



## مطالعه جداسازی فلزات سنگین کبالت، نیکل، کروم، روی و سرب از حلال کلروفرم متانول (۰.۵۰-٪) توسط ترکیبات پاراترسیو بوتیل کلیکس [۶] آرن در دمای ۲۵°C به روش طیف سنجی UV-VIS

افسانه امیری\*<sup>۱</sup>، امیر حسین محسن صرافی<sup>۱</sup>، فاطمه پیروزی<sup>۱</sup>، محسن نجفی رودباری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

<sup>۲</sup> دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۹/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۱/۱۱

### چکیده

تلاش‌های زیادی برای طراحی سیستمی صورت گرفته است که بتواند به صورت انتخاب پذیری با نمونه هدف برهمکنش داشته باشد و برای شناسایی مولکولی فرآیند استفاده شود. کلیکس آرن‌ها دسته‌ای از ماکروسیکل‌های سنتزی هستند که توسط واکنش استخلاف‌های پارای فنل و فرمالدهید در محیط قلیایی حاصل می‌شوند. مشتقات متنوعی از کلیکس آن دارای حلقه‌های کوچک و بزرگ است که با کنترل خوب اندازه حلقه به توجه به تغییر  $n$  (تعداد گروه‌های فنلی) و استخلاف‌های متصل به بالا و پایین حلقه‌ی کلیکس آرنی در Calix[n]arene می‌توان ماکرو مولکول‌های سنتزی متنوع با کاربردهای مختلفی را تولید کرد. در این تحقیق ثابت پایداری کاتیون‌های فلز و دو Calix[n]arene در حلال ۵۰-٪ کلروفرم-متانول در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شده است. از دو مشتق پارا-ترسیو بوتیل کلیکس [۴] آرن و پارا-ترسیو بوتیل کلیکس [۶] آرن که تحت عنوان کلیکس آرن‌های مادر مشهور هستند، استفاده شده است که هر یک از ترکیبات کلیکس آرنی مورد مطالعه با پنج یون فلزی ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) تشکیل کمپلکس داده‌اند. نسبت فلز به لیگاند توسط روش نسبت مولی محاسبه شده است و برای هر کمپلکس نسبت ۱:۱ حاصل شده است و با استفاده از روش Datan ثابت تشکیل کمپلکس برای یون‌های  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  به ترتیب  $0.11 \pm 0.03$ ,  $0.11 \pm 0.03$ ,  $0.11 \pm 0.03$ ،  $0.11 \pm 0.03$  و  $0.10 \pm 0.03$  به دست آمده است و برای کمپلکس‌های کلیکس [۶] آرن با تمامی یون‌های فلزی نتایج یکسان  $0.62/3$  با انحراف معیارهای متفاوت نزدیک به هم حاصل شده است.

واژه‌های کلیدی: پارا-ترسیو بوتیل کلیکس/n آرن، ثابت تشکیل کمپلکس، کلروفرم-متانول، روش Datan.

\* عهده دار مکاتبات: افسانه امیری

نشانی: تهران- میدان قدس- خیابان سیمای ایران- مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی- دانشکده ی علوم- گروه شیمی

تلفن: ۰۹۱۹۲۱۵۵۰۹۴ پست الکترونیکی: afsaamiri@gmail.com

## ۱. مقدمه

کلیکس آر‌ن‌ها نام خانواده‌ای از ماکروسیکل‌های سنتزی است که ساختار آن‌ها به دلیل ضعف تکنیک‌های تجزیه‌ای تا سال‌ها پس از تهیه آن‌ها شناسایی نشده بود. این مولکول‌ها متشکل از حلقه‌های فنلی هستند که در موقعیت ارتو نسبت به گروه هیدروکسیل توسط پل‌های متیلنی، به یکدیگر متصل شده‌اند. بخشی از مولکول که در آن گروه‌های هیدروکسیل قرار داشته و به دلیل جمع‌تر بودن دهانه آن به قسمت پایین گلدان شباهت دارد را بخش پایینی (Lower Rim) و جهت دیگر مولکول را بخش بالایی (Upper Rim) می‌نامند.

کلیکس آر‌ن‌ها ترکیباتی هستند که اغلب آن‌ها در آب نامحلول بوده و تنها در برخی از حلال‌های آلی قابل حل هستند. اولین گزارش در مورد کمپلکس‌کنندگی کلیکس آر‌ن‌های مادر توسط ایزات (R.M. Izatt) و همکارانش ارائه شد [۱-۲]. آن‌ها نشان دادند که کلیکس [n] آر‌ن‌های استخلاف نشده (n = ۴، ۶ و ۸) اسیدهای ضعیفی هستند که قادر به کمپلکس کردن یون‌های فلزی در محیط‌های اسیدی و خنثی نیستند. برخی مشخصه‌ها و ویژگی‌های کلیکس آر‌ن‌ها باعث شده است تا تنوع در خواص و رفتارهای یون‌گزینی این مولکول‌ها نسبت به سایر پذیرنده‌های معمول هم چون اترهای تاجی، کریپتاند‌ها و ... وسیع‌تر باشد. این مشخصه‌ها به طور خلاصه عبارتند از:

الف- روش تهیه ساده و سریع؛ کلیکس آر‌ن‌های مادر (استخلاف نشده) سنتزهای یک مرحله‌ای دارند [۳].

ب- امکان استخلاف آن‌ها با گروه‌های کمپلکس‌کننده مختلف در موقعیت هیدروژن فنلی (بخش پایینی) و یا هیدروژن‌های موقعیت پارا نسبت به گروه‌های هیدروکسیل (بخش بالایی)، و دستیابی به لیگاند‌هایی با خواص متفاوت است [۴].

ج- امکان تغییر در خواص یون دوستی از طریق تغییر در اندازه حفره یون دوست آن‌ها با تغییر در تعداد واحدهای آروماتیک [۵].

د- تغییر در خواص یون دوستی مولکول با تغییر در کنفورماسیون کلیکس [۴] آر‌ن‌های استخلاف شده [۶].

یکی از مشخصه‌های کلیکس آر‌ن‌ها انعطاف‌پذیری کنفورماسیونی

آن‌ها است که بر اثر چرخش آزاد واحدهای آروماتیک حول پل‌های متیلنی، رفتارهای دینامیکی حاصل می‌شود که به واسطه آن ایزومرهای کنفورماسیونی مختلف با اندازه و شکل‌های متفاوت حفره ایجاد می‌شود [۷-۸].

به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل در کلیکس [۴] آر‌ن استخلاف نشده، مولکول، ساختار کنفورماسیونی مخروطی خود را در محلول به همان صورتی که در حالت جامد دارد حفظ می‌کند [۹-۱۱]. به هنگام استخلاف نمودن هیدروژن‌های فنلی کمربند پیوند هیدروژنی شکسته شده و امکان چرخش حلقه‌ای آروماتیک به وجود می‌آید.

عوامل مختلفی مثل حلال و کاتیون‌های فلزی باز مورد مصرف در هنگام سنتز، بر نوع کنفورماسیون و بازدهی محصول تأثیر می‌گذارند. به طور مثال در تترا-O-آلکیل کلیکس [۴] آر‌ن به علت پیوند هیدروژنی، کنفورماسیون مخروطی، پایداری لازم را ندارد و تعادل مخروطی-جزئی، مخروطی تترا-O-آلکیل کلیکس [۴] آر‌ن تحت تأثیر قطبیت حلال است و با افزایش قطبیت حلال درصد مخروطی به طور خطی افزایش می‌یابد. برای کلیکس [۶] آر‌ن‌ها، حفره از کلیکس [۴] آر‌ن‌ها بزرگتر و برای مولکول‌ها، میزبان مناسبتری است. نقش کنفورماسیون در این کلیکس‌ها خیلی مهم است و چهار کنفورماسیون مختلف محتمل است. کلیکس [۴] آر‌ن استخلاف شده چهار شکل کنفورماسیونی پایدار می‌تواند به خود بگیرد، کنفورماسیون‌های مخروطی، جزئی مخروطی، متناوب ۱ و ۲ و متناوب ۳ و ۴. کنترل خوب اندازه حلقه کلیکس آر‌ن‌ها با تغییر اندازه n و وجود گروه‌های عاملی مختلف، مولکول‌های متنوع با کاربردهای مختلفی را تولید می‌کنند.

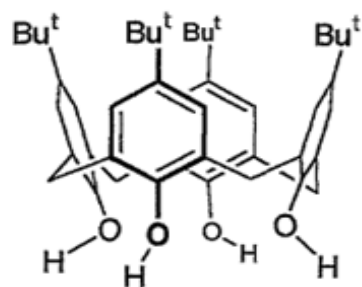
مشقات کلیکس آر‌ن در دو دهه گذشته در واکنش‌های کاتالیستی استفاده می‌شدند که این به دلیل پایدار بودن زیاد در برابر هیدرولیز است. این فاکتوری است که آن را به عنوان کاتالیزگر، بسیار مفید می‌دانند.

گرچه زمان به نسبت کوتاهی از طرح کلیکس آر‌ن‌ها به عنوان گروهی از ماکروسیکل‌های سنتزی نمی‌گذرد، تعداد مطالعات زیاد مرتبط با خواص یون دوستی این ترکیبات نشان از اهمیت آن‌ها در

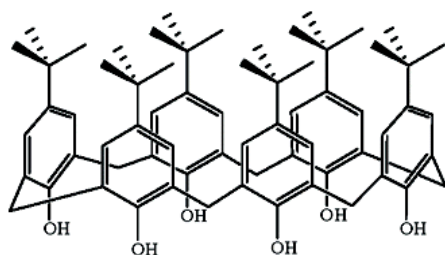
exo پایدار می‌شود [۲۱]. غالب پژوهش‌های انجام شده در مطالعه کمپلکس شدن کلیکس آرن ها با یون‌های قلیایی، قلیایی خاکی و لانتانیدها بوده است. در این پژوهش کمپلکس شدن فلزهای واسطه با کلیکس [۴]آرن و کلیکس [۶]آرن نیز مورد بررسی قرار گرفته است. کلیکس [۶] آرن دارای حفره بزرگتری نسبت به کلیکس [۴]آرن است. در این تحقیق کلیکس آرن های مورد نظر با پنج یون  $Cr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  تشکیل کمپلکس می‌دهند. با توجه به طیف‌های فرابنفش UV حاصل از کمپلکس و نرم‌افزار کامپیوتری ثابت تشکیل کمپلکس‌های تهیه شده تعیین می‌شود. در انتها توسط یکی از روش‌های تعیین استوکیومتری کمپلکس، استوکیومتری کمپلکس‌های تشکیل شده تعیین می‌شود.

## ۲. مواد شیمیایی مورد استفاده

کلیکس [۴]آرن calixparent (p-tert-butylcalix[4]arene) (شکل ۱) و کلیکس [۶]آرن (p-tert-butylcalix[6]arene) (شکل ۲) مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۱- ساختار پارا-توسیو- بوتیل کلیکس ۴ آرن.



شکل ۲- ساختار پارا-توسیو- بوتیل کلیکس ۶ آرن.

زمینه «شناخت انتخابی یون‌ها» دارد. کلیکس آرن‌هایی که در این مطالعه مورد استفاده گرفته‌اند شامل چهار و شش حلقه بنزن است که به صورت مخروطی ترتیب یافته‌اند، بنابراین گروه‌های هیدروکسیل، برومید و پروپوکسی تشکیل کره کنوردینه‌ای را می‌دهند که کاتیون‌های فلزی می‌تواند به آن متصل شود. استخلاف‌های متفاوت در بخش پایینی اندازه حفره و سختی مولکول را تغییر می‌دهند و آن را برای تشکیل کمپلکس‌های متنوع کاتیون‌های قلیایی آماده می‌سازند [۱۲].

این خواص با روش‌ها و تکنیک‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته‌اند: مطالعه استخراج مایع- مایع و بررسی انتقال از درون غشای مایع حاوی این لیگاندها [۱۳-۱۴]، مطالعه کمپلکس شدن یون‌های فلزی و تعیین پایداری این کمپلکس‌ها با استفاده از طیف سنجی ماوراء بنفش/مرئی [۱۵-۱۶] و رزونانس مغناطیسی هسته [۱۷-۱۸] و مطالعات نظری مبتنی بر دینامیک مولکولی و تحلیل ساختار کریستالی کمپلکس‌ها [۱۹-۲۰] از جمله روش‌هایی هستند که مورد توجه قرار گرفته‌اند.

مطالعات اخیری که توسط دنامور (De Namor) صورت گرفته در مورد تأثیر محیط بر روی اتصال یون‌های فلزی به بخش پایینی است. تمام این مطالعات به دلیل اهمیت برهمکنش کلیکس آرن با حلال نسبت به دیگر ماکروسیکل‌ها بواسطه توانایی حفره هیدروفوبیک نسبت به میزبانی گونه‌های مهمان است. درگیری استونیتریل در حفره هیدروفوبی لیگاند "اثر اکستریک" را نشان می‌دهد که توسط آن حفره هیدروفوبی گروه کاتیون را به درون خود می‌کشد و نسبت به لیگاندهای آزاد پذیرنده آن خواهد بود. آنها دریافتند که در حلال  $CCl_3$  و  $CDC_{13}$ ، گروه‌های مهمان  $CH_3Y$  و  $CH_2XY$  مدهای اتصالی متفاوتی را با اسیدیتیه مهمان  $CH_2XY$  نشان می‌دهند که این اسیدیتیه جائیکه به نظر نمی‌آید اسیدیتیه مهمان پارامتر منحصر به فردی در تعیین پایداری کمپلکس با مهمان  $CH_3Y$  باشد، تأثیر قوی را بر کارآمدی پیوند می‌گذارد. حلال کلروفرم کمپلکس لیگاند با فلز قلیایی را در حالت endo پایدار می‌کند. در واقع حلال قطبی ضعیف کمپلکس endo را پایدار می‌کند و در حلال قطبی قوی همانند استونیتریل، کمپلکس

### ۵. سخت افزار و نرم افزار کامپیوتری

تمام طیف‌های جذبی به ازای هر نانومتر در پنج نقطه داده‌ی حاصل و در قالب ASCII به کامپیوتر داده می‌شود. نرم‌افزارهای به کار رفته شامل: DATAN3.1 است.

### ۶. بحث و بررسی نتایج

برای محاسبه‌ی ثابت تشکیل کمپلکس به روش DATAN، ابتدا باید تعداد گونه‌های جاذب حاضر در محیط، از روی ماتریس داده‌های طیفی در غلظت‌های متفاوت فلز محاسبه گردند. محاسبه‌ی تعداد گونه‌های جاذب:

تمامی محاسبات بر این مبنا است که همه‌ی نمونه‌ها، حاوی  $r$  گونه‌ی شیمیایی جاذب در غلظت‌های متفاوت فلز است. در مرحله‌ی اول، داده‌های طیفی حاصل از نمونه‌ها در یک ماتریس  $A$  به صورت عددی ذخیره می‌گردند.

در این حالت ماتریس  $A$  با ابعاد  $n \times m$  آن چنان است که جذب‌های اندازه‌گیری شده در طول موج‌های مختلف در ستون‌ها و نمونه‌ها در ردیف‌های ماتریس  $A$  قرار می‌گیرند. در این حالت ماتریس  $A$ ، ترکیب خطی از ماتریس  $C$  با ابعاد  $n \times r$  حاوی غلظت‌های  $r$  گونه‌ی موجود در نمونه‌ها به‌عنوان ستون و ماتریس  $V$  با ابعاد  $r \times m$  حاوی پاسخ‌های طیفی  $r$  گونه‌ی موجود به صورت ردیف است.

$$A = CV + E' \approx CV = \sum_{i=1}^r C_i V_i \quad (1-6)$$

(ماتریس  $E$  حاوی نوفه است.)

تعداد گونه‌ها و ماتریس‌های  $C$  و  $V$  می‌بایستی محاسبه گردند. ماتریس  $A$  به حاصلضرب دو ماتریس  $T$  و  $P$  تجزیه می‌گردد:

$$A = TP' + E \approx TP' = \sum_{i=1}^r t_i p_i' \quad (2-6)$$

در این جا بردارهای امتیاز  $t_i$  و بردارهای بارگذاری  $p_i$  ساختارهایی ریاضی است که به صورت مستقیم به غلظت‌ها و طیف‌های گونه‌ها مربوط نمی‌گردند.

کلکس آرِن‌های مورد استفاده از شرکت Merck تهیه شده‌اند. حلال مورد استفاده کلروفرم-متانول (۵۰٪-۵۰٪) است. متانول و کلروفرم مورد استفاده از شرکت Romil است. با توجه به حلال مورد استفاده باید از نمک‌هایی استفاده می‌شد که در این حلال قابل حل باشند. بعد از بررسی تجربی، تعدادی از نمک‌ها نتیجه شده است که شامل سولفات‌روی، کلرید کروم، نترات کبالت، سولفات نیکل و استات سرب می باشد زیرا همه آنها در حلال مورد نظر حل می‌شوند و به جز سرب بقیه آنها در یک دوره از جدول تناوبی قرار دارند.

### ۳. دستگاه‌های مورد نیاز

در این تحقیق از دستگاه اسپکتروفتومتری JASCO (V 530)، سل ۱ cm استفاده شده است.

### ۴. روش کار

محلول‌ها  $1 \times 10^{-4}$  مولار نمک‌های سولفات روی، کلرید کروم، نترات کبالت، سولفات نیکل و استات سرب در حلال متانول-کلروفرم (۵۰٪-۵۰٪) تهیه شده است. از کلکس [۴]آرن (calix parent) و کلکس [۶]آرن محلول‌های  $1 \times 10^{-4}$  مولار تهیه شده است.

به کمک میکروپیپت به مقدار  $1500 \mu\text{l}$  از محلول  $1 \times 10^{-4}$  مولار کلکس [۴]آرن درون سل ریخته و سپس از آن طیف گرفته شده است. در مرحله بعدی به میزان  $100 \mu\text{l}$  از محلول  $1 \times 10^{-4}$  مولار تهیه شده از یکی از نمک‌ها به محلول درون سل اضافه شد و به خوبی همزده شد تا کمپلکس مورد نظر تشکیل شود و مجدداً از آن طیف گرفته شد. هر بار بعد از طیف‌گیری مقدار  $100 \mu\text{l}$  دیگر اضافه و بعد طیف‌گیری تکرار شد تا این که نسبت فلز به لیگاند ۱:۲ شود. برای چهار نمک فلزی دیگر هم به همین ترتیب عمل شده است. همین کار برای کلکس [۶]آرن هم تکرار شده است. ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های حاصل توسط نرم‌افزار DATAN3.1 محاسبه شده است.

(۵) همگرایی را کنترل می‌کند. اگر همگرایی حاصل شده باشد به مرحله ۶ می‌رود، در غیر این صورت از مرحله ۲ تا ۵ دوباره تکرار می‌شود.

(۶) ماتریس باقی مانده E محاسبه می‌شود:

$$E = A - t_1 p_1' \quad (۱۱-۶)$$

E را به عنوان یک ماتریس A جدید به کار می‌برد و جفت بردارهای بارگذاری و امتیاز بعدی را با تکرار روش، از مرحله ۱ محاسبه می‌نماید. این مراحل تا زمانی که ماتریس خطای باقی مانده E فقط حاوی نوفه باشد، ادامه پیدا می‌کند.

محاسبه r با انجام یک تست  $\chi^2$  (chi2) انجام می‌گیرد. الگوریتم تست  $\chi^2$  به صورت ذیل است:

$$I = 1 \quad (۱)$$

(۲) محاسبه  $\chi^2$  برای ماتریس A با استفاده از با اهمیت ترین بردارهای امتیاز  $t_i$  و بارگذاری  $A_i$ :

$$\chi^2(I) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(a_{ij} - \sum_{k=1}^I t_{ik} p_{kj}')^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (۱۲-۶)$$

$\sigma_{ij}$  انحراف استاندارد همراه با اندازه گیری  $a_{ij}$  است. در این جا فرض

بر این است که واریانس در میان کل داده‌ها ثابت است.

(۳) محاسبه  $\chi_r^2$  کاهش یافته:

$$\chi_r^2(I) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(a_{ij} - \sum_{k=1}^I t_{ik} p_{kj}')^2}{\sigma^2(n-1)(m-1)} \quad (۱۳-۶)$$

(۴) I یک واحد افزایش می‌یابد و مقدار  $\chi_r^2$  کاهش یافته جدید

محاسبه می‌گردد. تعداد گونه‌های طیفی مستقل (r)، مقداری از I

خواهد بود که برای آن  $\chi_r^2$  کاهش یافته مینیمم باشد.

نتایج حاصل، شامل رسم بردارهای امتیاز و بارگذاری برای کمپلکس پنج فلز (Co, Cr, Pb, Ni, Zn) با Calix[4] arene و

با در نظر گرفتن این که ماتریس A ترکیب خطی از ماتریس C و V است و معادله (۶-۱) ماتریس مرجع R با ابعاد  $r \times r$  وجود دارد که معادلات زیر برای آن صدق می‌کند:

$$A = CV = C(RR^{-1})V = (CR)(R^{-1}V) = TP' \quad (۳-۶)$$

$$T = CR \quad (۴-۶)$$

$$P' = R^{-1}V \quad (۵-۶) \quad (۱۱-۵)$$

اگر R مشخص شود، پاسخ‌های طیفی V و غلظت‌های C گونه‌ها از ماتریس‌های T و P محاسبه می‌گردند:

$$C = TR^{-1} \quad (۶-۶)$$

$$V = RP' \quad (۷-۶)$$

R ماتریس دیاگونال  $r \times r$  است که در آن  $r_{ii} = r_i$  لذا در ابتدا باید r یا تعداد گونه‌های جاذب در نمونه تعیین شود.

برای محاسبه تعداد گونه‌های جاذب در نمونه، ماتریس A توسط الگوریتم NIPALS تجزیه می‌گردد تا ماتریس‌های امتیاز T و بارگذاری P مشخص گردند. الگوریتم NIPALS به صورت زیر عمل می‌کند:

(۱) ستونی را در ماتریس A با بزرگترین واریانس، به عنوان مقدار اولیه برای بردار  $t_1$  انتخاب می‌کند.

(۲) بردار بارگذاری مربوطه را به صورت زیر محاسبه می‌کند.

$$p_1' = t_1' A / t_1' t_1 \quad (۸-۶)$$

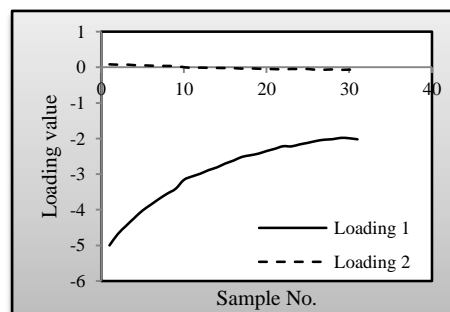
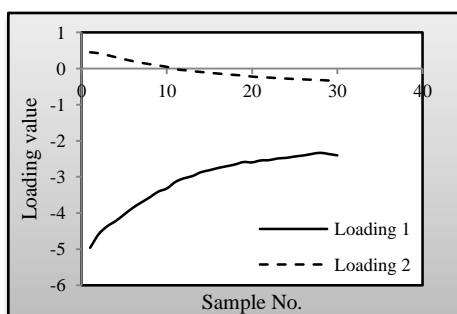
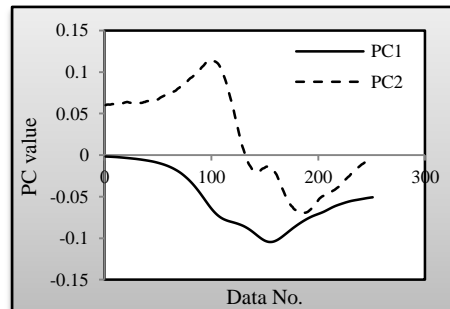
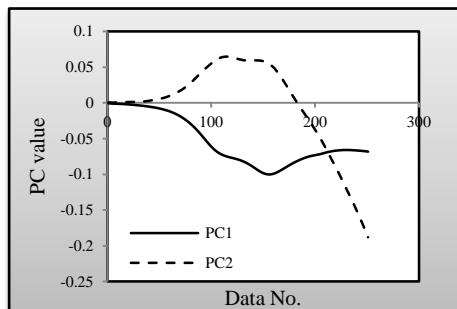
(۳)  $p_1$  را به طول واحد با ضرب کردن در C نرمالیزه می‌کند:

$$c = 1 / (p_1' p_1)^{1/2} \quad (۹-۶)$$

(۴) بردار امتیاز جدید را محاسبه می‌کند.

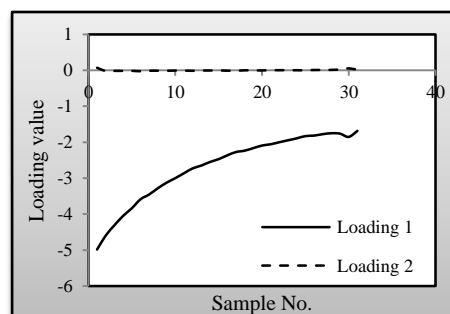
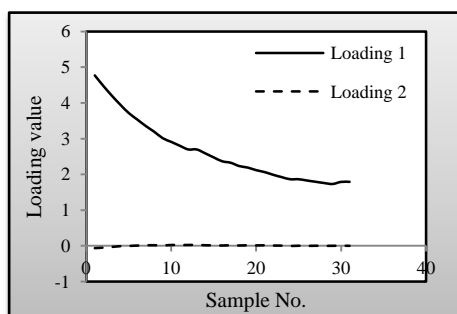
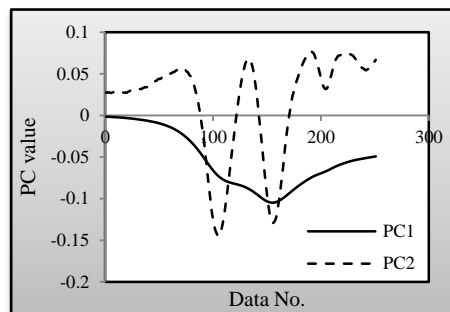
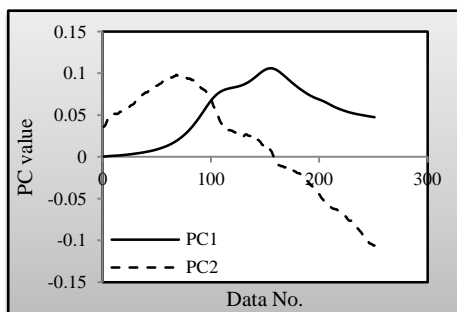
$$t_1 = A p_1 \quad (۱۰-۶)$$

arene [6] Calix در حلال متانول کلروفرم 50%-50٪ ارائه شده است (شکل‌های 1 تا 10).



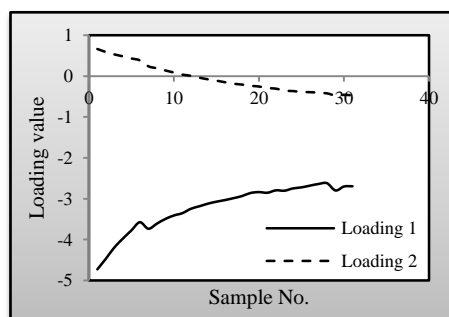
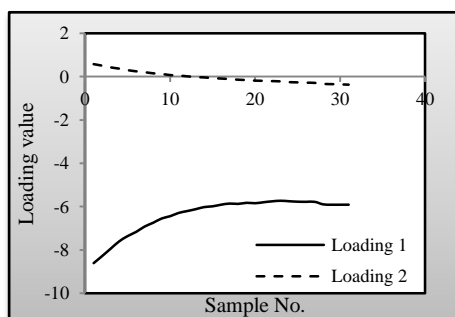
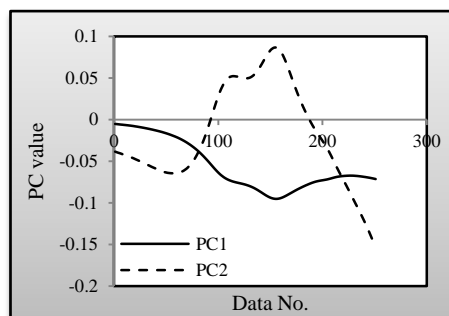
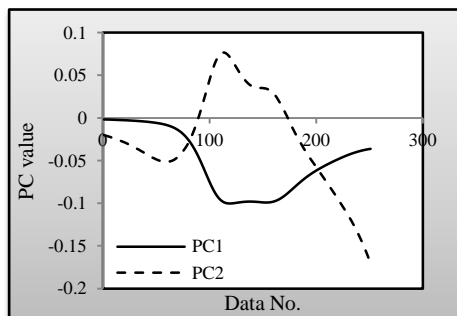
شکل 3- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Cr-Calix[4] arene.

شکل 1- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Zn-Calix[4] arene.



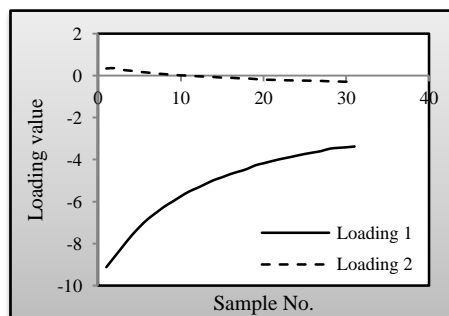
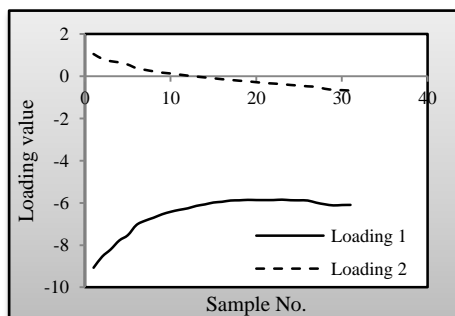
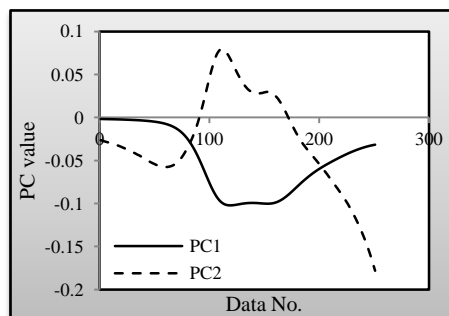
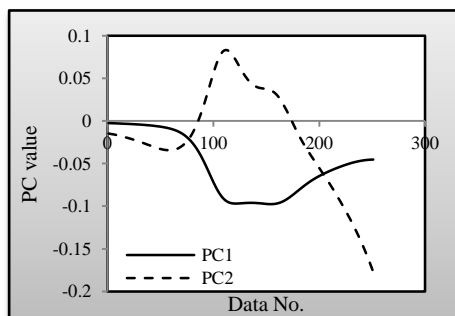
شکل 4- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Ni-Calix[4] arene.

شکل 2- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Co-Calix[4] arene.



شکل ۷- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Ni-Calix[6] arene.

شکل ۵- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Pb-Calix[4] arene.

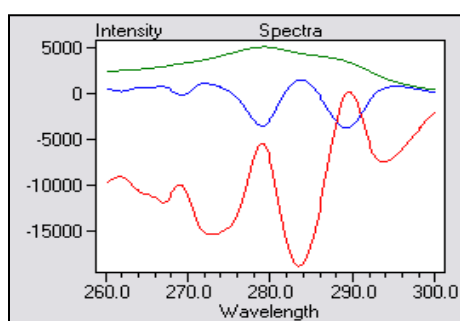


شکل ۸- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Cr-Calix[6] arene.

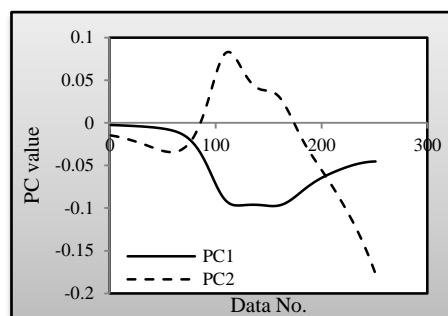
شکل ۶- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Co-Calix[6] arene.

همان‌طور که در این نمودارها مشخص است، تجزیه‌ی اجزای اصلی برای داده‌های ماتریس جذبی در غلظت‌های متفاوت فلز، سه فاکتور اصلی را نشان می‌دهد. این فاکتورها مربوط به سه گونه‌ی فلز، کلیکس آرین و کمپلکس فلز-کلیکس آرین است که نشان‌دهنده‌ی تشکیل یک کمپلکس ۱:۱ است. در شکل‌های ۱۱ تا ۲۰ پاسخ‌های طیفی محاسبه شده مربوط به اجزاء فلز (M)، لیگاند (L) و کمپلکس (ML) ارائه گردیده‌اند.

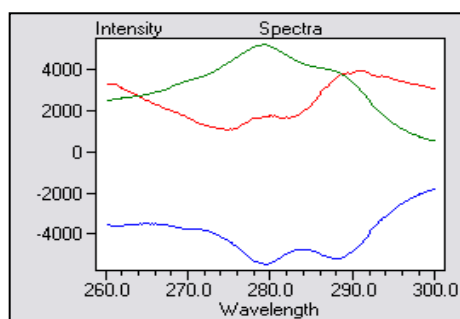
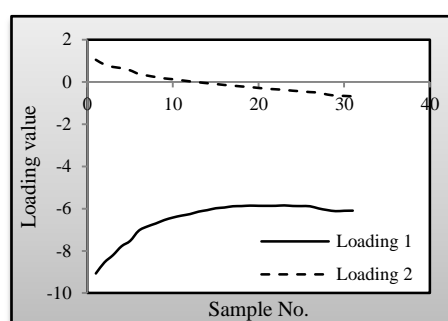
سبز: L قرمز: ML آبی: M



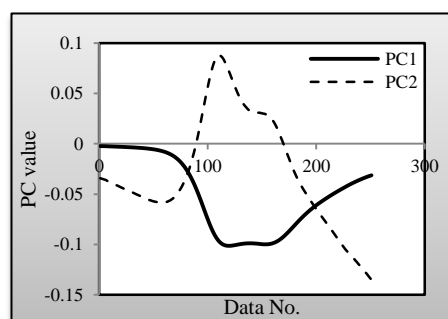
شکل ۱۱- پاسخ‌های طیفی اجزاء L, M و ML برای کمپلکس Zn-Calix[4] arene



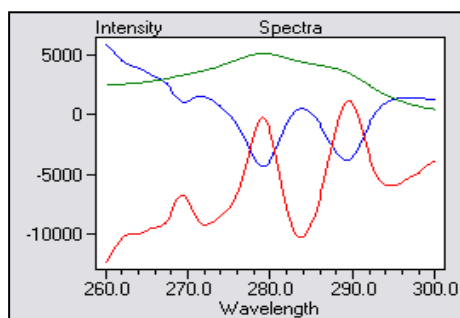
شکل ۹- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Pb-Calix[6] arene



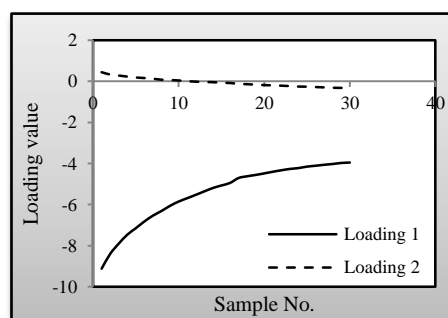
شکل ۱۲- پاسخ‌های طیفی اجزاء L, M و ML برای کمپلکس Co-Calix[4] arene



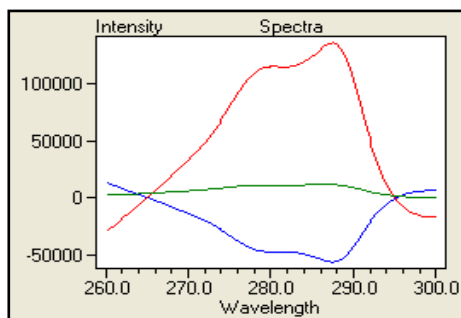
شکل ۱۰- بردار امتیاز (بالا) و بارگذاری (پایین) برای کمپلکس Zn-Calix[6] arene



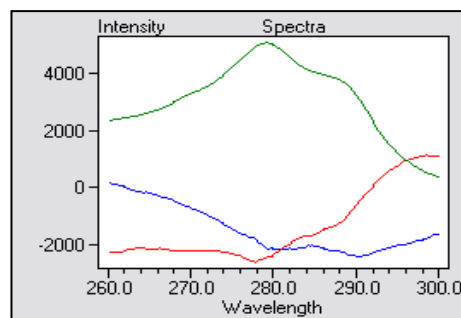
شکل ۱۳- پاسخ‌های طیفی اجزاء L, M و ML برای کمپلکس Cr-Calix[4] arene



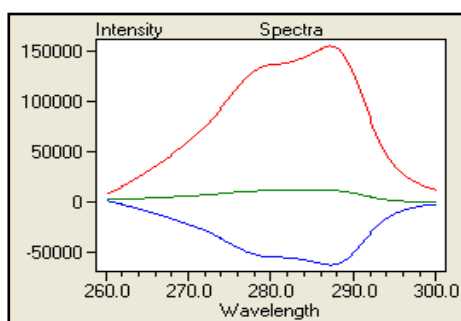




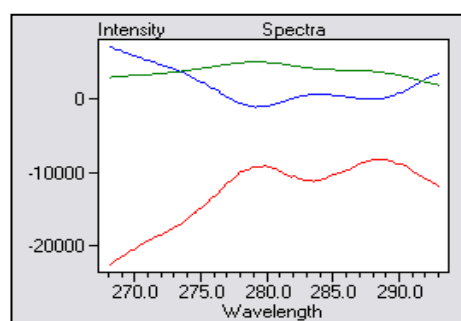
شکل ۱۸- پاسخ‌های طیفی اجزاء M, L و ML برای کمپلکس arene Calix[6]-Cr.



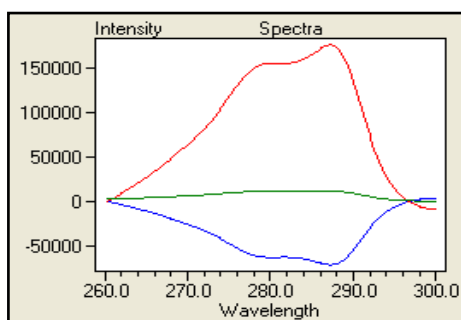
شکل ۱۴- پاسخ‌های طیفی اجزاء M, L و ML برای کمپلکس arene Calix[4]-Ni.



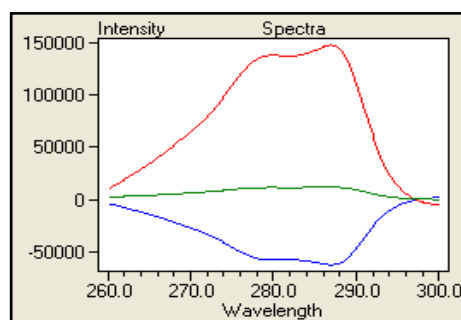
شکل ۱۹- پاسخ‌های طیفی اجزاء M, L و ML برای کمپلکس arene Calix[6]-Pb.



شکل ۱۵- پاسخ‌های طیفی اجزاء M, L و ML برای کمپلکس arene Calix[4]-Pb.



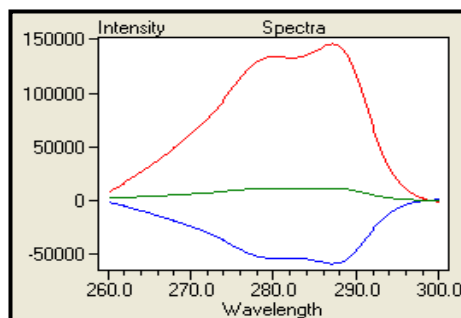
شکل ۲۰- پاسخ‌های طیفی اجزاء M, L و ML برای کمپلکس arene Calix[6]-Zn.



شکل ۱۶- پاسخ‌های طیفی اجزاء M, L و ML برای کمپلکس arene Calix[6]-Co.

بعد از مشخص شدن تعداد گونه‌های طیفی مستقل، DATAN به وسیله برنامه‌ی چرخش با کاربرد بردارهای امتیاز و بارگذاری محاسبه شده توسط الگوریتم NIPALS و تست  $\chi^2$  و به کمک روابط تعادلی ماتریس R، ثابت تشکیل، غلظت‌ها و نمودارهای طیفی گونه‌ها را محاسبه می‌نماید. در صورتی که رابطه‌ی تشکیل کمپلکس ذیل را در نظر بگیریم:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (۱۴-۶)$$



شکل ۱۷- پاسخ‌های طیفی اجزاء M, L و ML برای کمپلکس arene Calix[6]-Ni.

همچنین با استفاده از معادله‌ی (۶-۱۲) غلظت لیگاند به دست می‌آید:

$$C_L = [L] + K[L] \frac{C_M}{1+K[L]} \quad (۶-۲۵)$$

$$C_L + K C_L [L] = [L] + K[L]^2 + K[L] C_M \quad (۶-۲۶)$$

و حاصل محاسبه، به شکل زیر است:

$$[L] = \frac{(K C_L - K C_M - 1) + [(1 + K C_M - K C_L)^2 + 4 K C_L]^{1/2}}{2K} \quad (۶-۲۷)$$

با توجه به مقادیر محاسبه شده برای [M]، [L] و [ML] و نوآرایی معادلات (۶-۱۵) تا (۶-۱۷)، ماتریس R محاسبه می‌گردد.

در عمل، غلظت‌های گونه‌ها از روی روابط تعادلی برای مقادیر پیش فرض K محاسبه و سپس با مقادیر غلظت‌های تعیین شده توسط الگوریتم ROTATION از روی طیف‌های اندازه‌گیری شده با کمک ماتریس R و معادله‌ی (۵-۴) مقایسه می‌گردند. pK با پیدا کردن مینیمم مجموع مربعات باقی‌مانده‌های حاصل از مقایسه، تعیین می‌شود. این امر با روش مینیمم کردن انجام می‌گیرد که در طی آن، مینیمم سطح مجموع مربعات باقی‌مانده‌ها مشخص می‌شود. چون این سطح می‌تواند چندین مینیمم داشته باشد، روش با انتخاب مقادیر pK در گستره‌ی ۰-۱۴ تکرار می‌شود. این عمل با مقدار اولیه‌ی pK=۰ شروع و سپس هر بار به pK مقداری افزوده شده و محاسبه تکرار می‌گردد. هر چقدر میزان افزایش بین pKها کوچک تر باشد، تعداد مراحل محاسبه بیشتر می‌شود و لذا شانس پیدا کردن مینیمم واقعی افزایش می‌یابد. مقادیر محاسبه شده K و pK برای کمپلکس این فلزات با کلیکس [۴]آرن و کلیکس [۶]آرن در زیر آمده است. مقادیر محاسبه شده K و pK برای کمپلکس این فلزات با کلیکس [۴]آرن و کلیکس [۶]آرن در زیر آمده است.

یک نمونه از منحنی مینیمم سطح مجموع مربعات باقی‌مانده مقایسه pK محاسبه شده مربوط به فلز-کلیکس آرن در نمودارهای زیر نشان داده شده است (شکل ۲۱).

اگر سه جزء، طیف‌های هم‌پوشانی کننده داشته باشند، رابطه‌ی بین بردارهای هدف و غلظت به صورت زیر خواهد بود:

$$t_1 = r_{11}[M] + r_{12}[ML] + r_{13}[L] \quad (۶-۱۵)$$

$$t_2 = r_{21}[M] + r_{22}[ML] + r_{23}[L] \quad (۶-۱۶)$$

$$t_3 = r_{31}[M] + r_{32}[ML] + r_{33}[L] \quad (۶-۱۷)$$

بردارهای غلظت از روابط تعادلی و غلظت‌های CM و CL برای مقادیر متفاوت K محاسبه می‌گردند و به بردارهای هدف منطبق می‌شوند. بهترین انطباق، K و عناصر ماتریس را تعیین می‌کند.

$$C_M = [M] + [ML] \rightarrow C_M = [M] + K [M] [L] \rightarrow C_M = [M] (1 + K [L]) \quad (۶-۱۸)$$

$$C_L = [L] + [ML] \rightarrow C_L = [L] + K [M] [L] \rightarrow C_L = [L] (1 + K [M]) \quad (۶-۱۹)$$

از معادله‌ی (۶-۱۹) بدست می‌آید:

$$[M] = \frac{C_M}{1+K[L]} \quad (۶-۲۰)$$

و از معادله‌ی (۶-۲۰) بدست می‌آید:

$$[L] = \frac{C_L}{1+K[M]} \quad (۶-۲۱)$$

با استفاده از معادله‌ی (۶-۲۰) غلظت فلز محاسبه می‌شود:

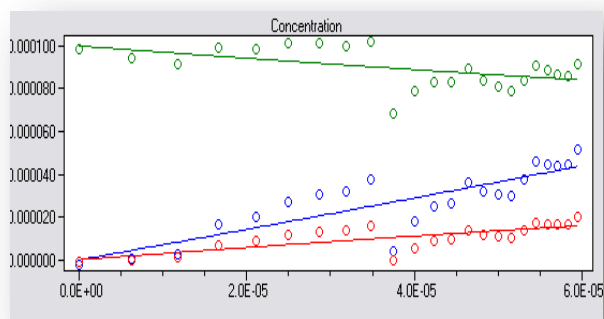
$$C_M = [M] + K[M] \frac{C_L}{1+K[M]} \quad (۶-۲۲)$$

$$C_M + K C_M [M] = [M] + K[M]^2 + K[M] C_L \quad (۶-۲۳)$$

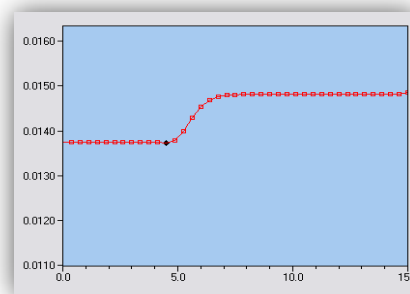
نتیجه‌ی حاصل عبارت است از:

$$[M] = \frac{(K C_M - K C_L - 1) + [(1 + K C_L - K C_M)^2 + 4 K C_M]^{1/2}}{2K} \quad (۶-۲۴)$$

شده از روابط تعادلی است.



شکل ۲۲- غلظت‌های محاسبه شده گونه‌های متفاوت برای تشکیل کمپلکس Zn-Calix[4]arene (سبز M، آبی ML، قرمز L).



شکل ۲۱- منحنی مینیمم سطح مجموع مربعات باقی‌مانده کمپلکس Ni-Calix[4]arene.

آزمایش برای هر یک از ترکیبات کلیکس آرنی هفت بار تکرار شده و میانگین گیری شده است.

## ۷. نتیجه گیری

روش‌های مدل سازی سخت به روش‌هایی گفته می‌شود که بر مبنای محاسبات صرفاً تعادلی بنا نهاده می‌شود و روش‌های نرم به روش‌هایی گفته می‌شود که بر مبنای روش‌های کاملاً محاسباتی است. چون روش DATAN از چندین متغیر استفاده می‌کند، جواب مناسب تری به ما می‌دهد. روش DATAN داده‌های ورودی بالایی دارد در واقع اطلاعات زیادی را وارد می‌کنیم، ممکن است ارتباطی بین داده‌ها وجود داشته باشد اما با محاسبه PCA احتمال وجود ارتباط خطی بین داده‌ها را حذف می‌کنیم که این از مزیت این روش است. روش DATAN برای تمام کمپلکس‌ها استفاده می‌شود.

بررسی ثابت تشکیل کمپلکس‌های حاصله بین کاتیون‌های فلزات به کار رفته و کلیکس آرنی‌های با ۴ و ۶ حلقه‌ی فنلی است. با توجه به شعاع یونی کاتیون‌های فلزات سنگین مورد مطالعه که به ترتیب زیر است:

$$(Zn:74 \text{ \AA}, Cr:61.5 \text{ \AA}, Co:53 \text{ \AA}, Ni:69 \text{ \AA}, Pb:119 \text{ \AA})$$

برای کاتیون‌های روی، نیکل، کبالت و کروم که همه دارای شعاع‌های یونی مشابه هستند و در یک دوره از جدول تناوبی قرار

(JQCS)

جدول ۱- مقادیر محاسبه شده pK برای کمپلکس فلزات با کلیکس آرنی با روش

.Datan	
فلزات	pK
Zn	$3/69 \pm 0/10$
Cr	$3/67 \pm 0/11$
Co	$3/65 \pm 0/11$
Ni	$4/34 \pm 0/11$
Pb	$4/54 \pm 0/10$

جدول ۲- مقادیر محاسبه شده pK برای کمپلکس فلزات با کلیکس آرنی با روش

.Datan	
فلزات	pK
Zn	$3/62 \pm 0/11$
Cr	$3/62 \pm 0/11$
Co	$3/62 \pm 0/10$
Ni	$3/62 \pm 0/11$
Pb	$3/62 \pm 0/10$

نمودار زیر نمونه‌ای از غلظت‌های محاسبه شده‌ی گونه‌های متفاوت را برای تشکیل کمپلکس فلز-کلیکس آرنی نشان می‌دهد (شکل ۲۲).

در این شکل، نقاط، نشان‌دهنده‌ی غلظت‌های محاسبه شده از تجزیه‌ی اجزای اصلی و خطوط، نشان‌دهنده‌ی غلظت‌های محاسبه

- [2] S.R. Izatt, R.T. Hawkins, J.J. Christensen and R.M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 63.
- [3] C.D. Gutsche, "Calixarenes. Monographs in Supramolecular Chemistry" Vol. 1, J.F. Stoddart (Ed), Royal Soc. Chem., Cambridge (1989).
- [4] J. Vicens and V. Bohmer, "Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1991).
- [5] F. Arnaud-neu, E.M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S.J. Harris, B. Kaitner, A.J. Lough, M.A. McKervey, E. Marques, B.L. Ruli, M.J. Schwing-Weil and E.M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8681.
- [6] K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda and S. Shinikai, *Tetradron Lett.*, 31 (1990) 7169.
- [7] V. Bohmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 713.
- [8] A. Ikeda and S. Shinkai, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1713.
- [9] M. Couuzzi, G.D. Andretti, V. Bocchi, A. Pochini and R. Uagaro, *J. Chem. Soc. Perkin Tranz2.*, 2 (1982) 1133.
- [10] A. Ikeda and S. Shinkai, *Chem. Rev.*, 97 (1997).
- [11] C.D. Gutsche and L.J. Bauer, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 4763.
- [12] A. Amiri, M. Monajjemi, K. Zare and S. Ketabi., *Phy & Chem of Liquids*, 44 (2006) 449.
- [13] M.R. Yaftian, M. Burgard, C.B. Dielman and D. Matt, *J. Membr. Sci.*, 144 (1998) 57.
- [14] L. Chen, X. He, B. Zhao and Y. Liu, *Anal. Chim. Acta.*, 417 (2000) 51.
- [15] K. Zare, P. Khazaeli Parsa, F. Gharib, M.R. Yaftian, F. Arnaud-neu, Z. Asfari, J. Vicens and M. Leroy, *Main Group Metal Chem.*, 24 (2001) 733.
- [16] F. Arnaud-neu, R. Arnecke, V. Bohmer, S. Fanni, L. M. Gordon, M.J. Schwing-Weil and W. Vogt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans2.*, 2 (1996) 1855.
- [17] M.R. Yaftian, M. Burgard, D. Matt, C. Wieser and C. Dieleman, *J. Incl. Phenom.*, 27 (1997) 127.
- [18] Y. Israeli and C. Detellier, *J. Phys. Chem. B.*, 101 (1997) 1897.
- [19] G. Barrett, M.A. Mckrevey, J.F. Malone, A. Walker, F. Arnaud-Neu, L. Guerra, M.J. Schwing-Weill, C.D. Gutsche and D.R. Stewart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1993) 1475.
- [20] M.J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, M.A. Mckrevey, *J. Phys. Chem.*, 5 (1992) 496.
- [21] B.S. Creaven, M. Deasy, C. McKenna, B.A. Murray and D. Tobin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 7 (2005) 1282.

دارند انتظار می‌رود که دارای ثابت تشکیل‌های مشابه باشند. در مورد روی، کبالت و کروم این قانون صادق است و هر چه اندازه یون بزرگ تر شود ثابت تشکیل کمتر می‌شود و این نشان می‌دهد که یون بزرگتر به سختی درون حفره جای می‌گیرد. اما در مورد نیکل مقدار ثابت تشکیل نسبت به کاتیون‌های همسایه پایین است که نشان دهنده اتصال نه چندان قوی این گونه کمپلکس‌ها که از نوع کمپلکس‌های گنجایشی (میزبان-میهمان) است، می‌باشد. ثابت تشکیل به قدرت نگه داشتن میزبان در داخل حفره میهمان وابسته است. لذا مطابقت حفره میزبان بر اندازه میهمان تأثیر بسیار زیادی بر روی ثابت تشکیل کمپلکس خواهد داشت. در مورد کلیکس [۶] آر آن با توجه به اندازه بزرگ حفره میزبان ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌ها با کاتیون‌های مختلف نتایج یکسانی حاصل شده است و این را می‌توان در مورد نتایج محاسبه شده از هر روش مشاهده نمود. نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند در کمپلکس‌های به دست آمده با روش محاسبه شده، به نسبت مولی ۱:۱ است. در مورد کلیکس [۴] آر آن با توجه به اندازه بزرگتر کاتیون فلزی سرب و مطابقت اندازه حفره کلیکس آر آن و کاتیون، کمپلکس پایدارتری حاصل خواهد شد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب پارا ترسیو بوتیل کلیکس [۴] آر آن را می‌توان بعنوان گیرنده‌ی مناسب قابل بازیافت برای جمع‌آوری فلزات سنگین اشاره شده از پساب‌های صنعتی مورد توجه قرار داد.

#### ۸. مراجع

- [1] R.M. Izatt, J.D. Lamb, R.T. Hawkins, P.R. Brown, S.R. Izatt and J.J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1782.