل پیوند π بین لیگاند و اتم مرکزی امکان این نوع جهش فراهم می آید.

اگرچه جذبه‌های مربوط به جهش‌های انتقال بار، معمولاً در ناحیه فرابنفش روی می‌دهند اما گاهی ادامه آنها در ناحیه تابش‌های مرئی به چشم می‌خورد.

(ج) جهش‌های الکترونی (انتقال بار از اتم مرکزی به لیگاند)

این نوع جهش‌های الکترونی به جهش الکترون از یا ضد پیوندی که عمدتاً روی اتم مرکزی مستقر است به اوربیتال‌های مولکولی ناپیوندی که عمدتاً روی لیگاندها مستقرند. در این مورد نیز تمایل اتم مرکزی به کاهش دادن بار الکتریکی منفی خود و انتقال آن به لیگاندها، انرژی این گونه جهشها را رقم می‌زند. قابل توجه است که این نوع جهش‌های الکترونی را بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی، یعنی با در نظر گرفتن امکان تشکیل پیوند π بین لیگاند و اتم مرکزی می‌توان به آسانی توجیه کرد زیرا بر اثر تشکیل پیوند π بین لیگاند و اتم مرکزی امکان این نوع جهش فراهم می‌آید. اگرچه جذبه‌های مربوط به جهش‌های انتقال بار، معمولاً در ناحیه فرابنفش روی می‌دهند، اما گاهی ادامه آنها در ناحیه تابش‌های مرئی به چشم می‌خورد.

(د) جهش‌های الکترونی (درون لیگاند)

این نوع جهش‌های الکترونی، به جهش الکترون از یک اوربیتال در یک لیگانه به اوربیتال دیگر در همان لیگاند، در برخی از لیگاندها همانند یون SCN^- صورت می‌گیرد و معمولاً با جذب انرژی از ناحیه فرابنفش همراه است. از این رو، کمتر تحت تاثیر کوئوردیناسیون شدن لیگاند قرار می‌گیرند. نوارهای جذبی این نوع جهش‌های الکترونی

تقریباً با همان شدت نوارهای انتقال بار و در مجاورت آنها قرار دارند. پژوهش در این زمینه هنوز نو پا و توسعه نیافته است.

۲-۴-۳- طیف جذبی انتقال بار :

با توجه به نظریه های میدان لیگاند و اوربیتال مولکولی ممکن است در یک کمپلکس جهشهای الکترونی از اوربیتالی که عمدتاً روی اتم مرکزی (و یا عمدتاً روی اتم لیگاند) تمرکز دارد، به اوربیتالی که عمدتاً روی لیگاند (و یا روی اتم مرکزی) تمرکز دارد، جهش یابد. یک چنین رویدادی را جهش انتقال بار و نمودار جذب مربوط به آن را طیف یا نوار انتقال بار می نامند، بدیهی است که چنین جذبی کاملاً مجاز است. از اینرو، شدت آن نسبت به جذب مربوط به جهش $d-d$ بسیار زیادتر است و برخلاف آن که در ناحیه مرئی (گاهی زیر قرمز نزدیک) صورت می گیرد. عموماً در ناحیه فرابنفش نزدیک (A ۴۰۰۰-۱۸۰۰) انجام می پذیرد. البته گاهی دنباله آن به ناحیه بنفش و آبی ناحیه مرئی نیز کشیده می شود و موجب پوشاندن جذب ضعیفتر $d-d$ در این ناحیه خواهد شد. به طور کلی، طیف انتقال بار کمپلکسهای واسطه را به سه دسته تقسیم می کنند :

الف) انتقال بار مربوط به جهش الکترون از اوربیتال مولکولی پیوند سیگما به اوربیتالهای خالی t_{2g} پیوندی یا e_g (ضد پیوندی). چون اوربیتالهای پیوندی عملاً بر روی لیگاند ها و اوربیتالهای t_{2g} یا e_g عمدتاً روی اتم مرکزی تمرکز دارند. از این رو، این نوع جذب به انتقال بار از لیگاند به اتم مرکزی ($M \leftarrow L$) نامیده می شود.

ب) انتقال بار مربوط به جهش الکترون از اوربیتالهای P یا π پر شده لیگانه به اوربیتالهای ضد پیوندی اتم مرکزی t_{1g}, e_g, a_g . از این رو، مانند حالت اول، باز هم انتقال با از لیگانه به اتم مرکزی ($M \leftarrow L$) نامیده می شود و عمدتاً مورد کمپلکسهایی مشاهده می شود که در آنها لیگاند های هالید ($\bar{I}, \bar{Br}, \bar{d}, \bar{F}$) مثلاً در $[IrBr_6]^{2-}$, $[Rud_7]$ شرکت دارند که هر یک از آنها دو نوار جذبی قوی دارند. این دو نوع جذب مربوط به انتقال بار را بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی و تشکیل پیوند π بین اتم مرکزی و لیگاند می توان توجیه کرد.

ج) انتقال بار مربوط به الکترون از اوربیتالهای مولکولی π ناپیوندی اتم مرکزی به اوربیتالهای مولکولی خالی π یا π^* و یا اوربیتالها یا اتمی خالی d که عمدتاً بر روی لیگاند ها تمرکز دارند. از این رو، به انتقال بار از اتم مرکزی به لیگانه ($M \leftarrow L$) موسوم است و در کمپلکسهایی مشاهده می شود که در آنها لیگانه های π - اسید (گیرنده جفت الکترون) مانند $Co, CN^-, N\bar{O}_2$ ، آرسین، فسفین و غیره شرکت داشته باشند. این نوع جذب مربوط به انتقال با از اتم مرکزی به لیگاند را بر اساس امکان تشکیل پیوند π برگشتی می توان توجیه کرد. [۵۷]

www.kandoo.cn.com

فصل سوم

بخش تجربی

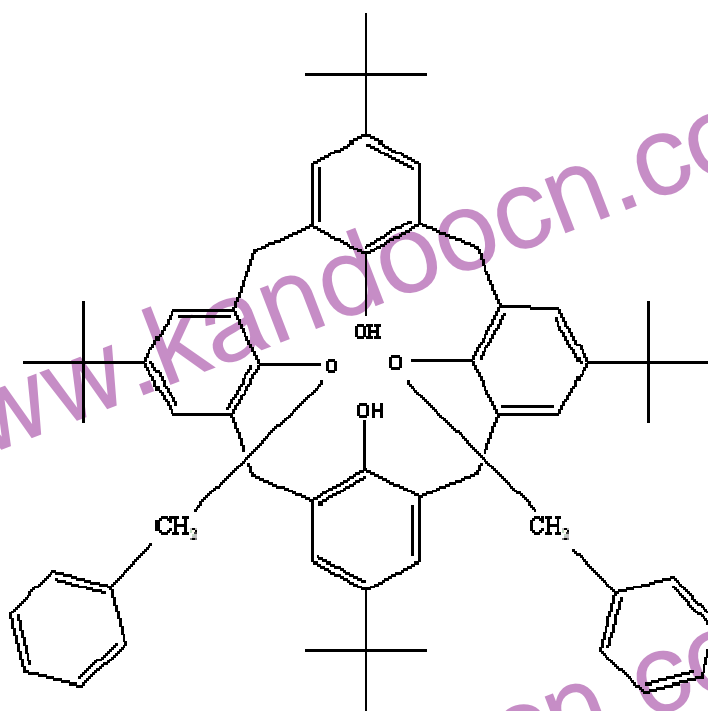
www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

۳- روش تحقیق:

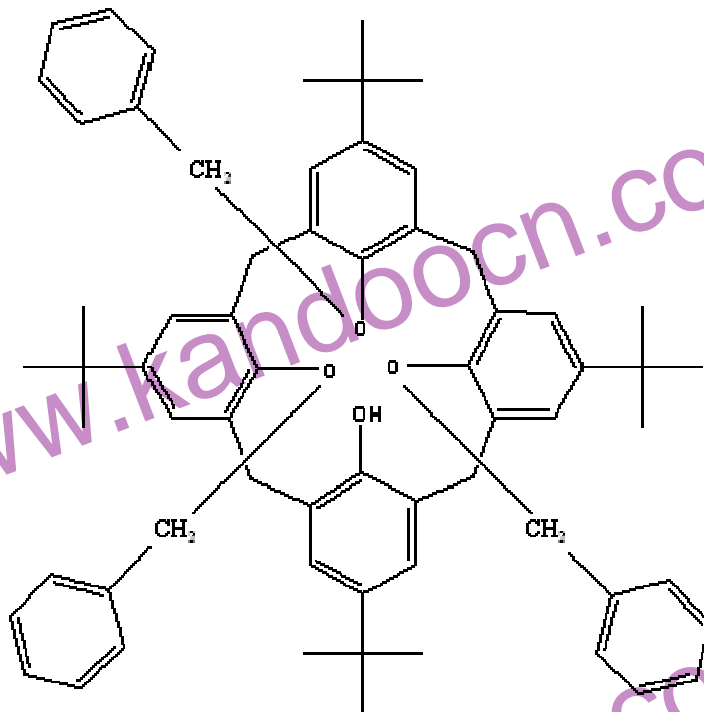
۳-۱- مواد شیمیایی:

کلروفرم به عنوان حلال و ید مولکولی از محصولات مرک آلمان می باشد و لیگاندهای استفاده شده شامل مشتقات دی و تری بنزیل کالیکس(۴)آرن می باشد که توسط دانشجوی، جناب آقای دکتر تقوایی سنتز شده است و طیفهای H-NMR و C-NMR و IR آنها در پیوست آمده است.



۲۶، ۲۸- بیس بنزیلوکسی- ۲۵، ۲۷- دی هیدروکسی- ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تترا ترسیو بوتیل

کالیکس(۴)آرن



۲۶، ۲۷، ۲۸- تری بنزیلوکسی- ۲۵- هیدروکسی- ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تترا ترسیو بوتیل

کالیکس(۴)آرن

۲-۳- وسایل و تجهیزات مورد استفاده:

دستگاه UV-Vis، Camspec مدل:

M350 Double Beam UV-Vis Spectrometer

که مجهز به کامپیوتر پنتیوم دو و حمام MLW UH با قابلیت کنترل دمایی، با دقت ± 0.1 که در طول انجام آزمایشات در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شده، می باشد.

۳-۳- روش تهیه محلولها:

ابتدا ید و لیگاند با ترازوی با دقت 10^{-5} توزین شده و سپس محلول ید با غلظت 10^{-3} در حلال کلروفرم ساخته شد و لیگاندها نیز در حلال کلروفرم با غلظت 10^{-4} در 10^* تهیه شد.

۳-۴- روش کار:

ابتدا دستگاه را با حلال کلروفرم base line کرده و همه جذبها را صفر مینماییم سپس از محلول لیگاند با غلظت 10^{-4} داخل سل ۱ میلی لیتری ریخته و در دمای مشخص ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه طیف گرفته می شود. سپس ۲ میلی لیتر از لیگاند را برداشته و روی آن ۲ میلی لیتر از محلول ید می ریزیم و در زمان صفر طیف محلول گرفته می شود و بعد از آن هر ۱۵ دقیقه از محلول تا مدت ۲ ساعت جذب گرفته می شود. در فاصله زمانی ۱۵ دقیقه محلول به ظرفی که در حمام (متصل به دستگاه) قرار دارد و مجهز به مگنت و همزن مکانیکی می باشد انتقال می یابد تا در این فاصله زمانی، در دمای ثابت ۲۵، ۳۵ یا ۴۵ درجه سانتیگراد محلول خوب هم زده شود.

| های خام جذب مشتق بنزیل | t (sec) | ۲۴۱ (nm) | ۲۷۹ (nm) | داده زمان - برای دی |
|---------------------------------|---------|----------|----------|------------------------------|
| | ۰ | ۰/۶۳۱۰ | ۰/۸۰۷۶ | |
| | ۹۰۰ | ۰/۶۶۳۰ | ۰/۸۰۸۰ | |
| | ۱۸۰۰ | ۰/۶۸۴۸ | ۰/۸۱۱۰ | |
| T= | ۲۷۰۰ | ۰/۶۹۸۵ | ۰/۸۱۷۶ | ۲۵ °C |
| | ۳۶۰۰ | ۰/۷۱۴۸ | ۰/۸۵۶۲ | |

| | | |
|---------|----------|----------|
| ۴۵۰۰ | ۰/۷۰۹۹ | ۰/۸۳۶۵ |
| ۵۴۰۰ | ۰/۷۲۰۱ | ۰/۸۴۵۴ |
| ۶۳۰۰ | ۰/۷۲۶۳ | ۰/۸۵۵۴ |
| ۷۲۰۰ | ۰/۷۴۲۰ | ۰/۸۶۹۳ |
| t (sec) | ۲۴۱ (nm) | ۲۷۹ (nm) |

داده های خام زمان - جذب برای مشتق دی بنزیل

$$T = 35^{\circ}\text{C}$$

| | | |
|-----------------|--------------------|---------------------|
| ۰ | ۰/۵۵۸۸ | ۰/۸۱۶۲ |
| ۹۰۰ | ۰/۵۹۱۱ | ۰/۸۱۸۰ |
| ۱۸۰۰ | ۰/۶۰۴۰ | ۰/۸۲۰۴ |
| ۲۷۰۰ | ۰/۶۱۰۴ | ۰/۸۲۶۴ |
| $t(\text{sec})$ | $24/62(\text{mm})$ | $2.7/83(\text{mm})$ |
| ۴۵۰۰ | ۰/۶۲۵۶ | ۰/۸۴۶۸ |
| ۵۴۰۰ | ۰/۶۴۲۹ | ۰/۸۶۱۶ |
| ۶۳۰۰ | ۰/۵۹۴۵ | ۰/۹۱۸۱ |
| ۷۲۰۰ | ۰/۶۱۳۰ | ۰/۹۰۰۰ |

داده های خام زمان - جذب برای مشتق دی بنزیل

$$T = 45^{\circ}\text{C}$$

| | | |
|-----------|----------|----------|
| ۰ | ۰/۵۲۴۸ | ۰/۸۳۹۸ |
| ۹۰۰ | ۰/۵۴۴۷ | ۰/۸۷۵۵ |
| ۱۸۰۰ | ۰/۵۷۲۳ | ۰/۸۹۸۰ |
| ۲۷۰۰ | ۰/۵۸۸۴ | ۰/۹۱۸۸ |
| ۳۶۰۰ | ۰/۶۱۱۳ | ۰/۹۴۲۲ |
| t (sec) | ۲۴۱ (nm) | ۲۸۲ (nm) |
| ۴۵۰۰ | ۰/۶۲۷۶ | ۰/۹۶۳۷ |
| ۵۴۰۰ | ۰/۶۴۴۵ | ۰/۹۹۸۱ |
| ۶۳۰۰ | ۰/۶۳۴۵ | ۱/۰۱۶۱ |
| ۷۲۰۰ | ۰/۶۵۷۳ | ۱/۰۳۹۵ |

داده های خام زمان - جذب برای مشتق تری بنزین

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

| | | |
|----------|-------------|-------------|
| ۰ | ۰/۶۳۵۶ | ۰/۴۸۵۸ |
| ۹۰۰ | ۰/۶۵۲۱ | ۰/۵۰۰۲ |
| ۱۸۰۰ | ۰/۶۵۴۳ | ۰/۵۰۱۲ |
| ۲۷۰۰ | ۰/۶۶۶۰ | ۰/۵۰۷۰ |
| $t(sec)$ | $24/68(mm)$ | $24/51(mm)$ |
| ۴۵۰۰ | ۰/۶۹۰۶ | ۰/۵۱۹۴ |
| ۵۴۰۰ | ۰/۶۸۹۸ | ۰/۵۲۷۵ |
| ۶۳۰۰ | ۰/۷۱۰۰ | ۰/۵۳۷۰ |
| ۷۲۰۰ | ۰/۷۰۸۹ | ۰/۵۴۰۰ |

داده های خام زمان - جذب برای مشتق تری بنزین

$$T = 35^{\circ}C$$

| | | |
|------|--------|--------|
| ۰ | ۰/۵۸۸۴ | ۰/۶۳۸۴ |
| ۹۰۰ | ۰/۶۱۹۷ | ۰/۶۴۸۳ |
| ۱۸۰۰ | ۰/۶۲۴۹ | ۰/۶۵۸۵ |
| ۲۷۰۰ | ۰/۶۲۴۲ | ۰/۶۶۶۱ |
| ۳۶۰۰ | ۰/۶۵۱۷ | ۰/۶۷۵۷ |
| ۴۵۰۰ | ۰/۶۴۵۰ | ۰/۶۸۸۸ |
| ۵۴۰۰ | ۰/۶۶۷۹ | ۰/۷۰۳۱ |
| ۶۳۰۰ | ۰/۶۷۱۳ | ۰/۷۱۸۲ |
| ۷۲۰۰ | ۰/۶۸۳۶ | ۰/۷۲۶۵ |

داده های خام زمان - جذب برای مشتق دی بنزیل

$$T = 45^{\circ}\text{C}$$

| t (sec) | ۲۴۱ (nm) | ۲۸۲ (nm) |
|---------|----------|----------|
| . | ۰/۹۴۸ | ۰/۷۴۸ |
| ۹۰۰ | ۰/۹۵۵ | ۰/۷۶۳ |
| ۱۸۰۰ | ۰/۹۹۰ | ۰/۷۸۰ |
| ۲۷۰۰ | ۱/۰۷۲ | ۰/۷۸۸ |
| ۳۶۰۰ | ۱/۰۸۳ | ۰/۸۰۲ |
| ۴۵۰۰ | ۱/۱۰۹ | ۰/۸۲۰ |
| ۵۴۰۰ | ۱/۱۰۰ | ۰/۸۲۷ |
| ۶۳۰۰ | ۱/۱۲۱ | ۰/۸۳۳ |
| ۷۲۰۰ | ۱/۱۳۴ | ۰/۸۵۵ |

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

فصل چهارم

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

بحث و نتیجه گیری

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

۴- بحث و نتیجه گیری:

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

در این کار تشکیل کمپلکس انتقال بار مولکول ید با لیگاند مشتقات کالیکس(۴)آرن

مورد بررسی قرار گرفته است. به طور کلی تشکیل کمپلکس به صورت زیر می باشد.



این کمپلکس که با مولکول خنثی تشکیل می شود از طریق انتقال بار صورت می

گیرد (T.C.T). ید را نسبت به لیگاند ۱۰ برابر گرفتیم، بنابراین واکنش از نوع شبه

مرتبه اول می باشد. بدین صورت از داده های زمان-جذب و نمودارهای آرنیوس^{۲۶} و

تئوری حالت گذار آیرینگ^{۲۷} پارامترهای ترمودینامیکی (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger و E_a) و پارامتر

سینتیکی ثابت سرعت (k_T) حاصل می شود.

جذبها برای مشتق دی بنزیل کالیکس(۴)آرن در ۲۴۱ و نانومتر ۲۷۹ و برای مشتق

تری بنزیل کالیکس(۴)آرن در ۲۴۱ و ۲۸۲ نانومتر مقدار ماکسیمم را نشان می دهد، که

محاسبات در λ_{max} صورت گرفته است.

داده ها نشان می دهد ثابتهای سرعت شبه مرتبه اول با افزایش دما افزایش می یابد و

مقادیر منفی ΔS^\ddagger محاسبه شده نشان از یونیزاسیون مولکولهای خنثی ید برای تشکیل

کمپلکس انتقال بار دارد.



²⁶ - Arrhenius

²⁷ - Eyring

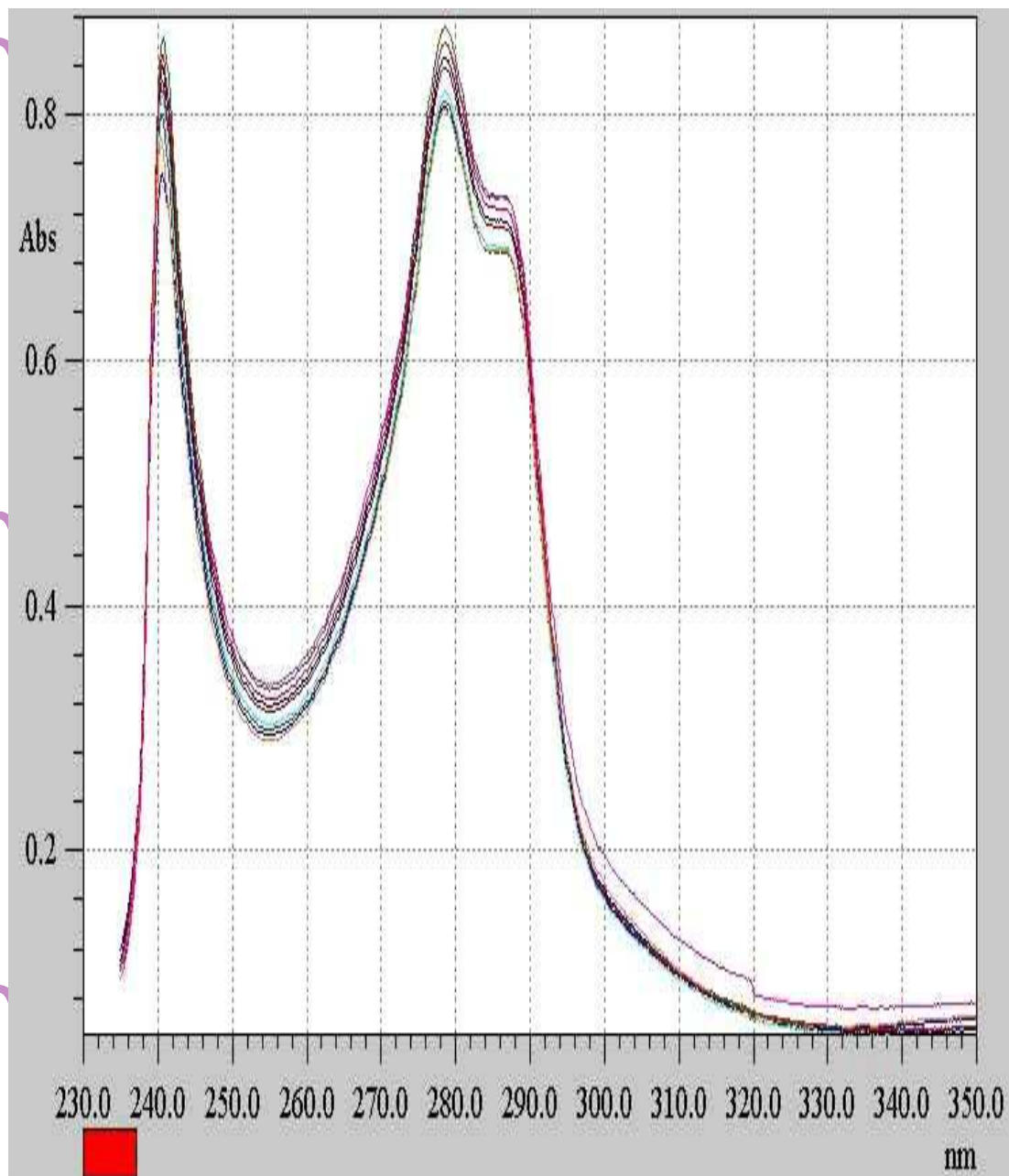
در این واکنش I^+ نقش گیرنده الکترون را دارد و جذب حفره درون کالیکس که در آن تجمع بار می باشد، می شود. کاتیون وارد حفره کالیکسارن شده و الکترونهای حلقه های بنزینی را دریافت می کند. به طور مجموع یک درشت مولکول کاتیونی داریم و آنیون ما یون I^- می باشد.

همچنین روند افزایش E_a به ترتیب برای پارا ترسیو کالیکس (۴) آر، مشتق دی بنزیل و تری بنزیل آن نشان از کاهش برای تشکیل C.T.C می باشد. زیرا تشکیل این کمپلکس با مولکول ید در بخش middle rim با حلقه های بنزینی کالیکس صورت می گیرد. وقتی گروههای آلکیلی پائین حلقه گنجانده می شود، E_a شدیداً افزایش می یابد و با مقایسه مشتق دی بنزیل و تری بنزیل مشاهده می شود. هر چه تعداد شاخه ها افزایش می یابد به دلیل ایجاد ممانعت فضائی بیشتر برای نزدیک شدن ید، E_a افزایش یافته و تشکیل کمپلکس مشکل تر می گردد. این مطلب نشان از این دارد که ورود یون I^+ از طریق lower rim صورت میگیرد.

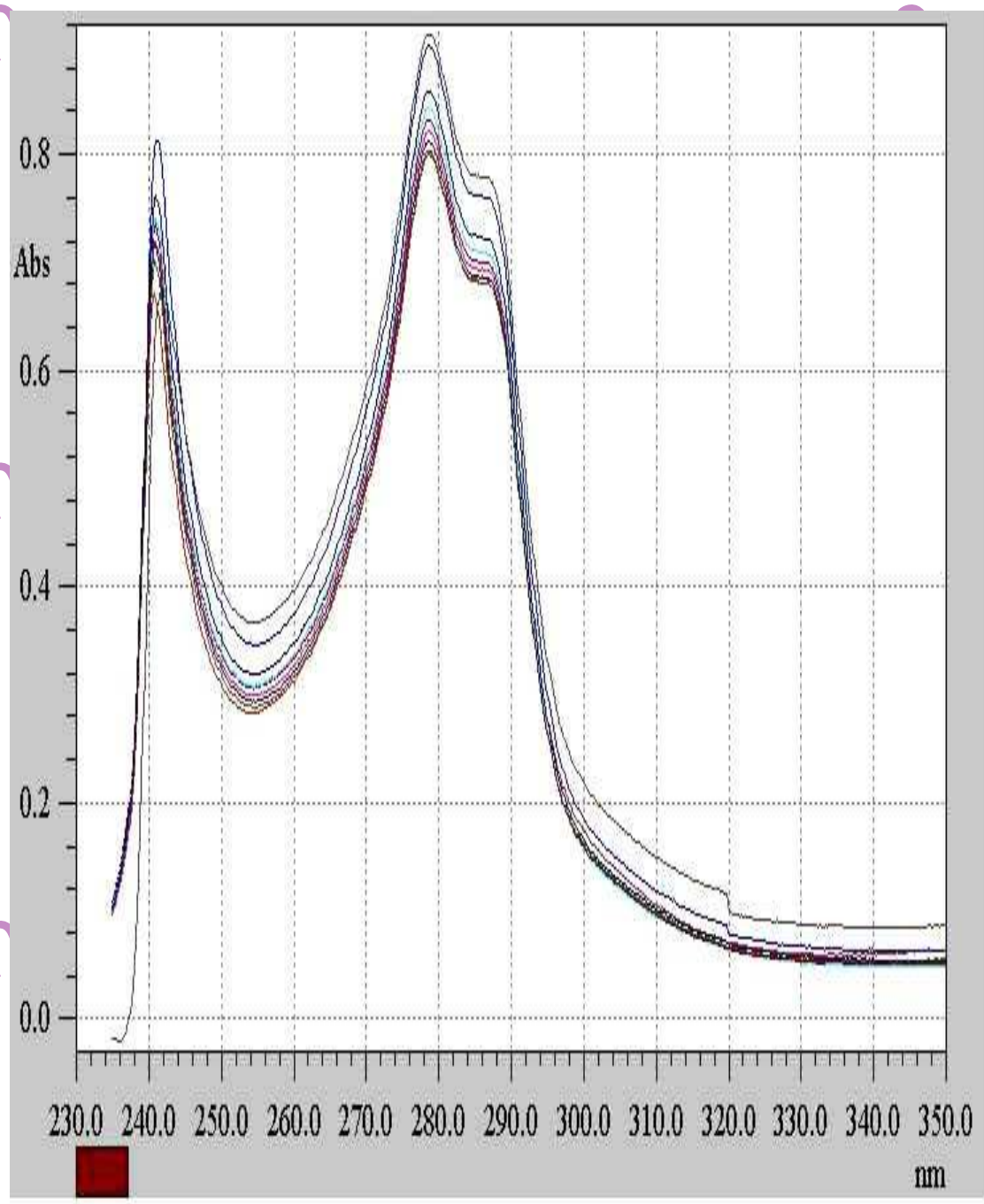
محاسبات ثابتهای سرعت در دماهای متفاوت و پارامترهای فعالسازی برای کمپلکسهای کالیکس(۴)آرن و مشتقات دی و تری بنزیل

| لیگاند بزرگ حلقه | T (°C) | k (s ⁻¹) | E _a (kJmol ⁻¹) | ΔH [#] (kJmol ⁻¹) | ΔS [#] (kJmol ⁻¹ K ⁻¹) |
|------------------------|-----------|-------------------------|--|---|---|
| ۱ | ۲۵ | ۲/۸*۱۰ ^{-۵} | ۱۶ | ۱۴ | -۲۸۲ |
| | ۳۰ | ۳/۱۴*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۳۵ | ۳/۶۲*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۴۰ | ۳/۸۱*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۴۵ | ۴/۰۶*۱۰ ^{-۵} | | | |
| ۲ | ۲۵ | ۱/۰۷*۱۰ ^{-۵} | ۲۱/۲۷ | ۱۸/۸ | -۲۷۷ |
| | ۳۰ | ۱/۲۱*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۳۵ | ۱/۴۹*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۴۰ | ۱/۵۴*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۴۵ | ۱/۷*۱۰ ^{-۵} | | | |
| ۳ | ۲۵ | ۱/۴*۱۰ ^{-۵} | ۲۷/۶۸ | ۲۵/۲۱ | -۲۵۳/۵۳ |
| | ۳۰ | ۱/۶۷*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۳۵ | ۱/۸*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۴۰ | ۲/۲*۱۰ ^{-۵} | | | |
| | ۴۵ | ۲/۶*۱۰ ^{-۵} | | | |

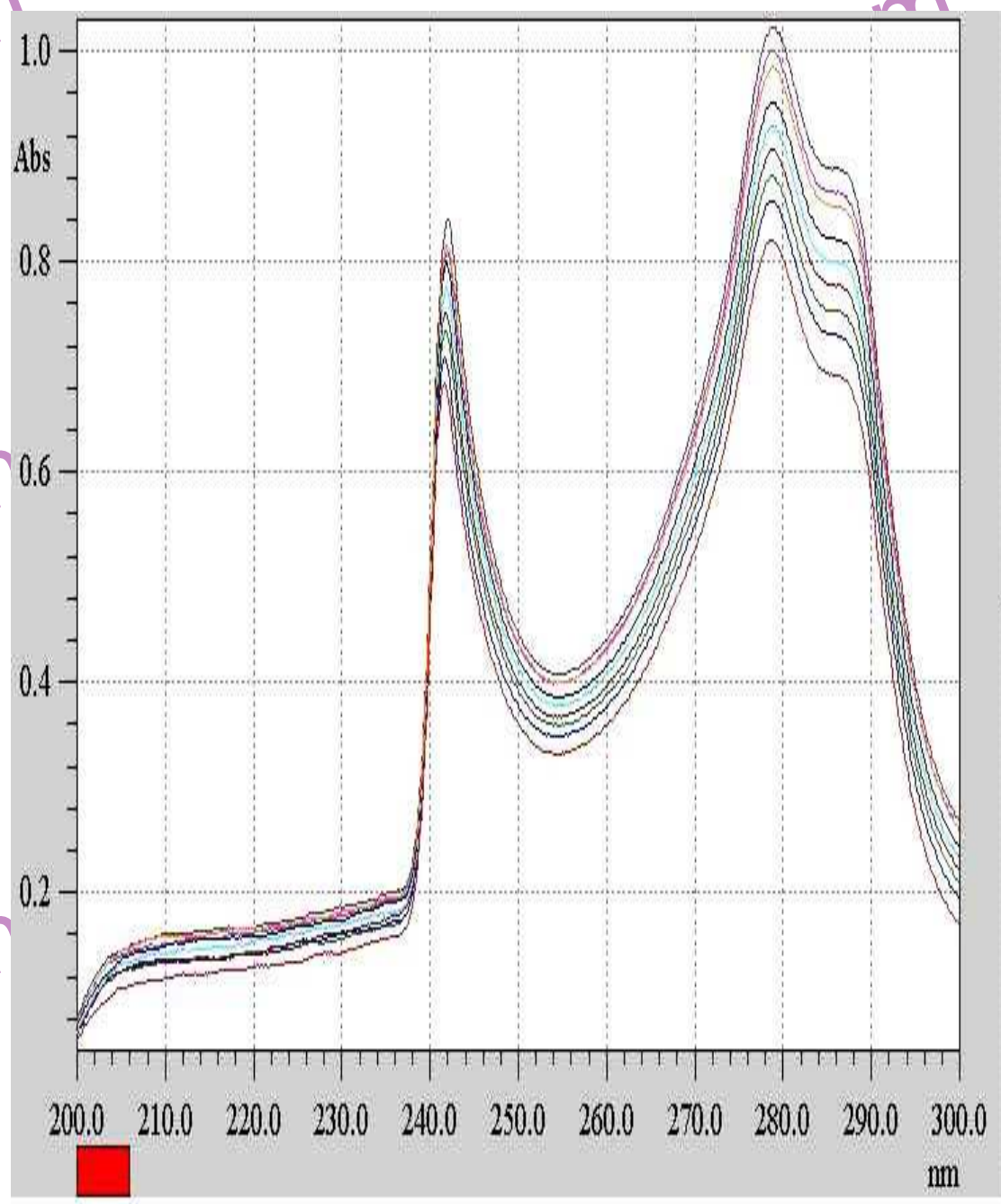
طیف جذب - طول موج برای مشتق دی بنزیل کالیکس(۴) آرن با ید در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد



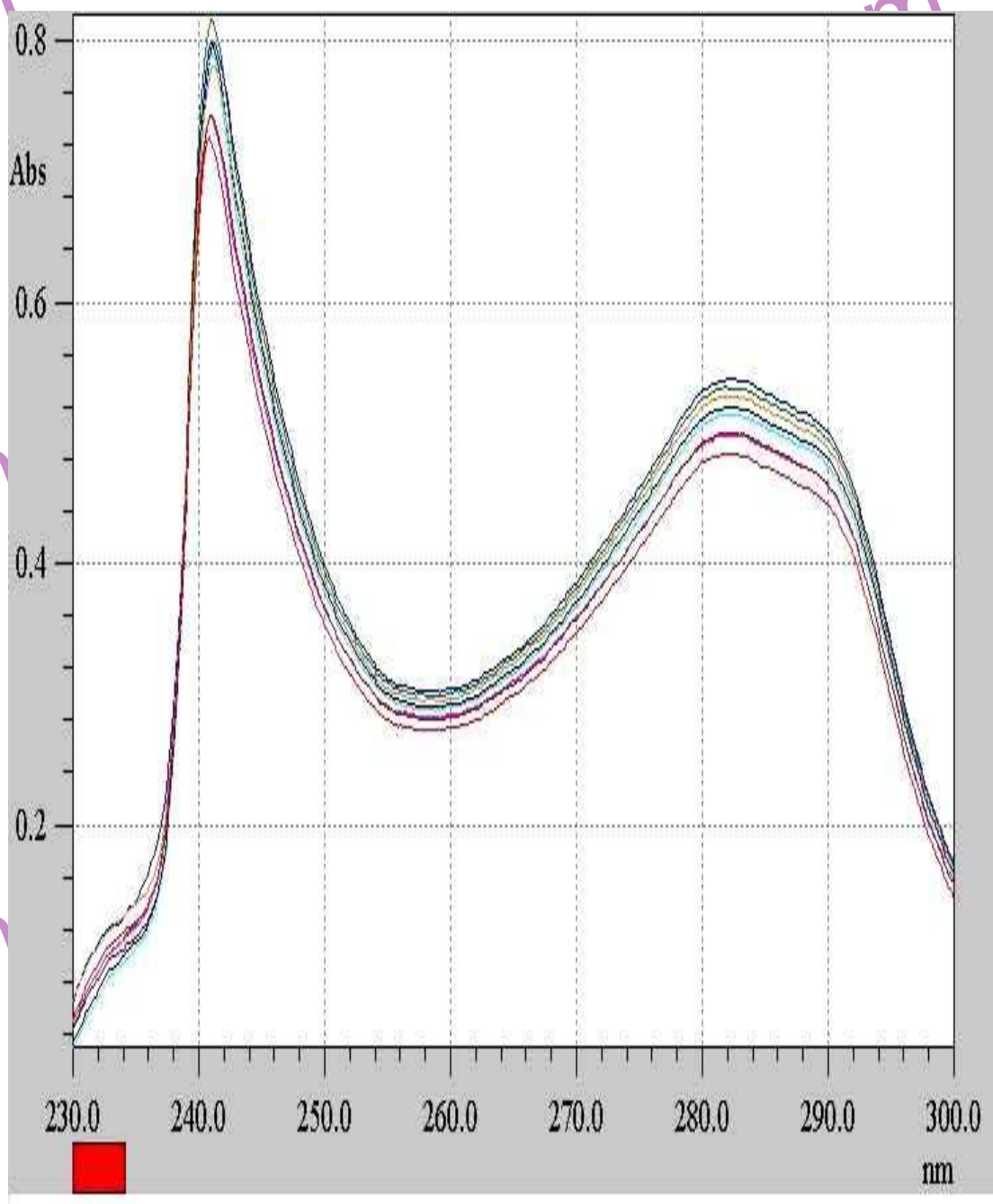
طیف جذب - طول موج برای مشتق دی بنزیل کالیکس(۴) آرن با ید در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد



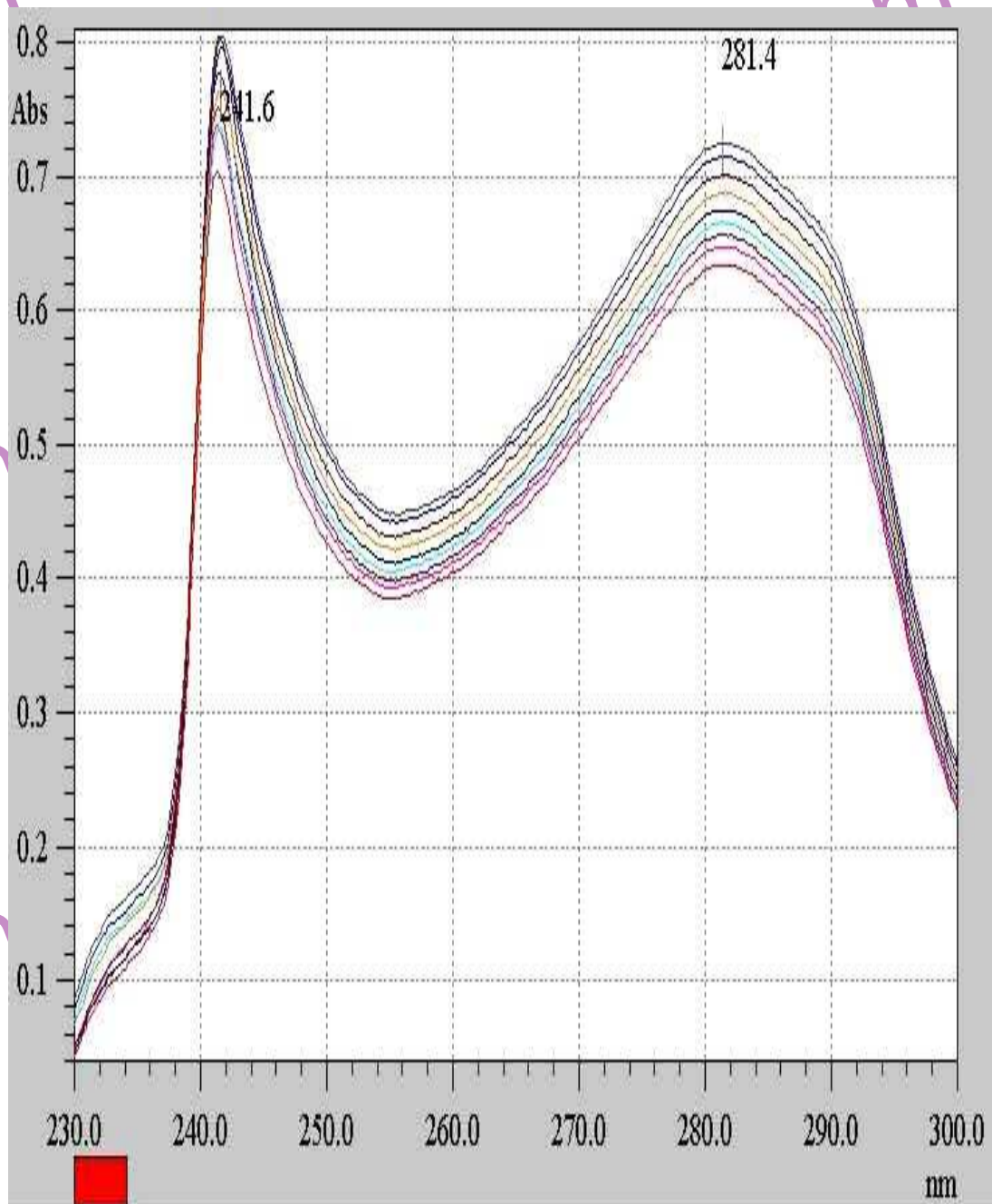
طیف جذب - طول موج برای مشتق دی بنزیل کالیکس (۴) آرن با ید در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد



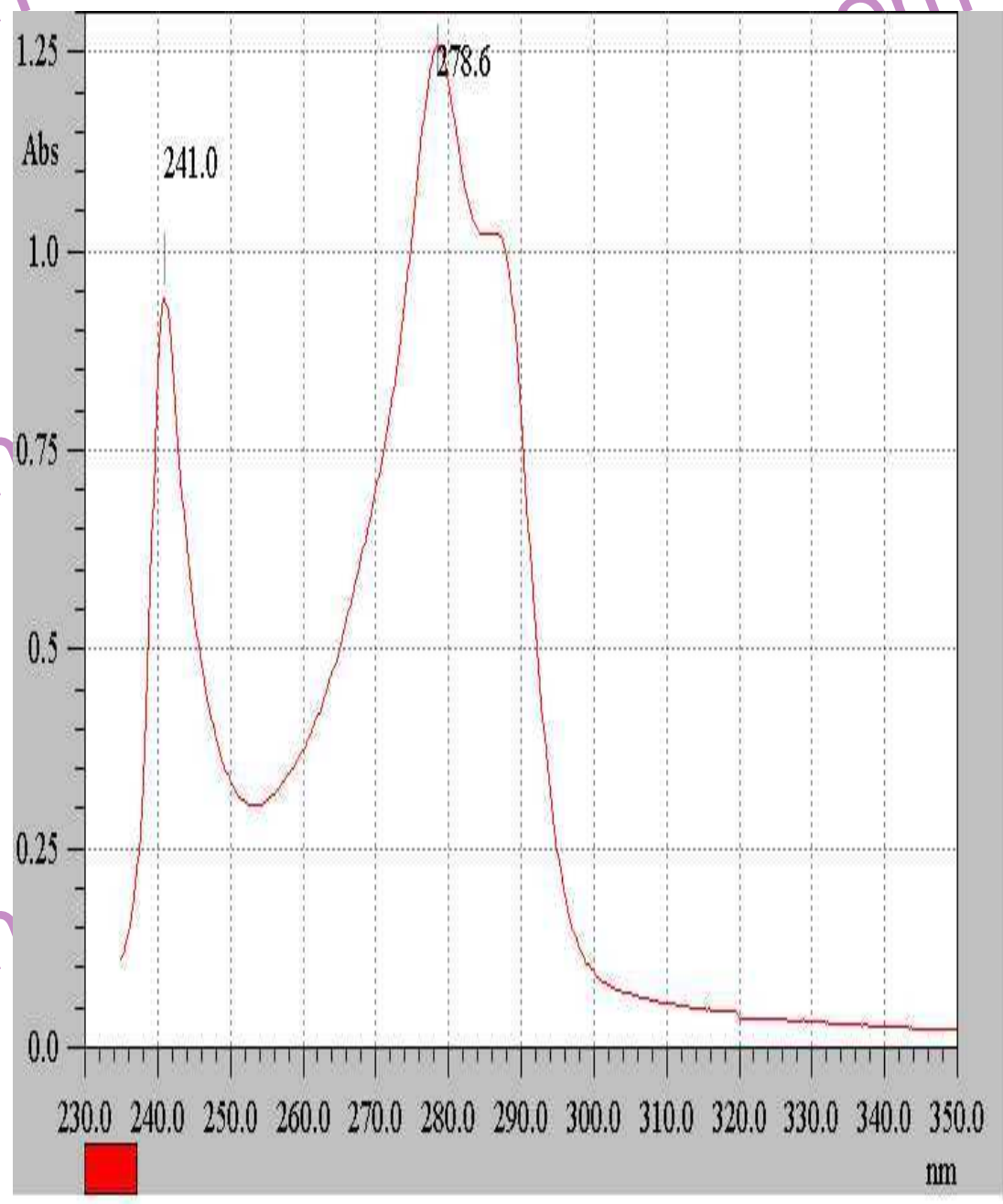
طیف جذب - طول موج برای مشتق تری بنزیل کالیکس (۴) آرن با ید در دمای ۲۵
درجه سانتیگراد



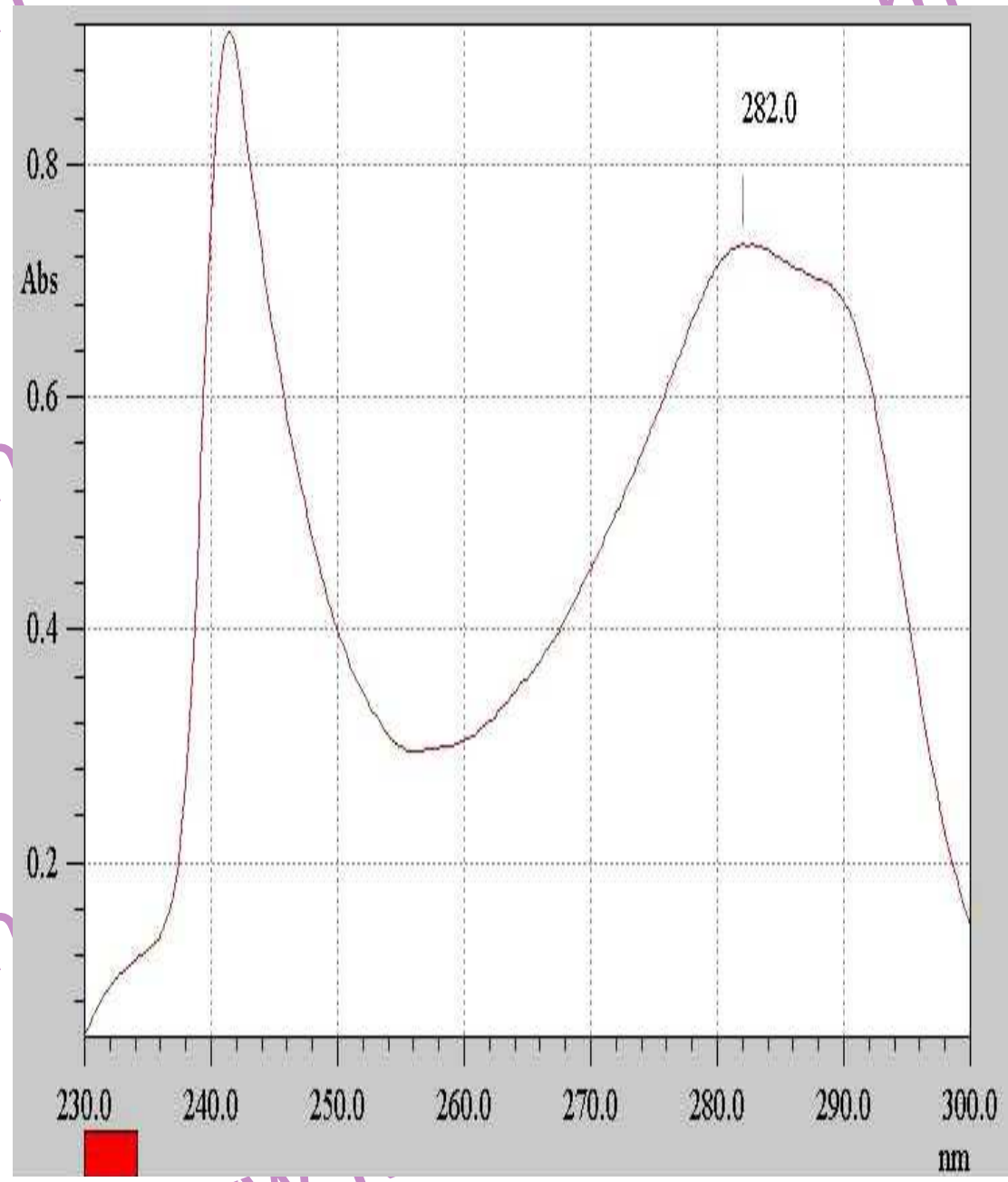
طیف جذب - طول موج برای مشتق تری بنزیل کالیکس(۴) آرن با ید در دمای ۳۵
درجه سانتیگراد



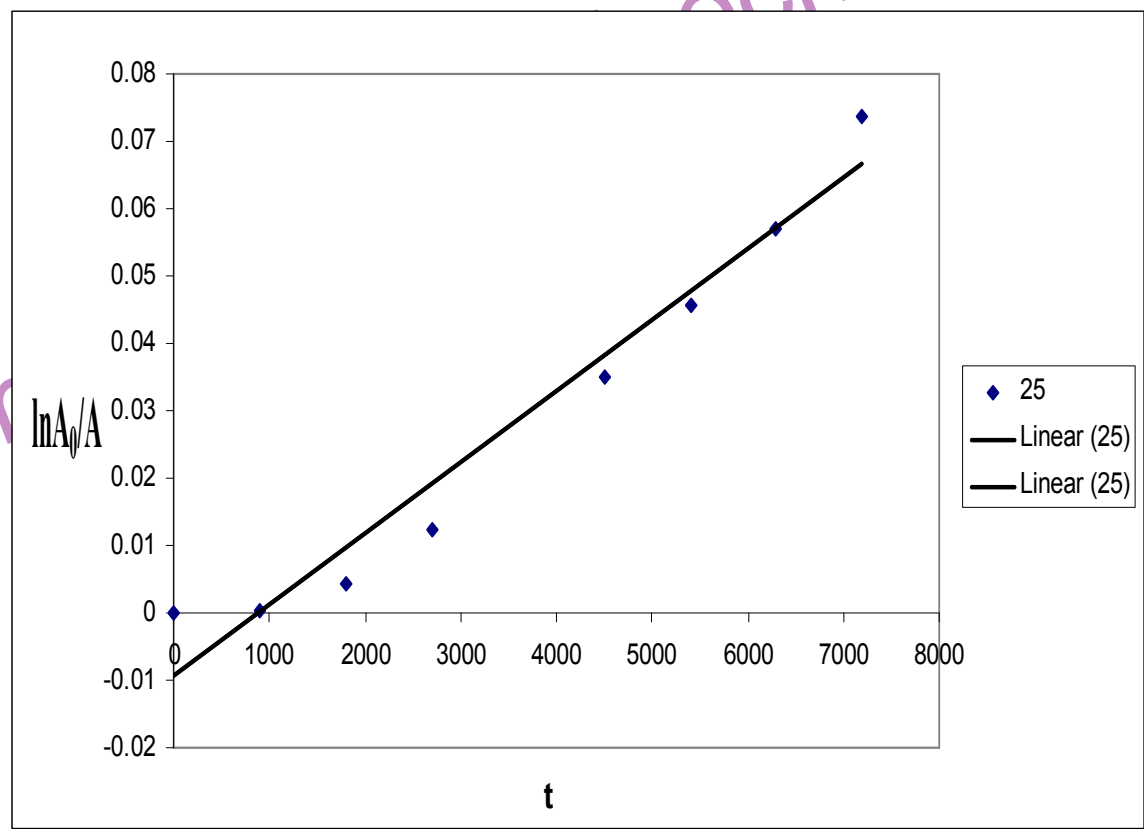
طیف جذب - طول موج برای مشتق دی بنزیل کالیکس(۴)آرن



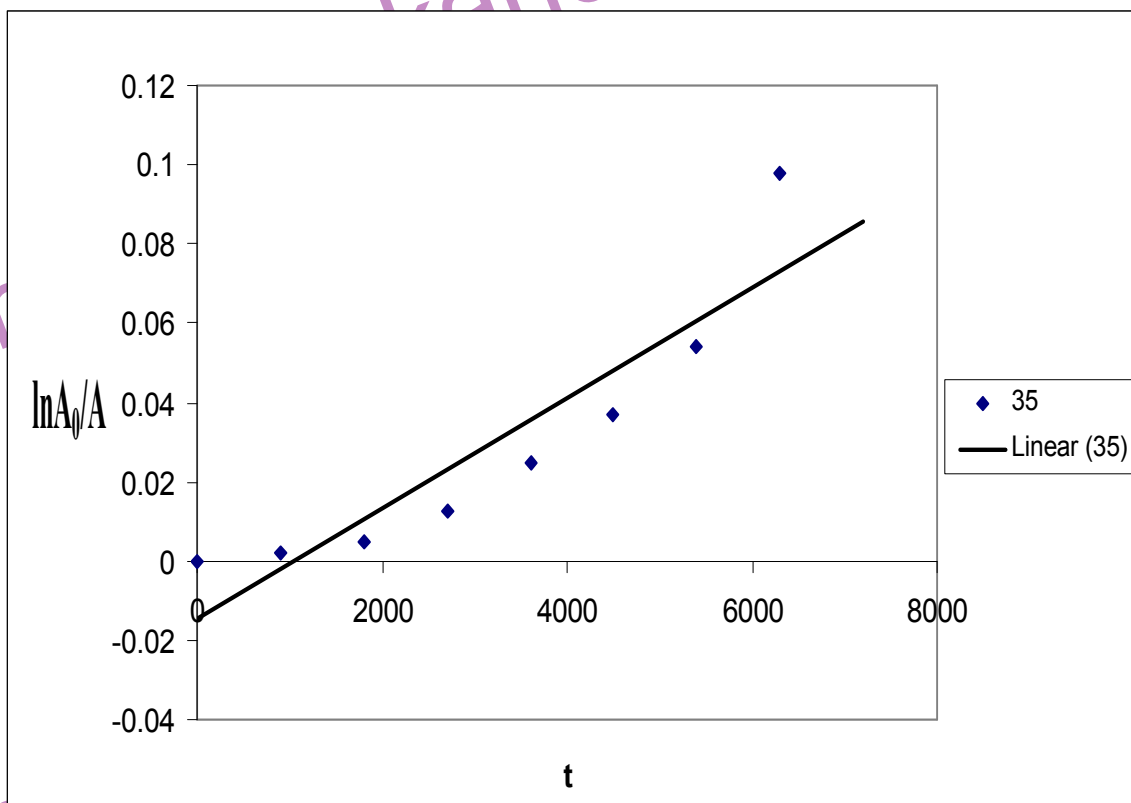
طیف جذب - طول موج برای مشتق تری بنزیل کالیکس (۴) آرن



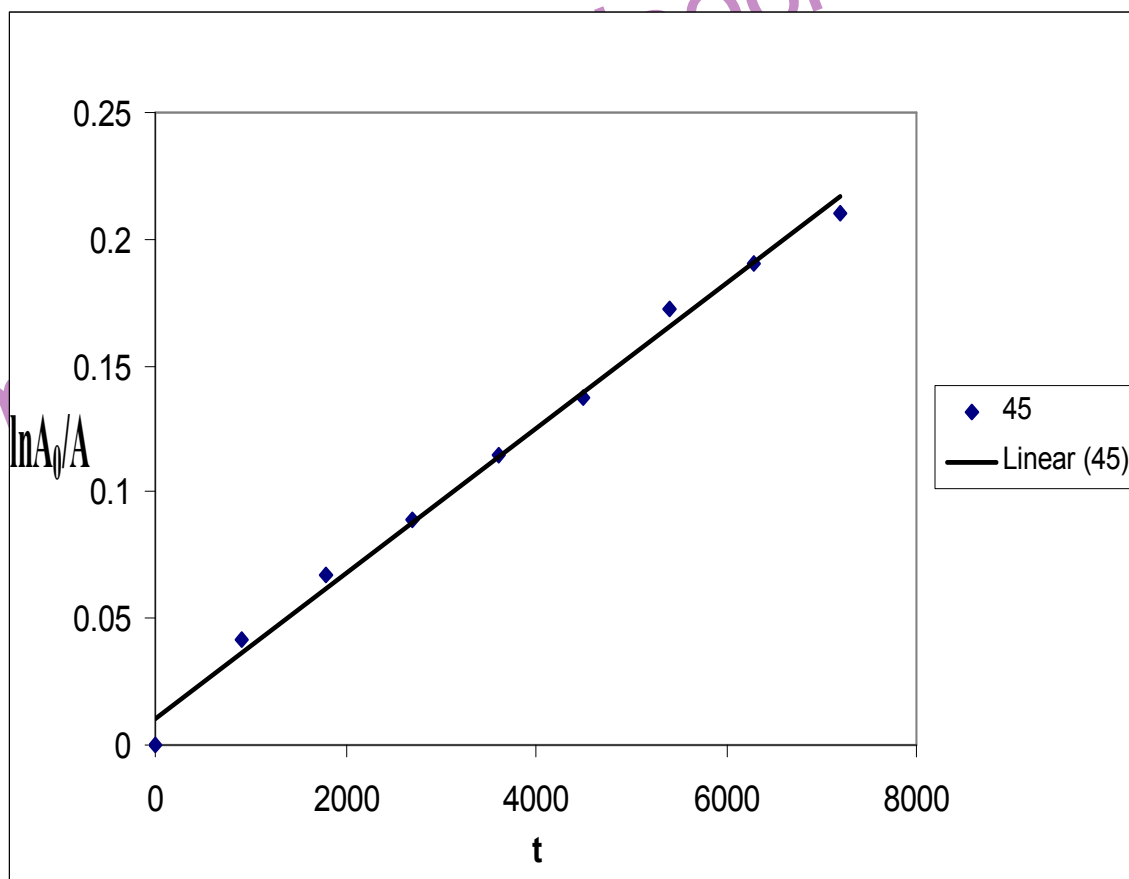
نمودار جذب - زمان برای مشتق دی بنزیل در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد



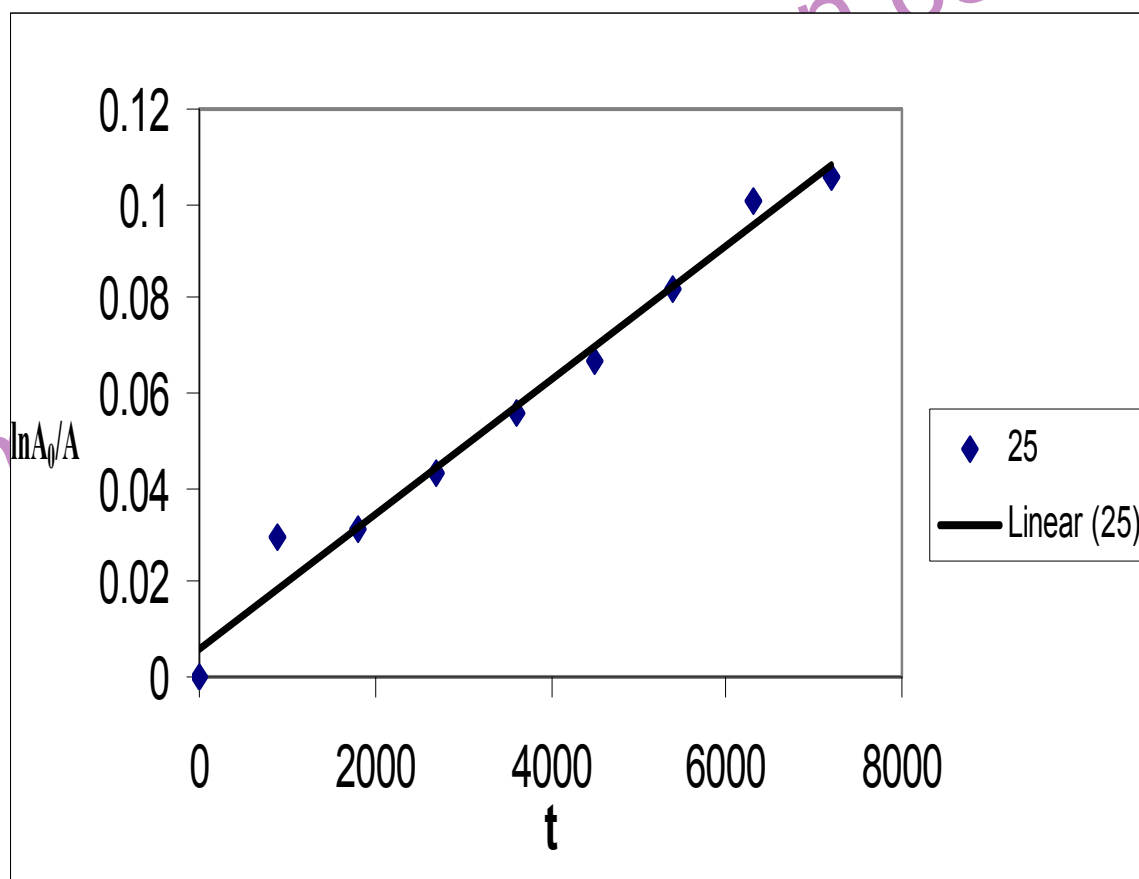
نمودار جذب - زمان برای مشتق دی بنزیل در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد



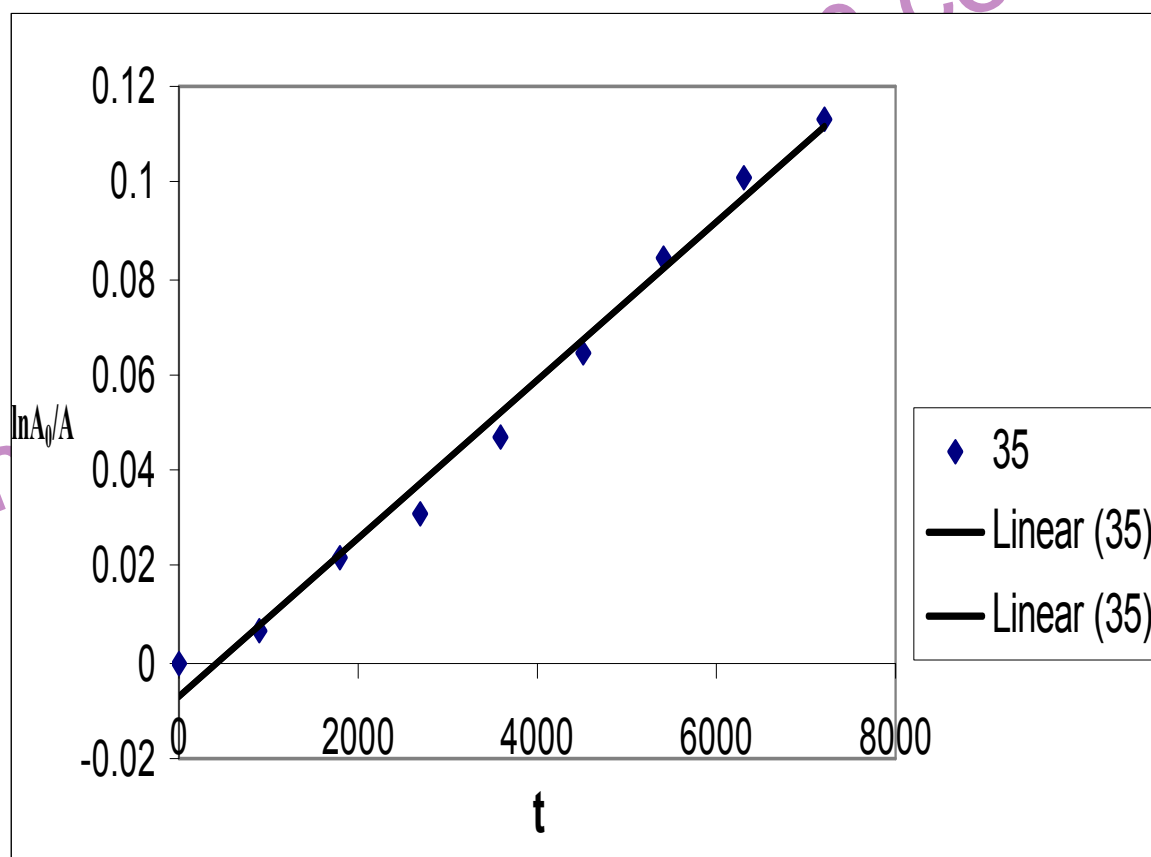
نمودار جذب - زمان برای مشتق دی بنزیل در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد



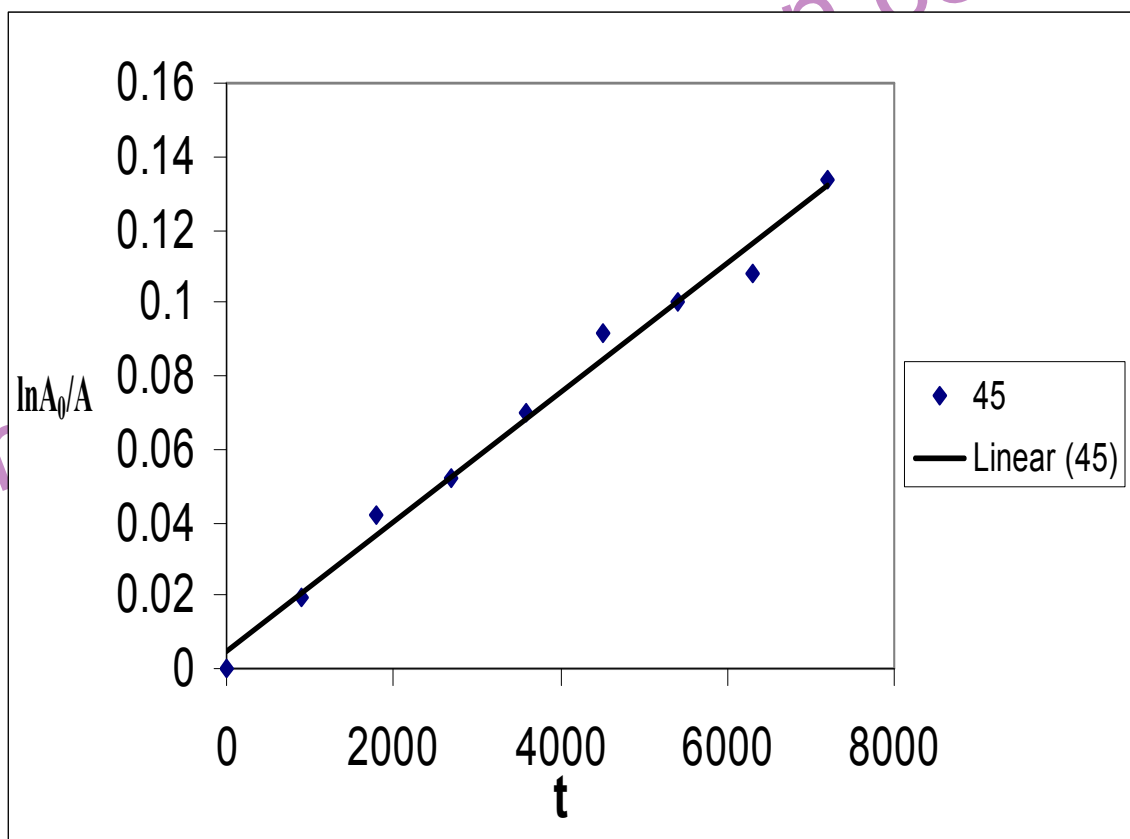
نمودار جذب - زمان برای مشتق تری بنزیل در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد



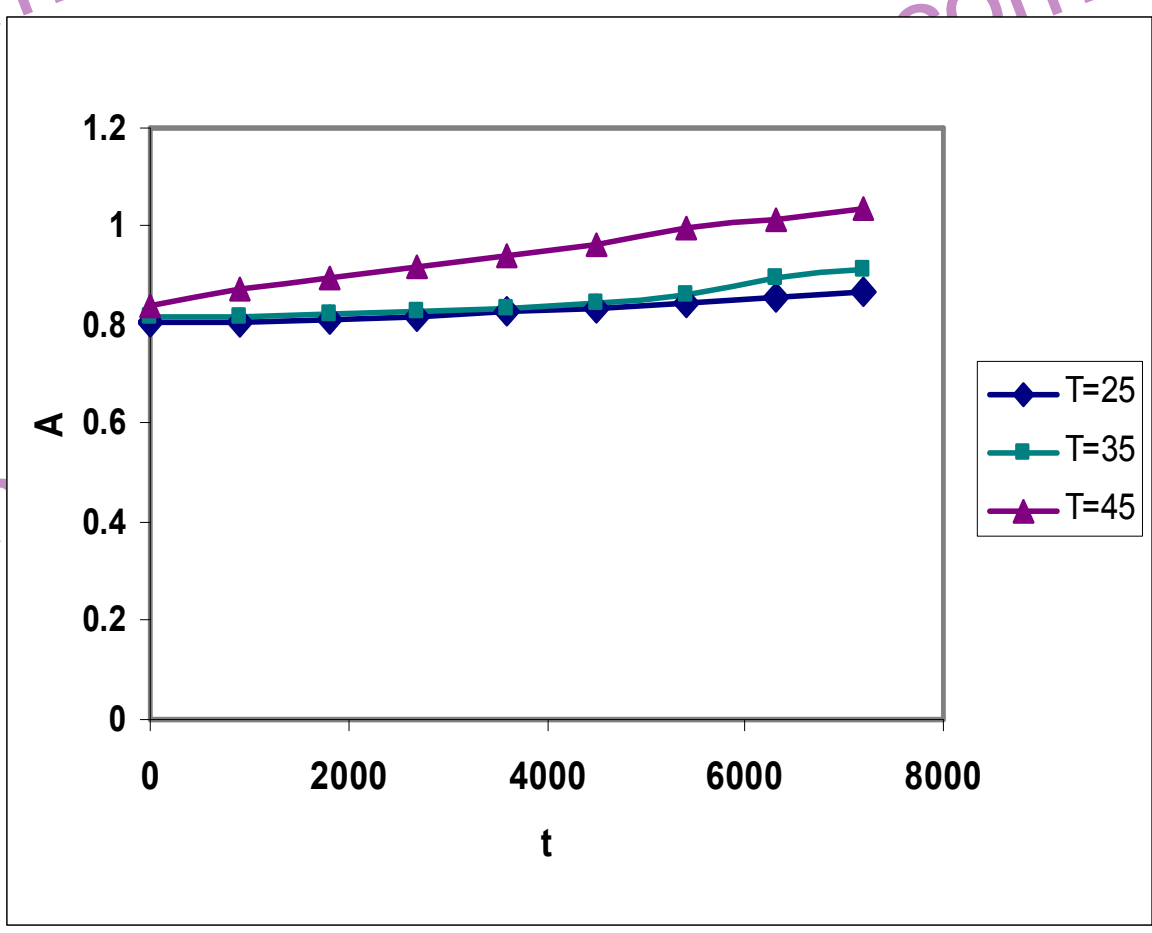
نمودار جذب - زمان برای مشتق تری بنزیل در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد



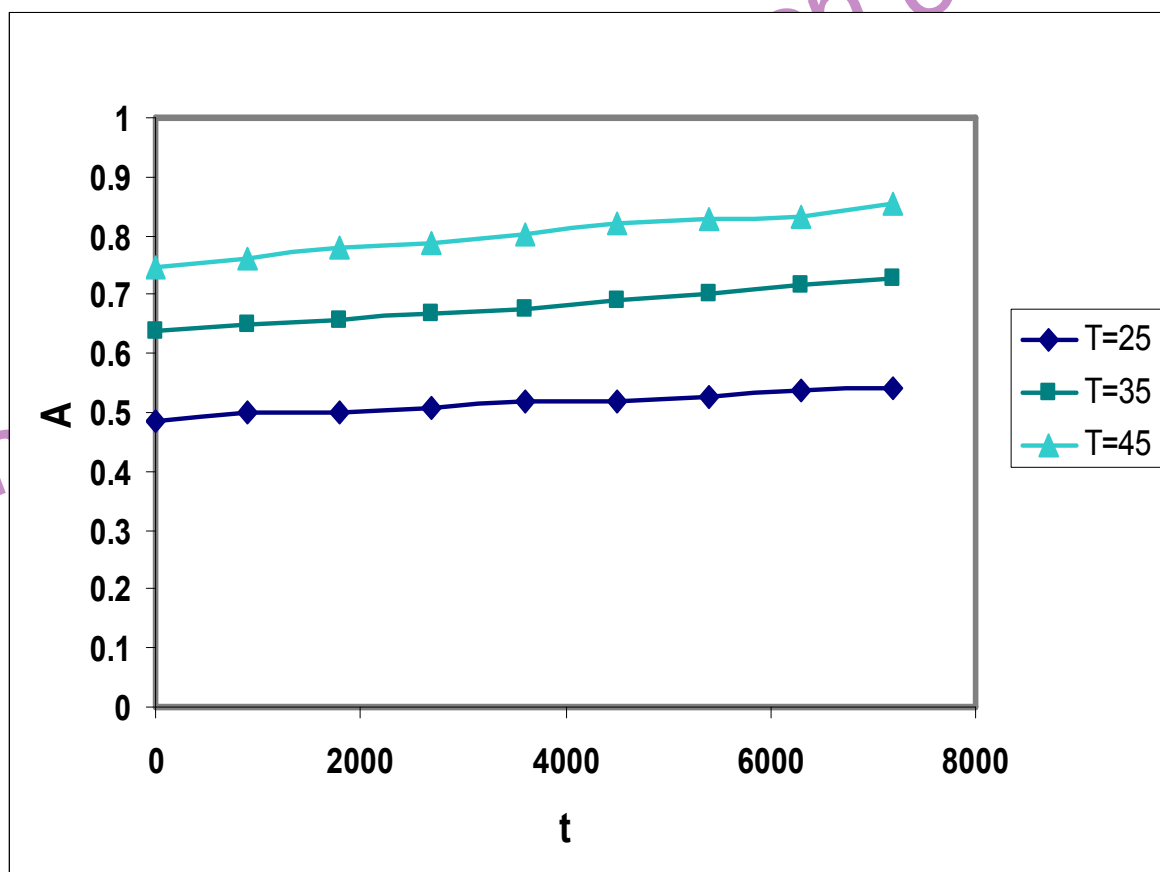
نمودار جذب - زمان برای مشتق تری بنزیل در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد



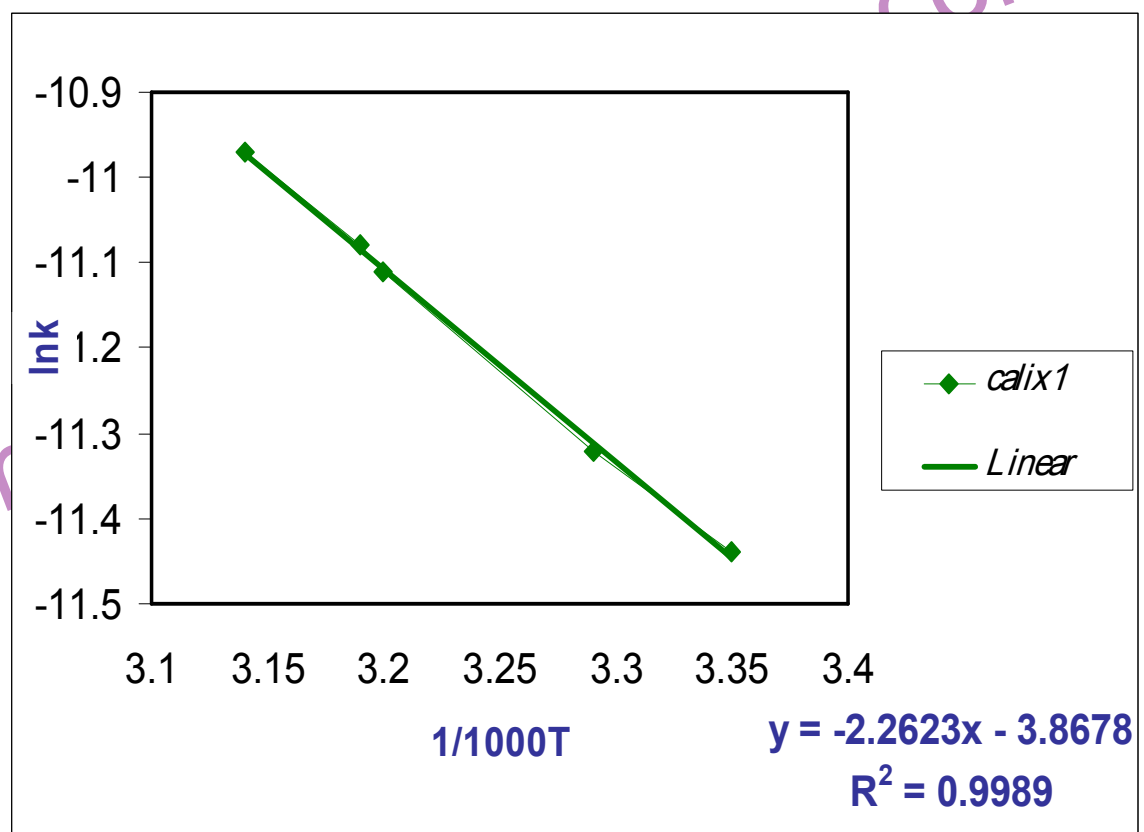
نمودار مقایسه دمائی نمودارهای جذب - زمان مشتق دی بنزیل



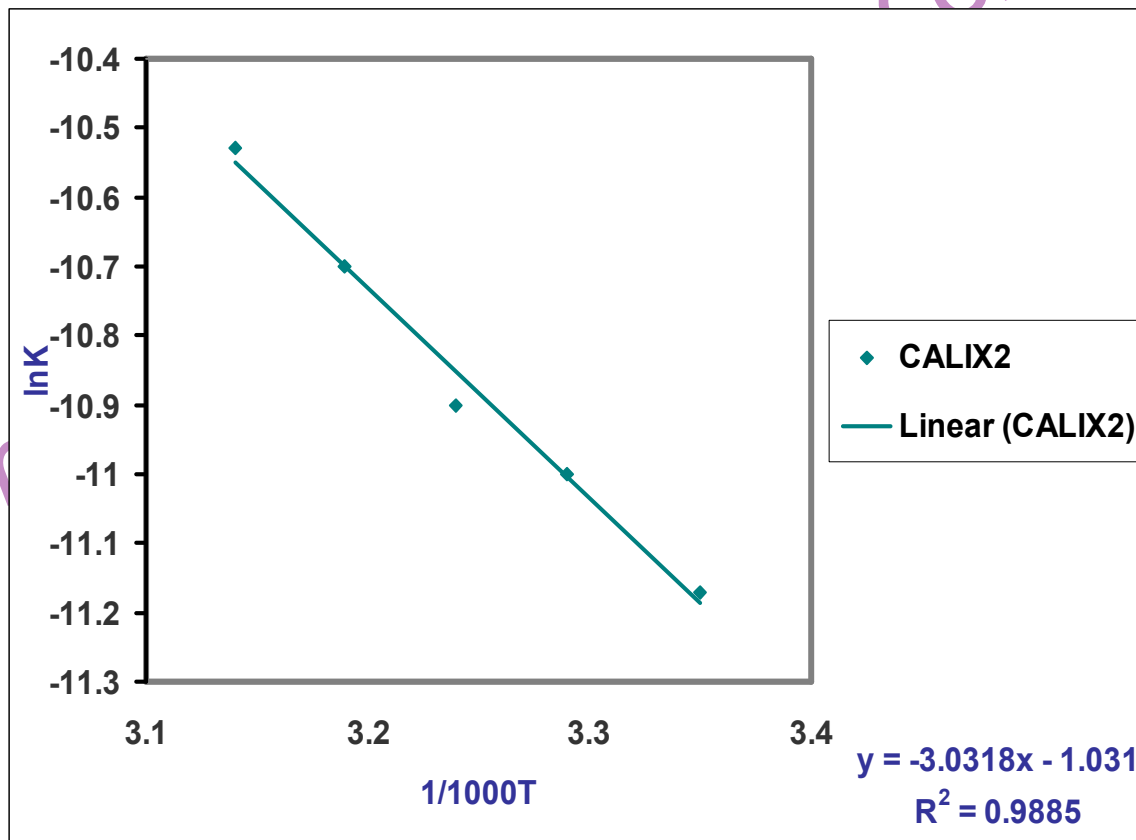
نمودار مقایسه دمائی نمودارهای جذب - زمان مشتق تری بنزین



نمودار معادله خط آرنیوس برای مشتق دی بنزیل



نمودار معادله خط آرنیوس برای مشتق دی بنزیل



www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

پوست

www.kandoo.cn.com

IR و HNMR و CNMR طیفهای

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

Activation Parameters Determination and Kinetic study in Interaction of Iodine with Benzyloxy ether Derivatives of Calix[4]arene

Saeed Taghvaei-Ganjali^{*1}, Majid Monajjemi² and Azadeh Naderi²

1) Department of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch.

2) Department of Chemistry, Islamic Azad University, Science & Research Campus.

Abstract:

Interaction of para-tert-Bu-Calix[4] arene (1), di (2) and tri(3) benzyloxy-para-x[4]arene with iodine have been examined spectrophotometrically in chloroform solution. The observed time dependence of the charge transfer band in solution was investigated. The pseudo first order rate constants at various temperatures for transformation process was evaluated from frequency-time data. The activation parameters (E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger) were obtained from corresponding Arrhenius plots and the Eyring Transition-State theory.

Keywords: Interaction of Iodine, Charge Transfer Complex, Calix[4]arene, Activation Parameters

*responding author; Fax: +98-21-22262559; E-mail: taghvaei@hotmail.com

Introduction:

Calix[4]arenes are emerging as a new class of synthetic hosts that have attracted interest in the fields of bioorganic and biomimetic chemistry. It is structurally well defined macrocyclic molecule readily available in large quantities and easily modified by chemical reactions¹. Calix[4]arene has attracted considerable interest as building blocks for constructing selective host molecules².

The intense interest in the macrocyclic ligands centers on the extraordinary stability of their complexes and their peculiar ability to selectively bind certain cations in preference to others. However, studies on neutral molecule-Calixarene interactions have been far fewer in number than those on cation-Calixarene complexes⁶. Interest in such molecular complexes has been stimulated by the possibility of their applications in such broad areas as separation science, catalysis, chemical reactions, biomimetic receptors and the conversion of chemical reactions into electrical signals.

Iodine has been found to form with a variety of donor charge-transfer complexes whose properties have been thoroughly studied⁷⁻¹⁰. Some papers have been published in respect to the complexes of iodine with various macrocyclics in solvents.¹¹⁻²¹

In this paper we report the results of kinetic and spectral studies of interactions of benzyl derivatives of Calix[4]arene in solution and the capability of such interaction complex to be transparent²²

Results and Discussion:

The calix[4]arene **1-3** (shown in Fig 1.) were synthesised in our synthetic group^{23,24} The electronic absorption spectra of mixture calixarenes with an excess amount of iodine (I_2/Cal molar ratio of 10) were recorded as a function of time at various temperatures. Sample spectra of the I_2 -Calixarene **2** system in chloroform at 25° C is shown in Fig.2. In all cases, the spectra obtained immediately after mixing iodine with the calixarene derivations resulted in the 220-240 nm absorption (241 and 279 nm). In order to obtain further information about the kinetics of the interaction of iodine with calixarene derivatives, the absorbance at 279 nm was monitored as a function of time in different concentrations of chloroform. Sample absorbance- time plots for the $I_2/Calixarene$ **3** system in chloroform at different temperatures is shown in Fig.3.

All of the resulting rate constants at various temperatures are summarized in table 1. Using the corresponding Arrhenius plot (Fig.4.) and Eyring transition state theory²⁵, the activation parameters (ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger) were Calculated. The results are also included in table 1.

The data given in Table.1 indicate that, the pseudo-First-order rate constants increase with increasing temperature. The influence of temperature on the $I_2/Calixarene$ **1** system being pronounced than that of other complexes and this behavior decreases for **2** and **3** in substituted calixarenes with benzyloxy groups in calixarene cavities. The activation energy for complexation is increased with increasing of benzyloxy substituents at the lower rim. This comes to show that the Iodide cation is entered from lower rim and recognized at middle rim. The data in Table.1. Shows also that the observed trend in complexation of **1** could be due to its convenient conformational arrangement for the process of charge transfer system.

Table.1. shows that the entropies of activation for complexation are high and negative. The negative ΔS^\ddagger values are indeed what are should expect in reactions involving the ioniza-

tral molecules. Since the complexation involves ionization, the activated complex maybe stabilized by solvation to a greater extent than the initial reactants.

Experimental:

The calix[4]arene **1-3** (shown in Fig 1.) were synthesised in our synthetic group^{23,24}. Reagents of analytical grade (Merck) was used as received. Reagent-grade chloroform (Merck) was used without any further purification.

All UV-VIS spectra were recorded on a Camspec M350 Double Beam spectrophotometer. Absorbance measurements were made with a spectrophotometer equipped with a temperature controlled cell holder.

The temperature was kept constant at the desired temperature of $\pm 0.1^\circ\text{C}$ using a MI 2000 thermostat.

Acknowledgement:

We are grateful to the Research Council of Islamic Azad University. Generous kind financial assistance of Dr. Saeed Aghaei is highly acknowledged.

Table.1. Calculated Rate Constant at Various Temperatures and Acti Parameters for Calix[4]aren/s(1-3/I₂) complexes.

| Macrocycle | Temp °C | k_L s ⁻¹ | E_a kJ mol ⁻¹ | ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹ | ΔS^\ddagger J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
|------------|------------|--------------------------|-------------------------------|---|--|
| 1 | 25 | 2.80×10^{-5} | 16 | 14 | -282 |
| | 30 | 3.14×10^{-5} | | | |
| | 35 | 3.62×10^{-5} | | | |
| | 40 | 3.81×10^{-5} | | | |
| | 45 | 4.06×10^{-5} | | | |
| 2 | 25 | 1.07×10^{-5} | 21.27 | 18.8 | -277 |
| | 30 | 1.21×10^{-5} | | | |
| | 35 | 1.49×10^{-5} | | | |
| | 40 | 1.54×10^{-5} | | | |
| | 45 | 1.70×10^{-5} | | | |
| 3 | 25 | 1.40×10^{-5} | 27.68 | 25.2 | -253.5 |
| | 30 | 1.67×10^{-5} | | | |
| | 35 | 1.80×10^{-5} | | | |
| | 40 | 2.20×10^{-5} | | | |
| | 45 | 2.60×10^{-5} | | | |

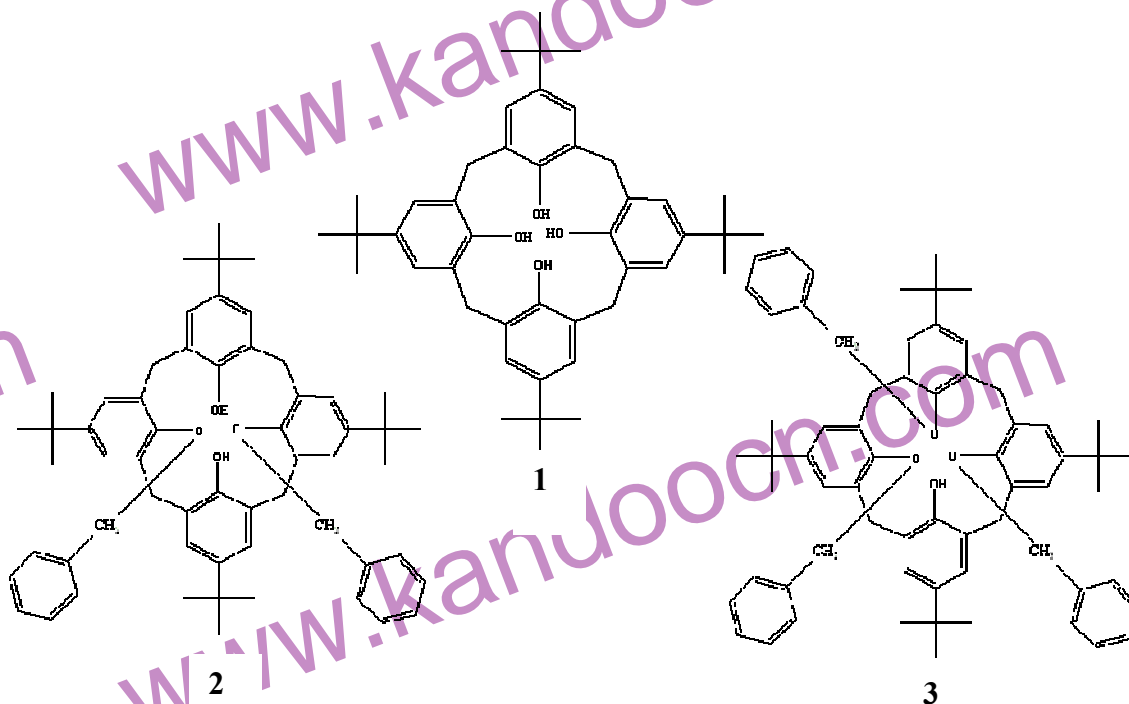


Fig 1. Structure of Calix[4]arene derivatives.

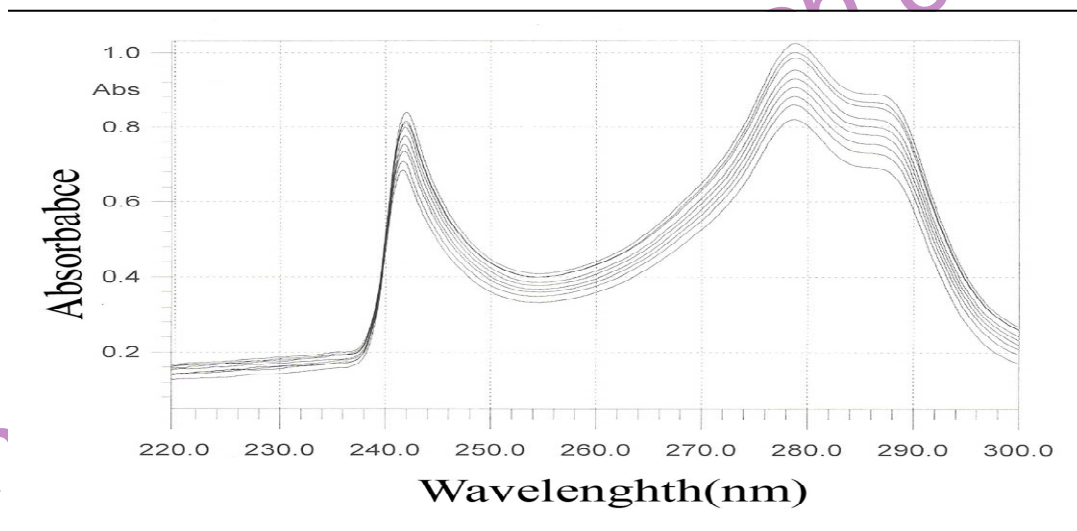


Fig.2. UV-VIS spectra of a mix of I₂ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) and Calix[4]aren 2 immediately after mixing; time intervals: 15min; 30min; 45min; 60min; 75min; 90min; 105min; 120min.

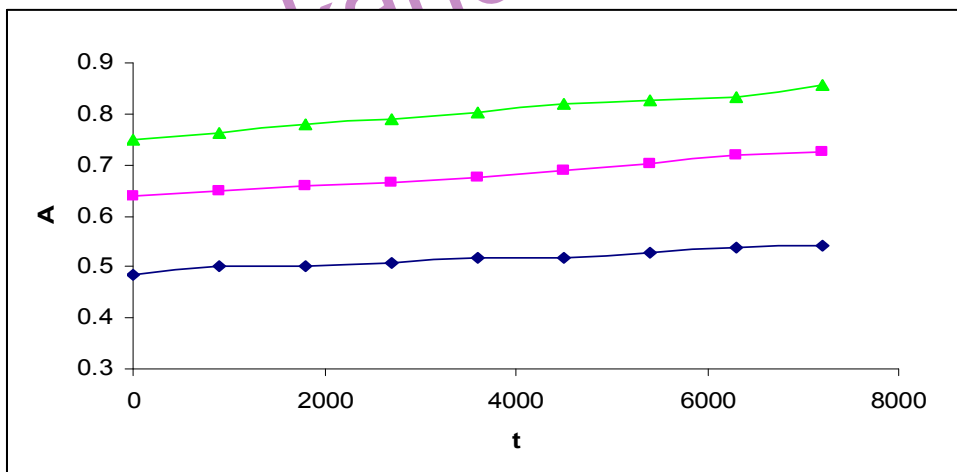


Fig.3. Absorbance-time plots at 282 nm for mix of I_2 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) and Calix[4]aren 3 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) in chloroform at different temperatures: \blacklozenge , 25° C; \blacksquare , 35° C; \blacktriangle , 45° C

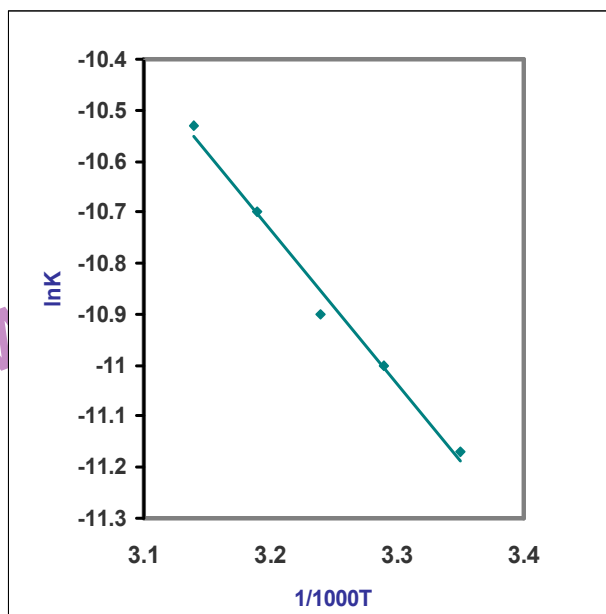


Fig.4. Arrhenius plots of $\ln k$ vs. $1/T$ for Calix [4] arene 3/ I_2 Complex.

References:

- [1] Gustsche, C. D. (1989) calixarenes. In Stoddart, J. F. (ed.), *Monographs in supramolecular chemistry*. The Royal Society of chemistry, Cambridge, Vol. 1, pp. 87-148.
- [2] Gustsche, C. D.; Levine, J. *Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2652.
- [3] Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christenson, J. J. and Sen, D. *Chem. Rev.*; **85**, (1985) 271.
- [4] Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., and Bruening, R. L., *Chem. Rev.*, **91**, (1991) 1721.
- [5] Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., and Bruening, R. L., *Chem. Rev.*, **95**, (1995) 2529.
- [6] Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, Bruening, R. L., and Tarbet, B. J.; *Chem. Rev.*, **9** (1992) 1261.
- [7] Andrews, L. J. and Keefer, R. M.; "*Molecular Complexes in Organic Chemistry*," H. Day, New York (1964).
- [8] Tamres, M. and Yarwood, J.; "*Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes*," Plenum, New York (1974).
- [9] Trotter, P. T., and White, P. A., *Appl. Spectrosc.*, **32**, (1978) 232.
- [10] Kulevsky, N., and Bultamina, K. N.; *Spectrochim. Acta, Part A*, **46A**, (1991) 79.
- [11] Hopkins, H. P., Jahagirdar, D. V., and Windler, V. E. J.; *J. Phys. Chem*, **82**, (1978) 1
- [12] Muchova, J., and Holba, V.; *Czech. Chem. Commun.*, **48**, (1983) 1158.
- [13] Andrews, L. J., and Keefer, M. R.; *J. Org. chem.*, **52**, (1987) 2690.
- [14] Nour, E. M., and Shahada, L. A.; *Spectrochim. Acta, Part A*, **44A**, (1988) 1277.
- [15] Nour, E. M., *Spectrochim. Acta, Part A*, **47A**, (1991) 473.
- [16] Hirsch, W., Greenman, J., and Pizer, R.; *Can. J. Chem.*, **71**, (1993) 2171.
- [17] Semnani, M., and Shamsipur, M.; *J. Inclusion Phenom.*, **22**, (1995) 99.
- [18] Semnani, M., and Shamsipur, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 2215.

- [19] Semnani, M., and Shamsipur, M.; *Polish J. Chem.*, **71**, (1997) 134.
- [20] Sadeghi, S., and Shamsipur, M.; *Polish J. Chem.*, **71**, (1997) 1594.
- [21] Zolgharnien, J., and Shamsipur, M.; *Polish J. Chem.*, **72**, (1998) 2486.
- [22] Taghvaei-Ganjali, S., Nouri, A., Rahimi, M., and Zare, K. M.; *J. Sci, I. A.U*, **14**, 5 (2004), 4384-4390.
- [23] Iwamoto, K., Araki, K., Shinkai, S., *Tetrahedron.*; **47**, (1991)4325.
- [24] Taghvaei, S., Farahzadi, H., MSc Thesis, IAU, North Tehran Branch; In Press.
- [25] Lin, S. H., Li, K. P., and Eyring, H.; in *Physical Chemistry, an Advanced Treatise* by Eyring, H., Handerson, D., and Yost, Academic Press, New York (1977), Vol. 1.

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

مراجعه

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

www.kandoo.cn.com

- 1- Bayer, A. Ber. 1875, 5, 25, 280, 10941.
- 2- Zinke, A; Ziegler. E. Ber. 1941, B74, 1729; idem. Ibid. 1944, 77,264; Zinke. A.; Ziegler. G.; Hossinger, K.; Hoffmann, G. Monatsh, 1948, 79,438; Zinke, A.; Kretz, R.; Leggewie, E.; Hossinger, K. ibid. 1952. 83. 1213.
- 3- Cornforth. J.W.; D Arcy Hart. P.; Nicholls, G. A.; Rees. R. J. W.; Stock, J. A. Br., J. pharmacol. 1955. 10. 73. Also see Cornforth. J. W.; morgan, E.D.; Potts, K. T.; Rees, R., J. W. Tetrahedron. 1973, 29,1659.
- 4- Gutche, C. D.; Muthukrishnam, R., J. Opg. Chem. 1978, 43, 4905.
- 5- (a) Gutche, C. D.; Iqbal. M., Org. Snth. 1990, 68, 234.; (b) Gutche, C. D.; Dhawan. B.; Leonis. M.; Stewart, D. ibid; 1990, 68, 238.; (c) Munch. J. H.; Gutche, C. D. ibid. 1990, 68, 243.
- 6- Gutche, C. D.; Iqbal, M. Org. Syn., 1990, 68, 234.
- 7- Gutche, C. D.; Dhawan, B.; Leonis, M.; Stewart, D. Org. Syn., 1990, 68, 238.
- 8- Munch, J. H.; Gutche, C. D. Org. Syn. 1990, 68, 243.
- 9- For extensive reviews cf (a) Cram, d. J.; Cram, J. M. Container Molecules and Their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry, Stoddart, J. F.; Ed.; Royal. Society of Chemistry, London (1994); (b) Timmerman, P.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. Tetrahedron, 1996, 52, 2663.
- 10- Timmerman, P.; Verboom. W.; Reinhoudt. D. N., *Tetrahedron*. 1996, 52, 2663,2704

11-Gutsche, C. D. Calixarenes in Monographs in Supramolecular Chemistry.; Stoddart, J. F., Ed.; Royal Society of chemistry; Cambridge, 1989.

12- Gutche, C. D.; dhwan, B.; Levine, J. A.; No. K, H.; Bauer. L.; Tetrahedron. 1983, 39, 409.

13- Ugozzoli. F.; Andreetti, G. D., J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit Chem. 1992, 13, 337.

14- Kalchenko. O.I.; Lipkowski, J.; Nowakowski, R.; atchenko, V.I.; Visotsky, M. A.; Markovsky. L.N., 1. *Chromatogr. Sci.* 1997,35,49.

15 - Glennon. J.O.; Hutshinson. S.; Harris. S. J.; Walker, A.; Mckerverve. M.A.; McSweeney. C.C. *Anal. Chem.*1997. 69. 2207.

16- Cerioni. G.; Biali, S.E.; Rappoport. Z., *Tetrahedron Lett.* 1996,37,5797.

17. Liang, T. M., Laah, K.K, *Chem. Ber.* 1994, 124,2637.

18- Grootenhuis, P. D. J.; Kollman,. P. A.; Groenen. L. C.; Reinhoudt, D. N.; Van Hummel, G. J.; Ugozzoli. F.; Andreeti, G. D., *J. Chem. Soc.* 1990, 112, 4165.

19- Roger, J.; Bayard, F.; Decotel, C. *J. Chim. Phys.* 1990, 87, 1695.

20- Harada, T.; Shinkai, S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1995, 2231.

21- Gutsche, C. D.; Pagona. P. F, *J. Org. Chem.* 1985,50. 5795.

22- (a) Jaime, C; de Mendoza, J.; Prados, P.; Nieto, P. M.; Sanchez, C., *J. Org. Chem*, 1991, 56, 3372; (b) with A, C.

diesters in the cone conformation the resonance position is closer
& 33-34; Magrans, J.O., de Mendoza, J.; Pons, M.; Prados, P.;
Org.Chem.1997. 62, 4518.

23- Dahan, E.; Biali, S.E. *ibid.* 1991. 56, 7269.

24- Inokuehi, F.; Shinkai, S.J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2.*
1996,601

25- O'Sullivan, P.; Bohmer, V.; Vogt, W.; Paul us, E. F.; Jakobi,
R. A.. *Chem . Ber.* 1994. 127, 427.

26- It is interesting to note that 1 - amino-8-hydroxy-3, 6-
naphthalenedisulfonic acid also condenses with HCHO to form a
cyclic tetramer, but only one of the 0- positions of each of the
naphthalene units is involved; the other bridges are formed to the
amino function at C-1 ; Pob, B-L.; Chin, L, Y.; Lee, C. W.,
Tetrahedron Lett. 1995,36,3877.

27- (a) Casabianca, H.; Royer, J.; Satrallah, A.; Taty. C. A;
Viacans,. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 6595; (b) Shinkai, A;
Arimura, T.; Kawabata, H.; Iwamoto, K. J. *Chem. Soc. Perkin*
Trans. 1991, 2429.

28- timmermman, p.; verboom, w.; reinhoudt, D. N.; Arduini, A.;
Grandi, S.; Sicuri, A. R.; Pochini, A.; Ungaro, R., *Synthesis.*
1994, 185.

29- Arduini, A.; Pochini, A.; Sicuri, A. R.; Secchi, A.; Aungaro,
R. *Gazz. Chim. Ital.* 1994.

30- Neda, I.; Plinta, H. J.; Sonnenburg, R.; Fischer, A.; Jones, P.
G.; Schmutzler, R., *Chem. Ber.* 1995, 128,267.

- 31- Hamada, F.; Bott, S. G.; Orr, G.W.; Coleman, A.W.; Zhang. H.; Atwood. J. L. *J. Inclusion phenom.* 1990, 9, 1950.
- 32- Van Loon, I. D.; Heida, J. F.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N., *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas.* 1992, 111, 353.
- 33- Verboom, W.; Durie, A.; Egberink, R.J.M.; Asfari, Z.; Reinhoudt, D. N. *J. Org.Chem.* 1992, 57, 1313.
- 34- A similar observation has been reported for the NO_2BF_4 induced oxidation of the bis-dihydroxylated, compound 95b which yields a diquinone.
- 35- Reddy, P. A.; Kashyap, R.; Wastson, W. H.; Gutsche, C. D. *Isr.j. Chem.* 1992, 377
- 36- Ninagava, A.; Cho, K., *Makromol. Chem.* 1985, 186, 1379.
- 37- Gomar, G.; Seiffarth, K.; Schulz, M.; Zimmermann, J.; Flaming, G., *Makromol. Chem.* 1990, 191, 81.
- 38- Groenen, C.; Ruel, B. H. M.; Casnati, A.; Verboom, W.; Pochim, A.; Dngaro, L.; Reinhoudt, D. N. *Tetrahedron.* 1991, 47, 8379.
- 39- Iwamoto, K.; Araki, K.; Shinkai, S., *Tetrahedron.* 1991, 47, 4325.
- 40- Brunink, J. A.; Verboom, W.; Engbersen, J. F. J.; Harkema S.; Reinhoudt, D. N. *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas.* 1992, 111, 511.
- 41- Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; Levine, J. A.; No, K. H.; Bauer, L. *J. Tetrahedron.* 1983, 39, 409.
- 42- Izatt, R. M.; Chistensen, J. I.; and Hawkins, R. T. *U.S. Patent.*

1984, 7,477.377.

43- . Taniguchi, H.; E. Nomura, *Chem. Lett.* 1988, 1773.

44- Serffarth. K.; Goermar, M. G.; and Bachman; *J. Polymer Degradation and stability.* 1989.24, 73.

45- Kondo, Y.; Yamamoto, T.; Manab, O.; Shinkai, S.. *Jpn. Kokai Tokkyo KohQ.* 1988.88. 197544.

46- Shinkai, S.; Koreishi, H.; Ueda, K.; Arimura, T.; Manabe. O., *Am. Chem. Soc.* 1987. 109. 6371.

47- Perrin, R.; Bourakhouadar, M.; Perrin, M.; Oehler. D,; Gharnati, F.; Lecocq. S.; Royer. J.: Decoret, CL Bayard, *F. C. R. Acad. Sci., Paris*, 1991,312, 1135.

48- Wainwright, K.P.; PCT. *Int. Appl. WO 8908092*, 1989.

49- Harris, S.1.;Guthrie, J.; Macmanus, M.: McArdle, C; Mckervey, *M.A. Eur. Patent*.Appl. EP 432989. 1991

50- Harris. SJ, *UK Patent*, Appl. GB2 200 909, 1988 Harris, S. J.: Macmanus. M.; *Eur.Patent*, Appl. EP 279521.

51- Harris. SJ.:Guthrie, J.; Macmanus, M, *Eur. Patent*, Appl. EP 262910. 1988.

52-Naoko, M, *Eur.Paten t Appl.* EP 456497,1991

53- B. Kneafsey, J.M.Rooney, SJ. Harris, *US Patent*, : 1990,4,912,183.

55- Grootenhuis. P.DJ.; Kollman, P.A.; Groenen. L. C.;
Reinhoudt, D.N.; Van Hummel. G.J.; Ugozzoli. F.; Andreeti,
G.D.; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112.4165.

56 - Roger. J.; Bayard, F.; Decotel C. *J. Chim. Phys.*, 1990.
87.1695.

57- Melardi, M, R.; *Inorganic Chemistry, theoretical features of
coordination chemistry.* 1994.

58- Asadian, F.; Bandarchian, F.; Khodakarami, Z.; Zolriastin, F;;
Kanooz, E.; *Instrumental Analitical Chemistry (Experimental
methods)*, 1996.

Abstract:

Interaction of para-*tert*-Bu-Calix[4] arene (1), di (2) and tri(3) benzyloxy-para-*tert*-Bu-Calix[4]arene with iodine have been examined spectrophotometrically in chloroform solution. The observed time dependence of the charge transfer band in solution was investigated. The pseudo first order rate constants at various temperatures for transformation process was evaluated from the absorbency-time data. The activation parameters (E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger) were obtained from the corresponding Arrhenius plots and the Eyring Transition-State theory.

Edit by:

Azadeh Naderi