



مطالعه نظری تشکیل بعضی کمپلکس‌های فلزی پروپیل-آزا-۱۵-کرون-۵ در فاز گازی

عبدالرضا نکویی^{۱*}، محبوبه علیایی^۲

^۱ شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، گروه شیمی، شیراز، ایران

^۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت، گروه شیمی، مرودشت، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۹/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۰/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۰/۲۹

چکیده

مطالعات نظری بر روی ساختار مولکول پروپیل-آزا-۱۵-کرون-۵ (PA15C5) و کمپلکس‌های آن با برخی کاتیون‌های فلزی (K^+ ، Na^+ و Ca^{2+}) انجام پذیرفته‌اند. برای این منظور از محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نظریه تابعی چگالی DFT در سطح نظری B3LYP و با توابع پایه $6-31G^*$ و $6-311G^*$ استفاده شده است. اثرات تشکیل کمپلکس بر روی پارامترهای ساختاری بررسی شده و انرژی اتصال ΔE_B و پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔH ، ΔG و ΔS برای فرآیندهای تشکیل کمپلکس در فاز گازی محاسبه و نتایج برای فلزات مختلف با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همچنین ثابت پایداری برای تشکیل کمپلکس‌ها، با استفاده از مقادیر محاسبه شده برای ΔG ، بدست آمده و با یکدیگر و با نتایج تجربی مقایسه گردیده‌اند. اثرات گروه‌های عاملی الکترون دهنده/کشنده، تعداد اتم‌های دهنده و اندازه شعاع کاتیون فلزی بر روی پارامترهای مورد مطالعه بررسی شده‌اند. نتایج نشان دادند وجود گروه‌های عاملی الکترون دهنده، افزایش تعداد اتم‌های دهنده و مطابقت شعاع فلزی با اندازه حفره لیگاند باعث افزایش پایداری کمپلکس‌ها می‌شوند. همچنین محاسبات ضرایب توزیع استخراج نشان دادند که لیگاند PA15C5 می‌تواند برای استخراج کاتیون‌های مورد نظر بکار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: پروپیل-آزا-۱۵-کرون-۵، نظریه تابعی دانسیته، پارامترهای ترمودینامیکی، ثابت پایداری.

۱. مقدمه

چارلز پدرسن به طور اتفاقی در سال ۱۹۶۷، کرون اترها را کشف کرد؛ در حالی که برای فراوری یک لیگاند خاص تلاش می‌کرد [۱]. کرون اترها ترکیبات شیمیایی حلقوی هستند. این ترکیبات حاوی چندین گروه اتری، که پشت سر هم قرار می‌گیرند، می‌باشند. فرمول عمومی کرون

*عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

نشانی: شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، بخش شیمی

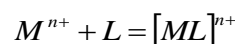
پست الکترونیک: nekoei@sutec.ac.ir

تلفن: ۰۷۱۱۷۳۵۴۵۰۱-۷

اترها به صورت (X-Crown-Y) است که در آن X، مجموع اتم‌های حلقه و Y، تعداد هترو اتم‌ها می باشد. کرون اترها دارای خصوصیات قابل توجه فراوانی می باشند، اما مهم ترین ویژگی آن‌ها قابلیتشان برای تشکیل کمپلکس با کاتیون های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می باشد. تشکیل کمپلکس کرون اترها با کاتیون های فلزی به این دلیل است که قطبیت جفت الکترون های غیر پیوندی اتمهای اکسیژن در حلقه کرون اتر به بار مثبت کاتیون فلزی جذب شده و یک برهمکنش (جاذبه) یون - دو قطبی شکل می گیرد. یک کرون اتر اغلب چندین برهمکنش (یون - دو قطبی) با یک یون فلزی برقرار می کند تا امکان تشکیل کمپلکس های پایدار را فراهم سازد. عوامل متعددی در تشکیل کمپلکس های پایدار بین کرون اترها و کاتیون های فلزی موثر است از جمله: تطابق بین اندازه حفره ی لیگاند و اندازه یون های فلزی، تقارن و ترتیب اتم های دهنده ی لیگاند، افزایش خاصیت بازی اتم های دهنده و افزایش بار الکتریکی کاتیون ها. به علت قابلیت کمپلکس سازی کرون اترها این ترکیبات برای کاربردهای مختلفی مورد استفاده قرار می گیرند از جمله: جداسازی یونهای فلزی از ضایعات رادیواکتیو [۲]، تشخیص یونی [۳]، کاتالیزورهای انتقال فاز [۴]، جداسازی ایزوتوپها [۵]. در این تحقیق ساختارهای هندسی لیگاند پروپیل - آزا - ۱۵ - کرون - ۵ و کمپلکس های آن با بعضی کاتیون های فلزی (Ca^{2+} ، K^+ ، Na^+) با استفاده از روش مکانیک کوانتومی نظریه تابعی دانسیته DFT بررسی شده است. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل ΔH ، ΔG و ΔS و انرژی اتصال (ΔE_B) نیز برای تشکیل این کمپلکس ها در فاز گازی محاسبه شده و با یکدیگر مقایسه شده اند. همچنین از طریق مقادیر محاسبه شده برای تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، مقادیر ثابت پایداری ($\log \beta$) نیز محاسبه شده و با مقادیر بدست آمده از طریق مشاهدات تجربی مقایسه شده اند تا میزان تطابق نتایج تئوری بدست آمده با نتایج تجربی سنجیده شوند.

۲. روشهای محاسباتی

بررسی کلیه ساختارهای اولیه و تجزیه و تحلیل ساختارهای خروجی و شکل های داده شده آنها در این پروژه توسط نرم افزار گوس و یو انجام شده اند [۶]. تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی برای بهینه سازی ساختار ترکیبات با استفاده از نرم افزار گوسین [۷] با بکارگیری نظریه تابعی دانسیته DFT انجام پذیرفته است. از میان سطوح مختلف این نظریه، سطح B3LYP [۸] انتخاب و توابع پایه ای $6-31G^{**}$ و $6-31G^*$ بکار گرفته شده اند. همچنین نرم افزار اکسل از مجموعه مایکروسافت آفیس برای آنالیز داده ها مورد استفاده قرار گرفته است. معادله تشکیل کمپلکس در فاز گازی با استفاده از معادله زیر نشان داده شده است. در این معادله M^+ کاتیون فلزی از جمله Ca^{2+} ، K^+ ، Na^+ ؛ L لیگاند یا کرون اتر؛ و $[ML]^n$ کمپلکس تشکیل شده بین کرون اتر و کاتیون را نشان می دهند.



انرژی اتصال و پارامترهای ترمودینامیکی دیگر از جمله تغییرات آنالپی و انرژی آزاد گیبس توسط روابط زیر محاسبه شده اند.

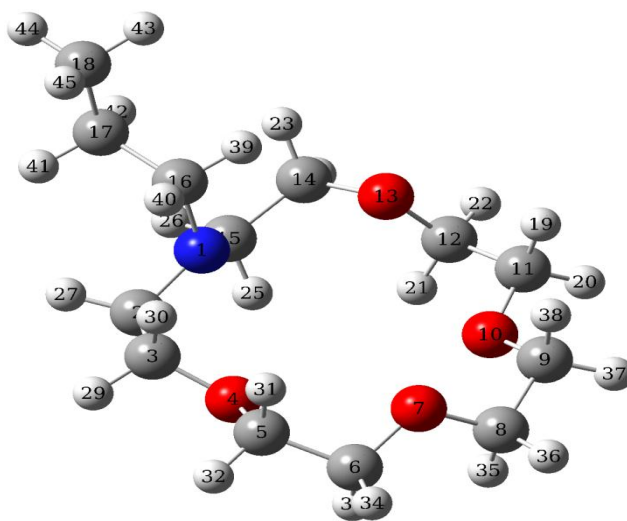
$$\Delta E_B = E_{[ML]^n} - (E_{M^{n+}} + E_L)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده ها

۳-۱. بررسی ساختار مولکولی پروپیل آزا-۱۵-کرون-۵

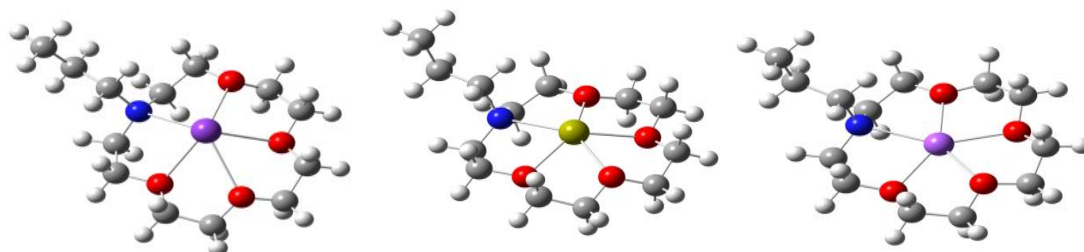
ساختار هندسی مولکول پروپیل آزا-۱۵-کرون-۵ که به اختصار به صورت PA15C5 نشان داده شده در سطح $B^3LYP/6-31G^{**}$ و $B^3LYP/6-311G^{**}$ بهینه‌سازی شده‌اند. همان طور که ساختار شکل ۱ دیده می‌شود، اتم نیتروژن (N۱) و دو تا از اتم های اکسیژن (O۱۳ و O۱۴) بالای صفحه اصلی مولکول و دو اتم اکسیژن دیگر (O۱۰ و O۴) در پایین صفحه اصلی مولکول قرار گرفته‌اند.



شکل ۱: ساختار بهینه شده پروپیل آزا-۱۵-کرون-۵ در سطح محاسباتی $B^3LYP/6-311G^{**}$.

۳-۲. بررسی ساختار مولکولی کمپلکس های $[M(PA15C5)]^{n+}$

در شکل ۲ ساختارهای کمپلکس های $[M(PA15C5)]^{n+}$ نشان داده شده‌اند، که در آنها M نشان دهنده کاتیون های Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} می باشد. این ساختارها بعد از بهینه سازی در سطح $B^3LYP/6-311G^{**}$ بدست آمده‌اند. در این ساختارها هر ۴ اتم اکسیژن و اتم نیتروژن، برخلاف حالت لیگاند آزاد که در بالا و پایین صفحه مولکول قرار گرفته بودند، تقریباً در صفحه اصلی مولکول قرار گرفته‌اند. ساختار این کمپلکس ها نشان می‌دهد که اندازه حفره PA15C5 برای قرار گرفتن کاتیون های Na^+ و Ca^{2+} (با شعاع ۱/۹۴ و ۱/۹۸ آنگستروم) مناسب می‌باشد و این دو کاتیون به خوبی می‌توانند درون حفره کرون اتر قرار گیرند؛ اما اندازه حفره برای قرار گرفتن کاتیون K^+ (با شعاع ۲/۶۶ آنگستروم) کوچک بوده و به همین علت این کاتیون در بالای صفحه اصلی مولکول قرار می‌گیرد.



شکل ۲: ساختار کمپلکس های تشکیل شده با کاتیون های K^+ (راست)، Ca^{2+} (وسط) و Na^+ (چپ) در سطح محاسباتی $B^3LYP/6-311G^{**}$.

۳-۳. بررسی انرژی‌های اتصال

مقادیر انرژی های اتصال ΔE_B محاسبه شده در جدول ۱ نشان می‌دهند که انرژی‌های اتصال کمپلکس‌ها تحت تأثیر ماهیت کاتیون‌های فلزی قرار می‌گیرند. به طور کلی انرژی اتصال در جهت عکس نسبت به افزایش قطر کاتیون‌ها عمل می‌کند یعنی با افزایش قطر کاتیون، انرژی اتصال کاهش می‌یابد. در این مطالعه روند افزایش انرژی های اتصال برای این کمپلکس‌ها به صورت $K^+ < Na^+ < Ca^{2+}$ می‌باشد.

جدول ۱: انرژی اتصال برای تشکیل کمپلکس‌ها بر حسب کیلوکالری بر مول.

کمپلکس	ΔE_B	
	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G*
Na ⁺ -PA15C5	-۹۴/۴۰۸	-۸۶/۷۵۲
K ⁺ -PA15C5	-۶۳/۹۴۳	-۵۹/۱۲۵
Ca ²⁺ -PA15C5	-۲۱۹/۹۷۰	-۲۲۷/۱۶۲

۳-۴. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی

برای بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل ΔH ، ΔG و ΔS ، بعد از بهینه‌سازی ساختارهای لیگاند، کاتیون‌های فلزی و کمپلکس‌های آنان در سطوح B3LYP/6-31G* و B3LYP/6-31G**، محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی مولکولی نیز برای آنها انجام شده و از مینیمم واقعی بودن ساختار به دست آمده اطمینان حاصل شده‌است. همچنین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای این کمپلکس‌ها در جدول ۲ آورده شده‌اند. این پارامترهای ترمودینامیکی اطلاعاتی در مورد پایداری نسبی کمپلکس‌های کرون اتریدر اختیار قرار می‌دهند. محاسبات نشان می‌دهند که در فاز گازی مقادیر بدست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به تشکیل کمپلکس Ca^{2+} منفی‌تر از Na^+ و K^+ هستند که نشان دهنده‌ی کمپلکس پایدارتر Ca^{2+} نسبت به دیگر کمپلکس‌ها می‌باشد.

جدول ۲: پارامترهای ترمودینامیکی برای تشکیل کمپلکس‌ها در فاز گازی در سطوح مختلف محاسباتی بر حسب کیلوکالری بر مول.

کمپلکس	B3LYP/6-31G**			B3LYP/6-31G*		
	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG	ΔH
Na ⁺ -PA15C5	-۰/۰۳۴	-۷۷/۴۹۰	-۸۷/۶۵۱	-۰/۰۳۴	-۸۵/۰۶۵	-۹۵/۲۲۲
K ⁺ -PA15C5	-۰/۰۳۳	-۴۹/۸۸۹	-۵۹/۷۶۹	-۰/۰۳۳	-۵۴/۷۲۸	-۶۴/۴۸۲
Ca ²⁺ -PA15C5	-۰/۰۳۷	-۲۱۷/۱۱۷	-۲۲۸/۲۶۴	-۰/۰۳۷	-۲۰۹/۹۲۸	-۲۲۰/۹۵۸

۳-۵. بررسی اثر گروه‌های عاملی

به منظور بررسی اثر گروه‌های عاملی الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی پارامترهای ترمودینامیکی در فاز گازی نتایج بدست آمده برای PA15C5 با نتایج بدست آمده توسط قجری [۹] بر روی کمپلکس‌های فلزی لیگاند N-فنیل-۱۵-کرون-۵ (PhA15C5) که در آن به جای گروه n-پروپیل گروه فنیل به نیتروژن A15C5 متصل شده است مقایسه شده‌اند. بر اساس نتایج گزارش شده، تغییر انرژی آزاد گیبس برای

تشکیل کمپلکس‌های Na^+ و Ca^{2+} با PhA15C5 در سطح نظری $31G^{**}-6/3BLYP$ به ترتیب برابر با ۵۵/۱۱۴- و ۱۶۷/۰۳۴- کیلو کالری بر مول می‌باشد. مقایسه این نتایج، همچنین مقادیر مربوط به انرژی‌های اتصال و تغییرات آنتالپی برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی PhA15C5 با مقدار بدست آمده برای کمپلکس‌های PA15C5 نشان می‌دهند که جایگزینی گروه n-پروپیل، پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده را افزایش داده است. نتایج نشان می‌دهند که گروه‌های الکترون کشنده مثل فنیل، چگالی بار درون حلقه کرون اتر را کاهش داده و باعث کاهش توانایی لیگاند برای اتصال به کاتیون‌ها می‌شوند. در مقابل گروه‌های الکترون دهنده مثل n-پروپیل، چگالی بار درون حلقه کرون اتر را افزایش داده و باعث افزایش تمایل به تشکیل کمپلکس و همچنین افزایش پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده می‌گردند.

۳-۶. بررسی ثابت‌های پایداری

ثابت پایداری کمپلکس از طریق مقادیر بدست آمده برای ΔG ، طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\Delta G = -RT \ln K \rightarrow \ln K = \frac{-\Delta G}{RT} \rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

مقدار k بدست آمده ثابت تعادل واکنش است و ثابت پایداری کمپلکس برابر با $\log k$ بوده و عموماً با $\log \beta$ نمایش داده می‌شود. مقادیر ثابت پایداری برای تشکیل کمپلکس‌های PA15C5 با کاتیون‌های فلزی در فاز گازی محاسبه شده و در جدول ۳ با مقادیر بدست آمده از مطالعات تجربی [۱۰] مقایسه شده اند.

جدول ۳: ثابت‌های پایداری در فاز گازی و نتایج تجربی در حلال متانول.

کمپلکس	نتایج تجربی [۱۰]	فاز گازی	G*۶-۳۱۱ LYP/ ۳B
Na^+ -PA15C5	۳/۲۲	۶۲/۳۶	۵۶/۸۱
K^+ -PA15C5	۳/۰۰	۴۰/۱۲	۳۶/۵۷
Ca^{2+} -PA15C5	۲/۸۶	۱۵۳/۸۹	۱۵۹/۱۶

تجزیه و تحلیل نتایج نشان می‌دهند مقادیر محاسبه شده به صورت تئوری به میزان قابل توجهی بزرگتر از مقادیر تجربی است. نتایج مشابهی در مطالعات دیگر انجام شده در تشکیل کمپلکس کرون اترها با کاتیون‌های فلزات قلیایی مشاهده شده است [۱۱-۱۵]. از جمله دلایل ذکر شده برای این اختلاف می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: نادیده گرفتن حلال پوشی کمپلکس، لیگاند آزاد و کاتیون فلزی، نادیده گرفتن فعل و انفعالات درون مولکولی و تغییرات حلال-حلال و حل شونده-حلال در فرآیند تشکیل کمپلکس، و در نظر گرفته نشدن تأثیرات آنیونی حتی به عنوان یک جفت یون جدا شده.

۳-۷. استخراج انتخابی کاتیون‌های فلزی

قدرت استخراج یک ترکیب توسط ضریب توزیع استخراج کننده و حلال تعیین می‌شود. در این مطالعه ضریب توزیع استخراج K_d از نسبت ثابت تعادل برای کمپلکس‌های کاتیون-کرون اتر $[M(\text{PA15C5})]^{n+}$ که با K_{cm} به ثابت تعادل برای کمپلکس‌های کاتیون آبیوشی شده

یا $[M(H_2O)_5]^{n+}$ که با K_{ca} نشان داده شده است، به دست می‌آید. ثابت تعادل در این کمپلکس‌ها توسط رابطه $\Delta G = -RT(\ln K)$ محاسبه شده است. نتایج حاصل از انجام این محاسبات در جدول ۴ ذکر شده است.

جدول ۴: ضریب توزیع استخراج کاتیون‌ها در سطح B3LYP/6-31G**.

کاتیون‌ها	K_{ca}	K_{cm}	$K_d = K_{cm}/K_{ca}$
Na^+	$2/23 \times 10^{47}$	$2/29 \times 10^{62}$	$1/0.3 \times 10^5$
K^+	$7/25 \times 10^{29}$	$1/32 \times 10^{40}$	$1/82 \times 10^{10}$
Ca^{2+}	$1/67 \times 10^{137}$	$7/84 \times 10^{153}$	$4/70 \times 10^{16}$

با توجه به بزرگی ضرایب توزیع بدست آمده موجود در جدول ۴ برای کاتیون‌های فلزی Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} ، می‌توان گفت که لیگاند PA15C5 می‌تواند به خوبی برای استخراج این کاتیون‌ها بکار گرفته شود.

۴. نتیجه گیری

ساختار هندسی مولکول PA15C5 و کمپلکس‌های آن با کاتیون‌های فلزی Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} با استفاده از روش DFT و با دو سری پایه‌ای متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند. مقایسه ساختارهای بهینه شده‌ی کمپلکس‌ها نشان داده که قطر حفره PA15C5 برای قرار گرفتن کاتیون‌های Na^+ و Ca^{2+} مناسب بوده اما نسبت به کاتیون K^+ بسیار کوچک است و به همین دلیل این کاتیون در بالای صفحه مولکول در حالت کمپلکس قرار می‌گیرد. پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔH ، ΔG ، ΔS و همچنین انرژی اتصال (ΔE_B)، برای تشکیل این کمپلکس‌ها در فاز گازی محاسبه شده و با یکدیگر مقایسه شدند. کلیه‌ی نتایج نشان‌دهنده‌ی کمپلکس پایدارتر Ca^{2+} نسبت به کمپلکس‌های Na^+ و K^+ می‌باشند. قطر و بار کاتیون‌ها، سایز حفره، تعداد اتم‌های دهنده و وجود گروه‌های عاملی الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی لیگاند از جمله عواملی اند که بر روی پایداری کمپلکس‌ها تأثیر گذارند. تأثیر گروه عاملی جانشین شده بر روی لیگاند بر روی میزان پایداری کمپلکس‌های حاصل، با مقایسه نتایج حاصل از تشکیل کمپلکس‌های فلزات قلیایی لیگاند PA15C5 با نتایج حاصل از لیگاند PhA15C5 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کمپلکس‌های حاصل از PA15C5 به دلیل اثر الکترون‌دهندگی گروه n- پروپیل (در مقابل اثر الکترون‌کشندگی گروه فیل در PhA15C5) که باعث افزایش آنتالپی تشکیل آنها می‌گردد، پایدارترند. همچنین نتایج حاصل از محاسبات ضریب توزیع استخراج نشان می‌دهند که کاتیون‌های فلزی Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} می‌تواند به خوبی توسط لیگاند PA15C5 مورد استخراج قرار گیرند.

۵. مراجع

- [1] C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7017.
- [2] D.W. Kim, B.M. Kang, *J. Rad. Nu. Chem.*, 256 (2003) 81.
- [3] F. Sannicolo, E. Brenna, T. Benincori, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2167.
- [4] B. Leska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, *J. Mol. Chem.*, 287 (2008) 165.
- [5] Y. Kanzaki, N. Suzuki, *J. Phys.Chem.*, 106 (2002) 988.
- [6] GaussView 4.1.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (2006).
- [7] Gaussian 03, Revision B.05, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R.Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Liashenko, P. Piskorz, I.Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A.Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [8] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [9] R. Ghajari, M.Sc. Thesis, Islamic Azad University, Marvdasht Branch, Faculty of Science, Department of Chemistry, (2012).
- [10] L.M. Antonov, V.B. Kurteva, *Tetrahedron*, 24 (2010) 4292.
- [11] D. Feller, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 2723.
- [12] E.D. Glendening, D. Feller, M.A. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 10657.
- [13] D. Feller, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 2723.
- [14] D. Feller, M.A. Thompson, R.A. Kendall, *J. Phys.Chem.*, 101 (1997) 7292.
- [15] S.E. Hill, D. Feller, E.D. Glendening, *J. Phys.Chem.*, 102(1998) 3813.