

محاسبه ثابت پایداری، پارامترهای ترمودینامیکی و استوکیومتری تشکیل کمپلکس بین لیگاندهای ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۱- (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN)- متانول (MeOH)

ملیحه صمدی کاظمی^{۱*}، عزیزاله نژادعلی^۲ و فرناز عزیزی^۲

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه آزاداسلامی، واحد یحضور، بجنورد، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور مشهد، مشهد، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۳/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۱۷

چکیده

در این تحقیق واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ با لیگاندهای ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون (DHAQ) و ۱- (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN)- متانول (MeOH) در دماهای مختلف با به کارگیری روش هدایت سنجی مورد مطالعه قرار گرفت. داده های هدایت سنجی نشان دادند که در همه موارد، استوکیومتری کمپلکس ها ۱:۱ [ML] می باشد بجز در واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون Cu^{2+} و لیگاند DHAQ در متانول خالص و مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN)- متانول (MeOH) با درصد مولی ۷۵ از استونیتریل که ۲:۱ [M₂L] به دست آمد. ثابت های پایداری کمپلکس ها با استفاده از نرم افزار Genplot و برازش غیرخطی داده های هدایت سنجی محاسبه گردید. همچنین داده های حاصل از آزمایش نشان دادند که ترتیب انتخاب گری لیگاندهای DHAQ و MAAQ نسبت به کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ علاوه بر لیگاند، با کسر مولی یک جزء از حلال مخلوط دو جزئی AN/MeOH تغییر می کند. مقدار پارامتر ترمودینامیکی ΔH_c° برای تشکیل کمپلکس ها از وابستگی دمایی ثابت های پایداری کمپلکس ها با دما بر اساس رسم معادله وانتروف و برازش خطی با استفاده از نرم افزار مذکور به دست آمد. نتایج نشان دادند که واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ با لیگاندهای فوق در سیستم های دو جزئی مورد مطالعه، گرماگیر هستند و در همه موارد کمپلکس های ایجاد شده از لحاظ آنتالپی ناپایدار اما از لحاظ آنتروپی پایدار می باشند. همچنین رسم تغییرات $T\Delta S_c^\circ$ بر حسب ΔH_c° واکنش تشکیل کمپلکس بیانگر ارتباط خطی مناسب بین آنتروپی و آنتالپی واکنش می باشد و مقادیر مثبت آنتروپی، ناپایداری آنتالپی واکنش را جبران می کند.

واژگان کلیدی: هدایت سنجی، مخلوط دو جزئی، ثابت تشکیل کمپلکس، پارامترهای ترمودینامیکی، کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ و لیگاندهای ۱ و ۸- دی- هیدروکسی آنتراکوئینون (DHAQ) و ۱- (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ)

۱- مقدمه

واکنش بین لیگاند - کاتیون از نوع یون - دوقطبی می باشد و هر عاملی که باعث تقویت این اندرکنش شود، منجر به ایجاد کمپلکس پایدارتری می گردد. پایداری کمپلکس لیگاند - کاتیون علاوه بر نسبت اندازه کاتیون به لیگاند [۱-۳]، قدرت بازی لیگاند و بار کاتیون [۴]، نوع اتم دهنده لیگاند [۵ و ۶] به ماهیت حلال نیز بستگی دارد. بررسی اثر حلال بر واکنش های تشکیل کمپلکس بین لیگاند و کاتیون، از طریق مطالعه ثابت های پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی ΔG_c° ، ΔH_c° و ΔS_c° انجام می شود به طوری که تأثیر حلال در واکنش های تشکیل کمپلکس، به طور عمده ناشی از بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی مانند: توانایی الکترون دهنده، ثابت دی الکتریک و ویسکوزیته آن می باشد [۸-۱۰]. مخلوط نمودن حلال ها با یکدیگر و تشکیل سیستم های دو جزئی از حلال ها، موجب تغییر خواص فیزیکی حلال ها می گردد. مطالعه سیستم های دو جزئی نسبت به حلال خالص (سیستم تک جزئی) مزیت های زیادی دارد زیرا از یک طرف می توان درصدهای مولی متفاوت از حلال ها را به کار برد و از طرف دیگر با مطالعه تغییرات به وجود آمده در ثابت های پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی در درصدهای مولی متفاوت و مقایسه نتایج با حلال های خالص، انتخابگری لیگاند را برای یک کاتیون خاص افزایش داد.

روش های مختلف، پتانسیومتری [۱۱]، رنگ سنجی [۱۲ و ۱۳]، طیف بینی رزونانس هسته [۱۴]، پلاروگرافی [۱۵] و هدایت سنجی [۱۶-۱۸] برای اندازه گیری ثابت پایداری کمپلکس ها در مخلوط حلال ها گزارش شده است، که روش هدایت سنجی به دلیل سادگی، ارزان بودن و حساسیت در زمینه ثابت پایداری و تعیین نسبت استوکیومتری تشکیل کمپلکس بین لیگاند و کاتیون حائز اهمیت می باشد.

در این تحقیق با استفاده از روش هدایت سنجی، واکنش های تشکیل کمپلکس بین لیگاندهای ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN) - متانول (MeOH) در دماهای متفاوت از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفته است و با تعیین ثابت پایداری کمپلکس ها و وابستگی آن ها به دما، مقادیر ΔG_c° ، ΔH_c° و ΔS_c° واکنش تشکیل کمپلکس محاسبه می گردد.

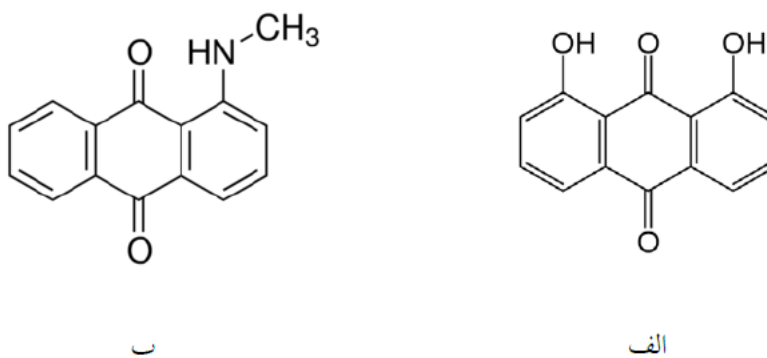
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

نمک های نیترات مس ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) و نیترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) از شرکت مرک (Germany, Darmstadt) و نیترات نقره (AgNO_3) از شرکت شیمی تجهیز قطر (تهران، ایران) با درصد خلوص ۹۷٪ تهیه شدند.

لیگاندهای مورد استفاده در این تحقیق، ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون^۱ از شرکت مرک (Germany, Darmstadt) و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون^۲ از شرکت سیگما آلدریج با درجه خلوص تجزیه ای خریداری شدند. ساختار لیگاندهای مذکور در شکل ۱ نشان داده شده است.

همچنین حلال های متانول و استونیتریل هر دو از شرکت مرک (Darmstadt, Germany) با درجه خلوص بالا (Grade GC) و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۱. ساختار شیمیایی لیگاندهای مورد مطالعه (الف) ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون ، (ب) ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون

از یک سیستم ترموستات کننده مجهز به سیرکولاتور آب (شرکت فن آوران سهند آذر، ایران) جهت جلوگیری از تبادل گرمائی و یک همزن مغناطیسی (Heidolph, Germany) برای یکنواخت کردن محلول واکنش استفاده شد. همچنین توسط دستگاه هدایت سنج Elmetron مدل cc-411 ساخت کشور هلند، هدایت محلول ها اندازه گیری شد. طیف ها توسط یک دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه Shimadzo مدل ۸۴۰۰ گرفته شد.

۲-۲- روش

در این تحقیق واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاندهای ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ با درمخلوط دو جزئی استونیتریل- (AN) متانول (MeOH) در دماهای مختلف 25°C ، 35°C ، 45°C و 55°C در نسبت های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد از متانول با استفاده از روش هدایت سنجی مورد مطالعه قرار گرفت.

¹ 1,8-Dihydroxyanthraquinone (DHAQ)

² 1- (Methylamino) anthraquinone (MAAQ)

به علت حساسیت زیاد روش هدایت سنجی به دمای محیط واکنش، الزامی می باشد که از یک سیستم ترموستات کننده مجهز به سیرکولاتور آب استفاده شود. برای جلوگیری از تبادل گرمایی با محیط و تثبیت دمای محیط واکنش از ظروف دو جداره که داخل یک پوشش عایق قرار داده شده، استفاده گردید. همچنین به منظور یکنواختی محیط واکنش در ضمن تیتراسیون از یک همزن مغناطیس داخل ظرف تیتراسیون استفاده شد. برای انجام تیتراسیون محلول نمک مورد نظر در آب با غلظت 5×10^{-4} مول برلیتر و لیگاند با غلظت 2×10^{-3} مول بر لیتر تهیه شد. پس از آماده سازی محلول ها، ۲۵ میلی لیتر از محلول نمک را به درون ظرف تیتراسیون منتقل کرده و سپس به وسیله محلول لیگاند تیتراسیون گردید. افزایش محلول لیگاند تا نسبت های مولی ۳ (نسبت مولی لیگاند به کاتیون) ادامه داده شد و بعد از هر بار افزایش لیگاند و یکنواخت شدن محلول، هدایت قرائت گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محاسبه تئوری ثابت های تشکیل کمپلکس

واکنش تشکیل کمپلکس بین یک کاتیون (M^{n+}) و یک لیگاند (L) با نسبت استوکیومتری ۱:۱ را می توان به صورت ریز در نظر گرفت:



ثابت تعادل ترمودینامیکی این واکنش به صورت زیر بیان می گردد:

$$K_f = \frac{[ML^{n+}]f_{ML}}{[M^{n+}][L]f_M f_L} \quad (2)$$

در اینجا $[L]$ ، $[M^{n+}]$ و $[ML^{n+}]$ به ترتیب غلظت های مولاری لیگاند، کاتیون آزاد و کمپلکس می باشد و f بیانگر ضریب فعالیت گونه های وابسته است، از آنجائیکه در این بررسی آزمایش ها در غلظت های پایین انجام می گیرد، ضریب فعالیت لیگاند بدون بار برابر واحد است [۱۹]. بر طبق قانون حد دبی- هوکل برای الکترولیت ۱:۱ می توان فرض کرد که ضریب فعالیت کاتیون آزاد و کمپلکس با هم برابر هستند، بنابراین می توان ثابت تشکیل کمپلکس را بر اساس غلظت مولاری به صورت زیر بیان نمود:

$$K_f = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]} \quad (3)$$

بر اساس معادله های موازنه جرم برای یک کمپلکس ML ، غلظت کل لیگاند و کاتیون بر اساس روابط زیر محاسبه می شود:

$$C_M = [M^{n+}] + [ML^{n+}] \quad (4)$$

$$C_L = [L] + [ML^{n+}] \quad (5)$$

با جایگزینی معادلات ۴ و ۵ در معادله ۲ بدست می آید:

$$K_f[L]^2 + \{1 + K_f(C_M - C_L)\}[L] - C_L = 0 \quad (6)$$

ریشه مثبت معادله ۶ بیانگر غلظت L در هر نقطه از تیتراسیون می باشد. ثابت تشکیل کمپلکس بر حسب هدایت مولاری را نیز می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$K_f = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]} = \frac{(\Delta_m - \Delta_{obs})}{[\Delta_{obs} - \Delta_{ML^+}][L]} \quad (7)$$

Δ_m هدایت مولاری محلول کاتیون قبل از افزایش لیگاند، Δ_{obs} هدایت مولاری محلول در هر نقطه از تیتراسیون و Δ_{ML} هدایت مولاری کمپلکس می باشد. C_M و C_L به ترتیب غلظت تجزیه ای لیگاند و کاتیون می باشد. در این معادلات از تشکیل جفت یون صرف نظر شده است. ثابت پایداری کمپلکس ها در هر دما از طریق برازش غیر خطی^۱ معادلات ۶ و ۷ با بکارگیری داده های هدایت مولاری بر حسب نسبت مولی لیگاند به کاتیون توسط نرم افزار Genplot [۲۰] محاسبه گردید. نتایج ثابت پایداری تشکیل کمپلکس بین لیگاندهای ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکونینون و ۱- (متیل آمینو) آنتراکونینون با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در جدول های ۱ و ۲ آورده شده است.

جدول ۱. مقادیر $\log K_f$ واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکونینون با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی (AN/MeOH) با درصد مولی متفاوت در دماهای مختلف.

	$\log K_f \pm SD$			
	۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C	۵۵°C
<u>Cu^{2+}</u>				
MeOH	ب	ب	ب	ب
۲۵% AN+۷۵%MeOH	۲/۶۱±۰/۰۱	۲/۶۰±۰/۰۷	۳/۷۷±۰/۰۸	۳/۹۴±۰/۱۱
۵۰% AN+۵۰%MeOH	۲/۶۲±۰/۰۱	۲/۹۸±۰/۰۲	۳/۷۹±۰/۰۶	۴/۳۰±۰/۰۳
۷۵% AN+۲۵%MeOH	ب	ب	ب	ب
AN	>۶	>۶	>۶	>۶
<u>Zn^{2+}</u>				
MeOH	۲/۷۹±۰/۰۱	۲/۸۴±۰/۰۱	۳/۶۳±۰/۰۳	۴/۰۹±۰/۱۰
۲۵% AN+۷۵%MeOH	۲/۹۱±۰/۰۱	۲/۹۱±۰/۰۲	۴/۰۱±۰/۰۸	۳/۹۶±۰/۰۴
۵۰% AN+۵۰%MeOH	۲/۵۹±۰/۰۱	۲/۳۷±۰/۰۱	۲/۷۱±۰/۰۵	۳/۹۸±۰/۰۴
۷۵% AN+۲۵%MeOH	۲/۸۲±۰/۰۱	۲/۷۷±۰/۰۱	۳/۸۱±۰/۰۱	۳/۸۷±۰/۰۶
AN	۳/۰۵±۰/۰۳	۲/۹۷±۰/۰۳	۳/۰۳±۰/۰۴	۳/۹۷±۰/۰۹
<u>Ag^+</u>				
MeOH	۲/۷۷±۰/۰۱	۳/۰۳±۰/۰۴	۳/۹۵±۰/۰۴	۳/۳۳±۰/۱۰
۲۵% AN+۷۵%MeOH	۲/۶۲±۰/۰۱	۲/۶۱±۰/۰۲	۳/۹۴±۰/۰۴	۳/۱۲±۰/۱۰

^۱Non linear fitting

۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۲/۹۰±۰/۰۱	۲/۸۳±۰/۰۲	۳/۷۸±۰/۰۳	۴/۵۴±۰/۰۲
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۲/۷۴±۰/۰۱	۲/۶۷±۰/۰۱	۲/۹۶±۰/۰۶	۳/۸۶±۰/۰۳
AN	ج	ج	ج	ج

^۱ انحراف استاندارد

^۲ مقادیر نرم افزار Genplot قابل برازش نمی باشد.

^۳ نمک نامحلول است

جدول ۲. مقادیر $\text{Log}K_f$ واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی (AN/MeOH) با درصد مولی متفاوت در دماهای مختلف.

	$\text{Log} K_f \pm \text{SD}$			
	۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C	۵۵°C
<u>Cu²⁺</u>				
MeOH	۲/۹۵±۰/۰۱	۲/۸۶±۰/۰۱	۳/۹۲±۰/۰۴	۳/۹۵±۰/۰۲
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۲/۸۱±۰/۰۱	۲/۷۴±۰/۰۲	۳/۸۹±۰/۰۳	۴/۱۲±۰/۱۰
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۲/۶۸±۰/۰۳	۲/۸۵±۰/۰۱	۳/۴۵±۰/۰۵	۴/۲۹±۰/۰۲
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۲/۷۴±۰/۰۱	۲/۹۱±۰/۱۲	۲/۹۱±۰/۱۳	۴/۷۹±۰/۰۹
AN	ب	ب	ب	ب
<u>Zn²⁺</u>				
MeOH	۲/۸۵±۰/۰۱	۲/۹۸±۰/۰۳	۳/۹۳±۰/۰۸	۳/۹۷±۰/۰۹
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۲/۸۴±۰/۰۱	۲/۸۳±۰/۰۱	۳/۵۸±۰/۰۳	۳/۸۲±۰/۰۳
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۲/۸۵±۰/۰۱	۲/۸۱±۰/۰۱	۳/۹۴±۰/۰۵	۴/۱۴±۰/۱۳
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۲/۸۵±۰/۰۱	۳/۰۶±۰/۰۱	۴/۱۲±۰/۱۲	۴/۵۳±۰/۰۵
AN	۲/۸۲±۰/۰۳	۲/۵۷±۰/۰۴	۳/۰۳±۰/۰۴	۳/۴۸±۰/۰۵
<u>Ag⁺</u>				
MeOH	۲/۷۲±۰/۰۱	۳/۰۲±۰/۰۸	۴/۰۹±۰/۱۳	۲/۹۷±۰/۰۹
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۲/۸۲±۰/۰۱	۳/۱۵±۰/۰۲	۳/۸۶±۰/۰۶	۳/۸۲±۰/۰۳
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۲/۸۹±۰/۰۱	۲/۸۳±۰/۰۱	۳/۶۵±۰/۰۶	۴/۰۰±۰/۰۷
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۲/۸۳±۰/۰۱	۲/۷۸±۰/۰۱	۳/۶۰±۰/۰۳	۳/۷۷±۰/۰۸
AN	ج	ج	ج	ج

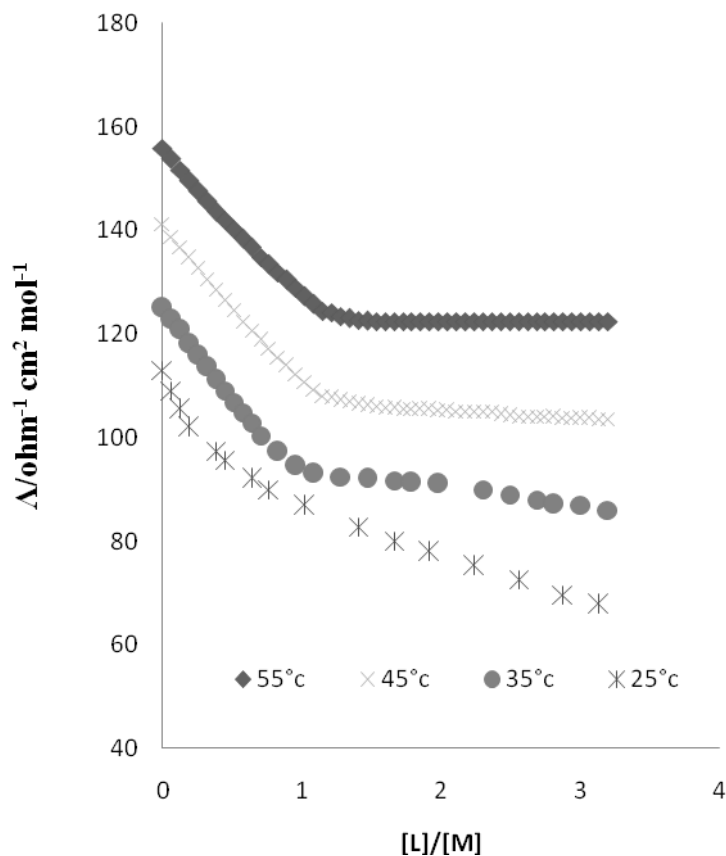
^۱ انحراف استاندارد

^۲ مقادیر نرم افزار Genplot قابل برازش نمی باشد.

^۳ نمک نامحلول است

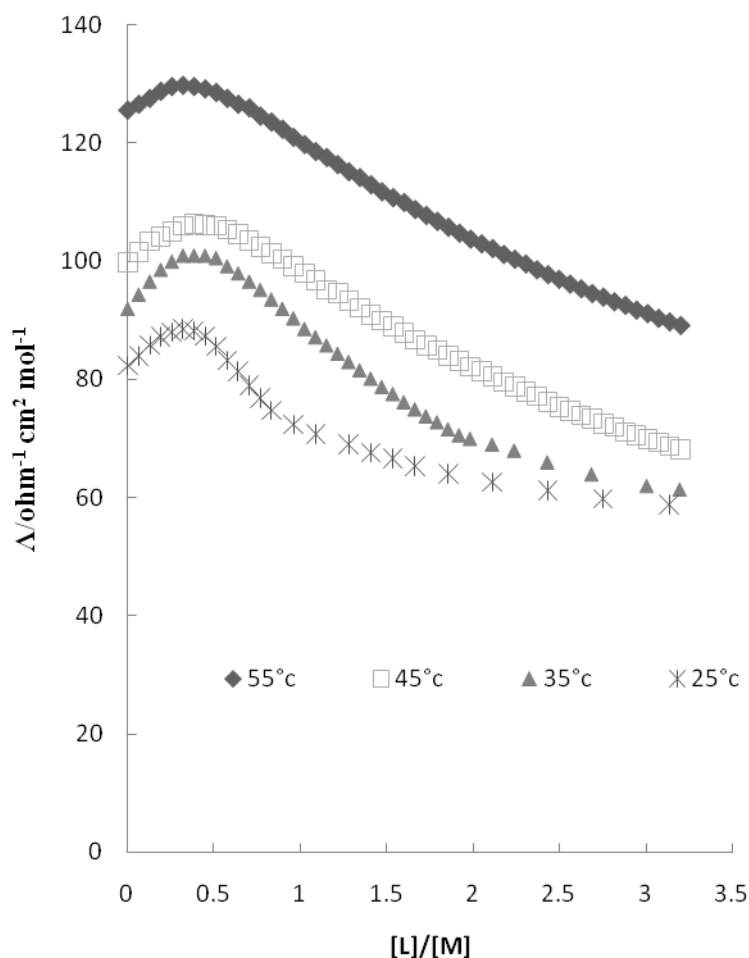
۳-۲- مطالعات هدایت سنجی

به منظور بررسی اثر لیگاندهای ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون (DHAQ) و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) بر هدایت مولاری کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN)-متانول (MeOH)، هدایت محلول در غلظت ثابت کاتیون (5×10^{-4} مول بر لیتر) با افزایش لیگاند در دمای ثابت، اندازه گیری شد. همانطور که از نمودار ۱ مشاهده می شود، هدایت مولاری با افزایش لیگاند DHAQ به کاتیون Ag^+ در متانول خالص کاهش می یابد، که علت این کاهش را می توان به تحرک کمتر کمپلکس ایجاد شده نسبت به کاتیون حلال پوشی شده آزاد Ag^+ نسبت داد.



نمودار ۱. تغییرات هدایت مولاری محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون $[L]/[M]$ برای واکنش کمپلکس بین لیگاند DHAQ با کاتیون Ag^+ در متانول خالص در دماهای مختلف.

اما افزایش لیگاند DHAQ به کاتیون Cu^{2+} در متانول خالص و درصد مولی ۷۵ از AN در مخلوط دو جزئی AN/MeOH، هدایت مولاری محلول را تا $[L]/[M]=1/2$ افزایش داده، که علت این افزایش را می توان به تحرک بیشتر کمپلکس ایجاد شد با نسبت استوکیومتری $[ML] 1:1$ نسبت به کاتیون حلالپوش آزاد Cu^{2+} دانست؛ ولی با افزایش غلظت لیگاند بعد از $[L]/[M]=1/2$ یک کاهش در هدایت مولی محلول به علت کاهش تحرک کمپلکس تشکیل شده با نسبت استوکیومتری $2:1 [M_2L]$ مشاهده می شود (نمودار ۲).



نمودار ۲. تغییرات هدایت مولاری محلول در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون $[L]/[M]$ برای واکنش کمپلکس بین لیگاند

DHAQ با کاتیون Cu^{2+} در مخلوط دو جزئی AN/MeOH (mol% AN= ۷۵) در دماهای مختلف.

با توجه به داده های هدایت سنجی می توان بیان کرد، نسبت استوکیومتری لیگاندهای ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون (DHAQ) و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^{+} در سیستم حلال های مورد بررسی، ۱:۱ $[ML]$ می باشد بجز برای کاتیون Cu^{2+} با لیگاند DHAQ در متانول خالص و درصد مولی ۷۵ از حلال AN در مخلوط دو جزئی AN/MeOH، که نسبت استوکیومتری ۱:۲ $[M_2L]$ بدست آمد، بنابراین می توان نتیجه گرفت حلال نقش مؤثری بر نسبت استوکیومتری واکنش تشکیل کمپلکس دارد. همچنین نتایج حاصل داده های هدایت سنجی نشان داد که شیب تغییرات هدایت مولاری بر حسب نسبت لیگاند به کاتیون $[L]/[M]$ برای کمپلکس های قوی افزایش می یابد.

۳-۳- اثر ترکیب حلال

نتایج مندرج در جدول ۱ بیانگر این است که $\text{Log}K_f$ برای کمپلکس بین لیگاند DHAQ با کاتیون Zn^{2+} در دمای 25°C در حلال AN بیشتر از حلال MeOH می باشد. با توجه به میزان قابلیت الکترون دهنده حلال براساس معیار گاتمن [۲۱]، می توان بیان کرد که در حلال (AN) ($\text{DN}=21$) MeOH در مقایسه با حلال (AN) ($\text{DN}=14$) حلال پوشی بیشتری انجام شده، در نتیجه به هنگام تشکیل کمپلکس، حلال زدایی کاتیون توسط لیگاند در MeOH نسبت به حلال AN مشکل تر انجام می شود، و از آنجائی که برای تشکیل کمپلکس باید لیگاند جایگزین حلال در قشر اولیه حلال پوش کاتیون گردد، بنابراین برهمکنش کاتیون - لیگاند ضعیف تر خواهد شد، که نتیجه این اثرات تشکیل کمپلکس ضعیف تر در حلال با عدد دهندهگی بالاتر می باشد. از طرف دیگر با توجه به مقدار ویسکوزیته برای حلال (AN) ($\eta=0.341$) و حلال (MeOH) ($\eta=0.551$) می توان نتیجه گرفت که بین مقدار ثابت تشکیل کمپلکس با ویسکوزیته حلال، رابطه معکوس وجود دارد.

ترتیب پایداری برای لیگاند DHAQ و MAAQ با کاتیون های Ag^+ ، Cu^{2+} و Zn^{2+} در 25°C در جدول ۳ خلاصه شده است.

جدول ۳. ترتیب پایداری برای لیگاندهای DHAQ و MAAQ با کاتیون های Ag^+ ، Cu^{2+} و Zn^{2+} در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN) - متانول (MeOH) در 25°C .

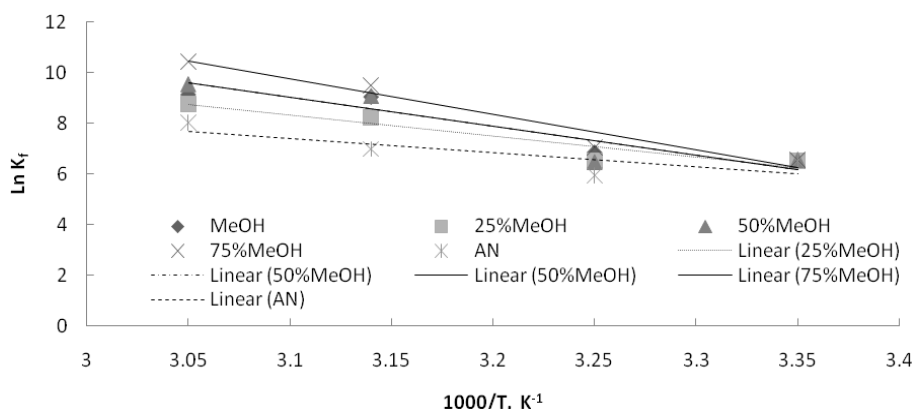
ترتیب انتخابگری	
DHAQ	
۲۵٪ AN+۷۵٪ MeOH	$\text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ \approx \text{Cu}^{2+}$
۵۰٪ AN+۵۰٪ MeOH	$\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
۷۵٪ AN+۲۵٪ MeOH	$\text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+$
MAAQ	
MeOH	$\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+$
۲۵٪ AN+۷۵٪ MeOH	$\text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ \approx \text{Cu}^{2+}$
۵۰٪ AN+۵۰٪ MeOH	$\text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$
۷۵٪ AN+۲۵٪ MeOH	$\text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+}$

ترتیب انتخابگری لیگاندهای ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون (DHAQ) و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) با کاتیون های مذکور نشان می دهد که علاوه بر لیگاند، حلال نیز در انتخابگری کاتیون ها نقش مؤثری دارد، چنین نتیجه ای در سایر مطالعات توسط دیگران نیز مشاهده شده است [۲۲ و ۲۳].

تغییرات ثابت پایداری کمپلکس های تشکیل شده بین لیگاند ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون با کاتیون Ag^+ و لیگاند ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون Cu^{2+} در مخلوط دو جزئی AN/MeOH با کسر مولی متانول به صورت غیرخطی تغییر می کند (جدول ۱ و ۲). جاگدند و همکارش در سال ۲۰۱۴ به مطالعه و تعیین برخی خصوصیات فیزیکی شامل ثابت دی الکترونیک، دانسیته، ویسکوزیته، قطبش مولی و ضریب شکست مخلوط دو جزئی، AN/MeOH در $25^{\circ}C$ پرداختند و نشان دادند، با افزایش غلظت AN در سیستم دو جزئی AN/MeOH قطبش پذیری مولی و ویسکوزیته به صورت غیرخطی تغییر می کند و این تغییرات را به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول های AN و MeOH ارتباط دادند [۲۴].

۳-۴- محاسبات ترمودینامیکی

آنتالپی استاندارد (ΔH_c°) تشکیل کمپلکس بین لیگاندهای ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون (DHAQ) و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) با کاتیون های Ag^+ و Zn^{2+} ، Cu^{2+} در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN) - متانول (MeOH) با برازش خطی^۱ بر اساس معادله وانتیهوف و بکارگیری نرم افزار Genplot محاسبه شد. در همه موارد رسم $\ln K_f$ بر حسب $1/T$ خطی بود. یک نمونه از رسم وانتیهوف برای کمپلکس تشکیل شده بین لیگاند MAAQ و کاتیون Zn^{2+} در سیستم دو جزئی AN/MeOH در نمودار ۳ نشان داده شده است. مقدار آنتروپی استاندارد (ΔS_c°) کمپلکس های مطالعه شده از رابطه $\Delta G_c^{\circ} = \Delta H_c^{\circ} - 298.15\Delta S_c^{\circ}$ بدست آمد. مقادیر ΔG_c° ، ΔH_c° و ΔS_c° برای کمپلکس های تشکیل شده بین لیگاندهای ۱ و ۸ - دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون های Ag^+ و Zn^{2+} ، Cu^{2+} در جدول های ۴ و ۵ آورده شده است.



نمودار ۳. رسم وانتیهوف کمپلکس تشکیل شده بین لیگاند MAAQ و کاتیون Zn^{2+} در سیستم دو جزئی AN/MeOH در دماهای مختلف.

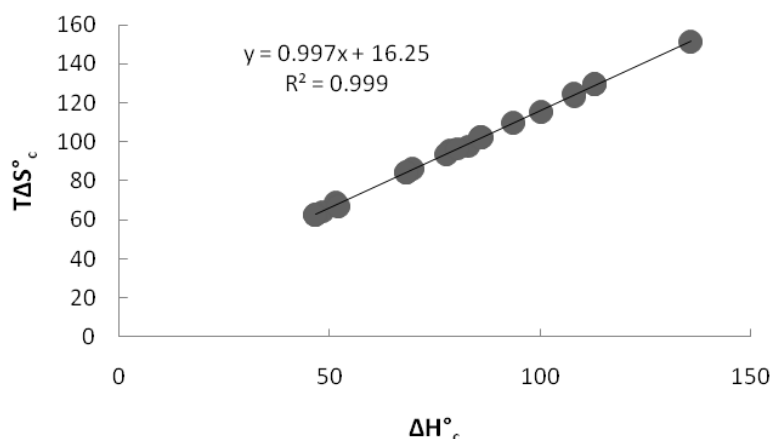
^۱ Linear fitting

نتایج جدول های ۴ و ۵ نشان می دهند واکنش تشکیل بین لیگاندهای ۱ و ۸ دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN) - متانول (MeOH) گرماگیر می باشد. بنابراین واکنش تشکیل کمپلکس ها ی بررسی شده از نظر آنتالپی ناپایدار و از نظر آنتروپی پایدار می باشد و مقادیر مثبت آنتروپی می تواند ناپایداری آنتالپی واکنش تشکیل کمپلکس را جبران کند. وجود اثرات جبران بین مقادیر ΔH_c° و ΔS_c° بر سیستم تشکیل کمپلکس توسط دیگران نیز گزارش شده است [۲۷-۲۵].

همانطور که از نمودار ۴ مشاهده می گردد و براساس معادله ۱۰:

$$T\Delta S_c^\circ = \alpha\Delta H_c^\circ + T\Delta S_c^\circ \quad (10)$$

مقادیر $T\Delta S_c^\circ$ و α (ضریب همبستگی) به ترتیب ۱۶/۲۵ کیلو ژول برمول و ۰/۹۹۷ برای واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاندهای ۱ و ۸ دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN) - متانول (MeOH) بدست آمده است.



نمودار ۴. تغییرات $T\Delta S_c^\circ$ در مقابل ΔH_c° در واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاندهای لیگاندهای ۱ و ۸ دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون (MAAQ) با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی استونیتریل (AN) - متانول (MeOH).

براساس معادله ۱۰ می توان بیان کرد که آنتروپی شامل دو جزء می باشد، جزء اول آن غیر وابسته به تغییرات آنتالپی $T\Delta S_c^\circ$ و جزء دوم آن متناسب با آنتالپی ($\alpha\Delta H_c^\circ$) می باشد. مقدار مثبت ($T\Delta S_c^\circ$) بیانگر این است که حتی در غیاب آنتالپی ($\Delta H_c^\circ = 0$) فرآیند تشکیل کمپلکس رخ می دهد زیرا برای تشکیل کمپلکس باید مولکول های لیگاند جایگزین مولکول های حلال در قشر حلالپوش کاتیون گردد که این عمل باعث افزایش درجه آزادی کاتیون و در نتیجه مقادیر مثبت برای پارامتر $T\Delta S_c^\circ$ می گردد. این نتایج بیانگر نقش حلال در فرآیند تشکیل کمپلکس بین لیگاندها و کاتیون های مذکور و پارامترهای ترمودینامیکی ΔG_c° ، ΔH_c° و ΔS_c° واکنش تشکیل کمپلکس می باشد.

جدول ۴. مقادیر ΔG_c° ، ΔH_c° و ΔS_c° واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند ۱ و ۸-دی هیدروکسی آنتراکوئینون با کاتیون های Cu^{2+} .

Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی (AN/MeOH) با درصد مولی متفاوت در دماهای مختلف.

	$-\Delta G_c^\circ \pm SD^* (25^\circ\text{C})$ <i>KJ. mol⁻¹</i>	$\Delta H_c^\circ \pm SD^*$ <i>KJ. mol⁻¹</i>	$\Delta S_c^\circ \pm SD^*$ <i>J. mol. K⁻¹</i>
<u>Cu^{2+}</u>			
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۱۴/۹۱±۰/۰۶	۹۵/۵۵±۰/۰۳	۵۰/۳۳±۰/۲۰
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۱۴/۹۸±۰/۰۶	۱۰۸/۱۳±۰/۰۱	۴۱۲/۹۳±۰/۲۰
<u>Zn^{2+}</u>			
MeOH	۱۵/۹۶±۰/۰۳	۸۶/۱۶±۰/۰۲	۳۴۲/۶۰±۰/۱۲
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۱۶/۶۳±۰/۰۲	۷۸/۶۹±۰/۰۳	۳۱۹/۷۴±۰/۱۲
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۱۴/۷۷±۰/۰۹	۸۲/۹۵±۰/۰۴	۳۲۷/۷۸±۰/۱۷
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۱۶/۰۷±۰/۰۲	۷۷/۸۰±۰/۰۳	۳۱۴/۸۸±۰/۱۲
AN	۱۷/۴۳±۰/۰۶	۵۱/۴۷±۰/۰۳	۲۳۱/۱۲±۰/۲۰
<u>Ag^+</u>			
MeOH	۱۵/۸۳±۰/۰۴	۴۸/۴۲±۰/۰۵	۲۱۵/۵۱±۰/۲۱
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۱۴/۹۹±۰/۰۵	۵۲/۱۷±۰/۰۵	۲۲۵/۲۹±۰/۲۴
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۱۴/۵۵±۰/۰۱	۱۰۸/۱۰±۰/۰۳	۴۱۸/۱۰±۰/۲۱
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۱۵/۶۵±۰/۰۳	۹۲/۶۶±۰/۰۹	۲۷۶/۹۷±۰/۱۴

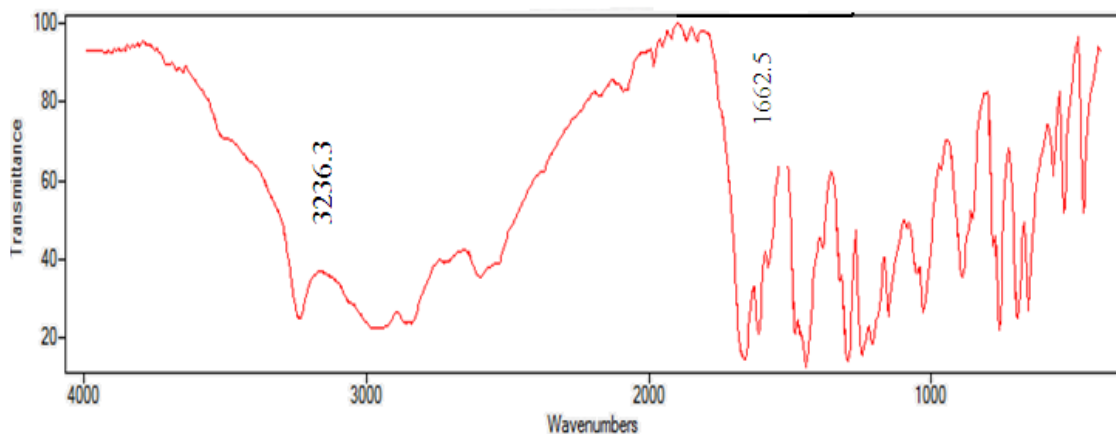
جدول ۵. مقادیر ΔG_c° ، ΔH_c° و ΔS_c° واکنش تشکیل کمپلکس بین لیگاند ۱ - (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون های Cu^{2+} .

Zn^{2+} و Ag^+ در مخلوط دو جزئی (AN/MeOH) با درصد مولی متفاوت در دماهای مختلف.

	$-\Delta G_c^\circ \pm SD^* (25^\circ\text{C})$ <i>KJ. mol⁻¹</i>	$\Delta H_c^\circ \pm SD^*$ <i>KJ. mol⁻¹</i>	$\Delta S_c^\circ \pm SD^*$ <i>J. mol. K⁻¹</i>
<u>Cu^{2+}</u>			
MeOH	۱۶/۶۱±۰/۰۵	۶۹/۴۷±۰/۰۳	۲۸۸/۷۱±۰/۲۰
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۱۶/۰۶±۰/۰۳	۹۳/۵۱±۰/۰۳	۳۶۷/۵۱±۰/۱۴
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۱۵/۲۹±۰/۰۶	۱۰۰/۱۹±۰/۰۲	۳۸۷/۳۴±۰/۲۱
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۱۵/۶۵±۰/۰۴	۱۳۵/۷۰±۰/۰۳	۵۰۷/۶۹±۰/۱۷
<u>Zn^{2+}</u>			
MeOH	۱۶/۲۹±۰/۰۴	۸۰/۲۴±۰/۰۲	۳۲۳/۸۱±۰/۱۵
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۱۶/۲۱±۰/۱۲	۶۸/۲۹±۰/۰۲	۲۸۳/۴۱±۰/۴۱
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۱۶/۲۷±۰/۰۵	۸۵/۸۷±۰/۰۳	۳۴۲/۵۸±۰/۱۹
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۱۶/۲۹±۰/۰۴	۱۱۲/۸۴±۰/۰۲	۴۳۳/۱۴±۰/۱۵
AN	۱۶/۰۷±۰/۰۶	۴۶/۶۰±۰/۰۳	۲۱۰/۲۲±۰/۲۲
<u>Ag^+</u>			
MeOH	۱۶/۲۹±۰/۰۴	۸۰/۲۴±۰/۰۲	۳۲۳/۷۱±۰/۰۹
۲۵٪ AN+۷۵٪MeOH	۱۶/۲۱±۰/۱۲	۶۸/۲۹±۰/۰۲	۲۸۳/۴۱±۰/۳۹
۵۰٪ AN+۵۰٪MeOH	۱۶/۲۷±۰/۰۵	۸۵/۸۷±۰/۰۳	۳۴۲/۵۸±۰/۱۵
۷۵٪ AN+۲۵٪MeOH	۱۶/۲۹±۰/۰۴	۱۱۲/۸۴±۰/۰۲	۴۳۳/۱۴±۰/۱۳
AN	۱۶/۰۷±۰/۰۶	۴۶/۶۰±۰/۰۳	۲۱۰/۲۲±۰/۱۷

۳-۵- مطالعات ساختاری کمپلکس ها

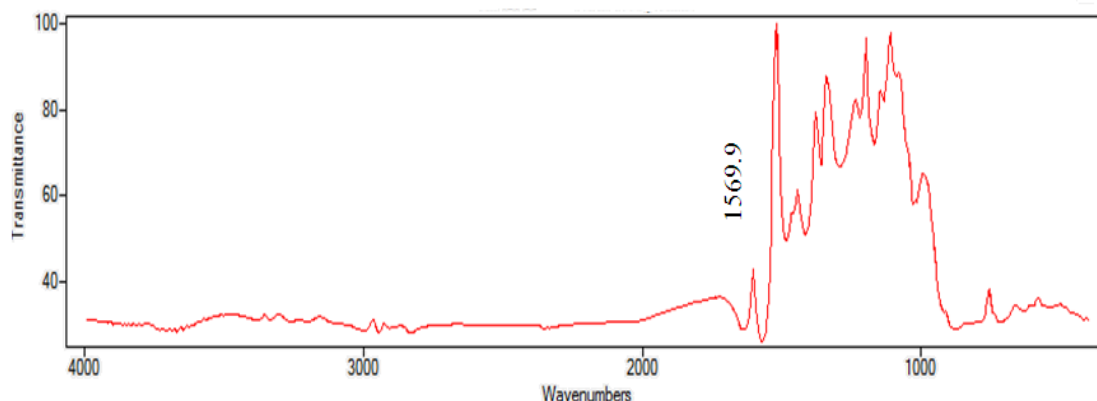
طیف مادون قرمز مربوط به لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که از این شکل مشاهده می شود، پیک نسبتاً تیزی در ناحیه 3236.3 cm^{-1} قابل رؤیت است؛ با توجه به اینکه جذب O-H کششی آزاد در $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ به صورت پیک تیزی ظاهر می گردد، می توان نتیجه گرفت که این پیک مربوط به حضور گروه هیدروکسیل آزاد در محلول می باشد؛ همچنین پیک پهن در ناحیه $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به O-H کششی با پیوند هیدروژنی است که اغلب به صورت یک پیک پهن در طرف راست ناحیه $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود. پیک جذبی 1662.5 cm^{-1} نیز می تواند به ارتعاشات کششی C=O مربوط باشد، بدیهی است که پیک جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C=O در ناحیه $1650-1800 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می گردد.



شکل ۵. طیف مادون قرمز لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون

یک نمونه از طیف مادون قرمز مربوط به تشکیل کمپلکس بین لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون با کاتیون

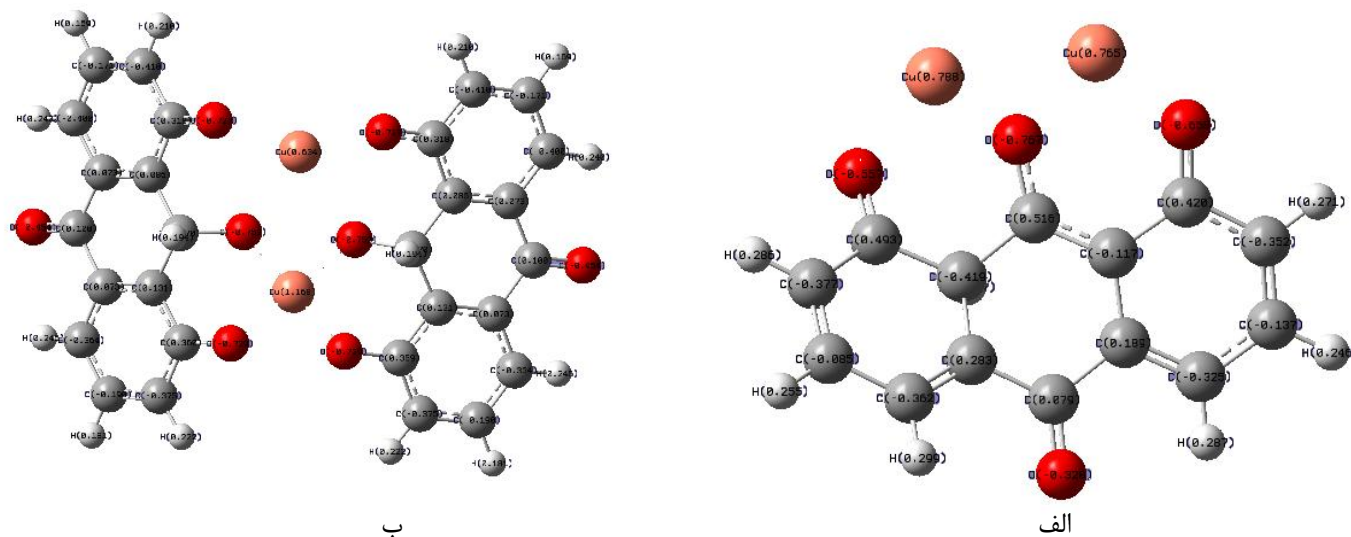
Cu^{2+} در شکل ۶ آورده شده است. مقایسه طیف لیگاند آزاد و کمپلکس شده بیانگر حذف پیک O-H و جابه جایی فرکانس جذبی گروه کربونیل لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون در کمپلکس آن با کاتیون های Cu^{2+} می باشد،



شکل ۶ طیف مادون قرمز کمپلکس بین لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون با کاتیون Cu^{2+} در سیستم دو جزئی AN/MeOH با درصد مول ۷۵ از متانول

حذف پیک O-H و جابه جایی فرکانس جذبی گروه کربونیل مربوط به لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون در کمپلکس آن با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ بیانگر پیوند بین لیگاند مذکور از ناحیه اکسیژن گروه O-H و گروه کربونیل با کاتیون های مورد مطالعه می باشد. تسیپیس و همکارانش در بررسی ساختار کمپلکس بین کاتیون های Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} با لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون نتایج مشابه ی را گزارش دادند [۲۸].

همچنین به منظور تعیین برهمکنش موثر بین لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ ، ساختار کمپلکس ها با بکارگیری نرم افزار Gaussian 03W [۲۹] با روش HF با مجموعه پایه LanL2DZ اپتیمایز گردید. یک نمونه از ساختار هندسی کمپلکس های اپتیمایز شده بین لیگاند ۱ و ۸- دی هیدروکسی آنتراکوئینون با کاتیون Cu^{2+} با نسبت استوکیومتری متفاوت همراه با توزیع بار اطراف اتم ها در شکل ۷ آورده شده است.

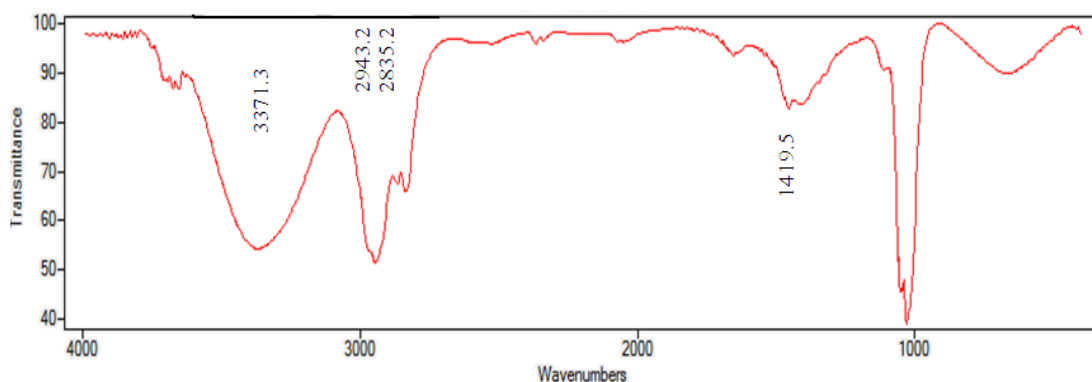


شکل ۷. ساختار هندسی کمپلکس‌های ایتیمایز شده بین لیگاند ۱ و ۸-دی هیدروکسی آنتراکوئینون با کاتیون Cu^{2+}

(الف) با نسبت استوکیومتری 2:1 $[\text{M}_2\text{L}]$

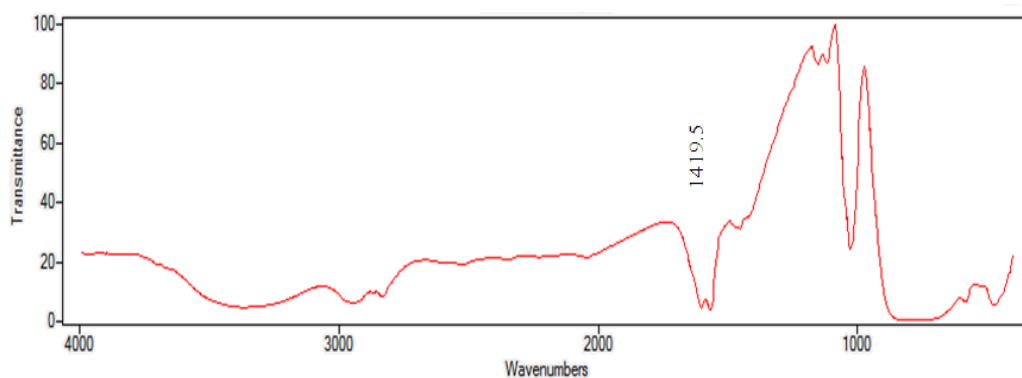
(ب) با نسبت استوکیومتری 1:1 $[\text{ML}]$

طیف مادون قرمز مربوط به لیگاند ۱-(متیل آمینو) آنتراکوئینون در شکل ۸ نشان داده شده است. در این شکل، یک پیک در ناحیه $3371/3 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است؛ با توجه به اینکه پیک جذبی N-H ارتعاشی آمین‌های نوع دوم در ناحیه cm^{-1} ۳۳۰۰-۳۵۰۰ ظاهر می‌شود، می‌توان گفت پیک مشاهده شده مربوط به حضور N-H در ساختار لیگاند مورد نظر می‌باشد. همچنین احتمالاً پیک‌ها در $2943/2 \text{ cm}^{-1}$ و $2835/2 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به C-H کششی آروماتیک و C-H کششی آلیفاتیک در لیگاند ۱-(متیل آمینو) آنتراکوئینون می‌باشند، بدیهی است که پیک جذبی C-H آروماتیک در طرف چپ 3000 cm^{-1} و C-H آلیفاتیک در ناحیه $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند. همچنین پیک $1419/5 \text{ cm}^{-1}$ می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی C=O در لیگاند مذکور باشد. با توجه به اینکه پیک ارتعاشی C-N در محدوده 1000 cm^{-1} نمایان می‌گردد، می‌توان نتیجه گرفت، پیک ارتعاشی $1029/9 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۸ مربوط به پیوند C-N در لیگاند ۱-(متیل آمینو) آنتراکوئینون می‌باشد.



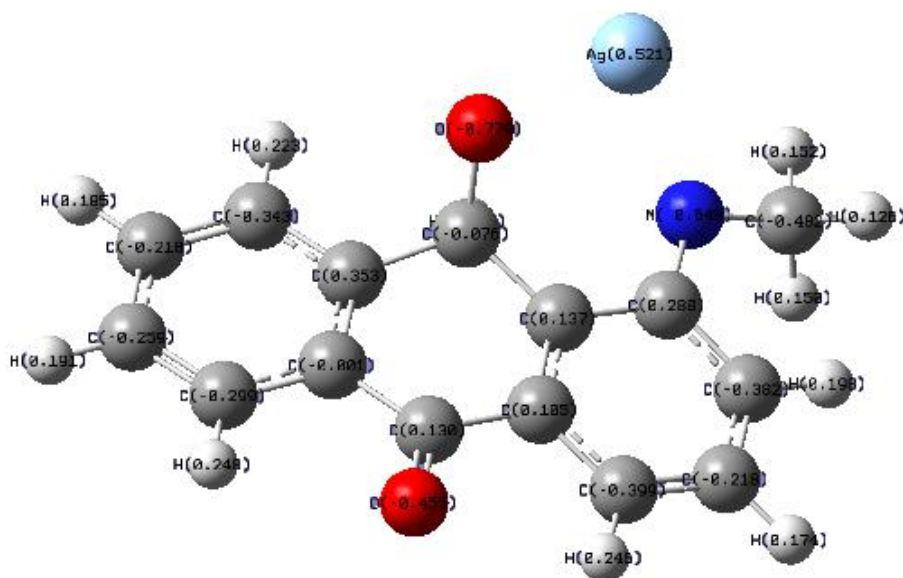
شکل ۸. طیف مادون قرمز لیگاند ۱- (متیل آمینو) آنتراکوئینون

طیف مادون قرمز مربوط به کمپلکس بین لیگاند ۱- (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون Ag^+ در متانول خالص در شکل ۹ آورده شده است. حذف پیک N-H و جابه جایی فرکانس جذبی گروه کربونیل لیگاند ۱- (متیل آمینو) آنتراکوئینون در کمپلکس آن با کاتیون های Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Ag^+ بیانگر پیوند بین لیگاند مذکور از ناحیه نیتروژن گروه آمین و اکسیژن گروه کربونیل با کاتیون های مورد مطالعه می باشد.



شکل ۹. طیف مادون قرمز کمپلکس بین لیگاند ۱- (متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون Ag^+ در متانول خالص

همچنین ساختار هندسی کمپلکس ایتیمایز شده بین لیگاند ۱-(متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون Ag^+ همراه با توزیع بار اطراف اتم ها در شکل ۱۰ آورده شده است.



شکل ۱۰. ساختار هندسی کمپلکس ایتیمایز شده بین لیگاند ۱-(متیل آمینو) آنتراکوئینون با کاتیون Ag^+ .

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد بجنورد و پیام نور مشهد صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۵- مراجع

- [1] N. Zhang, S. Ayril-Kaloustian, T. Nguyen, R. Hernand, C. Beyer, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **17** (2007) 3003.
- [2] O. Prakash, R. Kumar, P. Tyagi, R. C. Kuhal, *Journal of Medicinal Chemistry*, **426** (2007) 868.
- [3] M. C. Lanier, M. Feher, N. J. Ashweek, C. J. Loweth, J. K. Rueter, D. H. Slee, J. P. Williams, Y. F. Zhu, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **15** (2007) 5590.
- [4] L. Cordeu, E. Cubedo, E. Bandres, A. Rebollo, X. Saenz, J. Garcia-Foncillas, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **15** (2007) 1659.
- [5] S. B. Katiyar, I. Bansal, J. K. Saxsena, P. M. Chauhan, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **15** (2005) 47.
- [6] K. S. Jain, T. S. Chitra, P. B. Miniyar, M. K. Kathivavan, J. Shishoo, *Current Science*, **90** (2006) 793.
- [7] Z. Ates-Alagoz, C. Kus, T. Coban, *Acta Chimica Slovenica*, **57** (2010) 198.
- [8] A. Nezhadali, G. H. Taslimi, *Alexandria Engineering Journal*, **52** (2013) 797.

- [9] M. Vafi, G. H. Rounaghi, M. Chamsaz, *Arabian Journal of Chemistry*, (2014) xxx, xxx-xxx.
- [10] D. R. Mehta, R. S. Chandra, K. K. Mehta, M. M. Maisuria, *Journal of Physical and Chemical Sciences*, **1** (2014) 1.
- [11] I. M. Klothoff, W.J. Wang, M. K. Chantooni, *Analytical Chemistry*, **55** (1983) 1202.
- [12] A. Agestino, M. Caselli, M. Dell Monica, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **74** (1976) 95.
- [13] F. B. Ajdari, M. Behzad, *Journal of Applied Chemistry*, **10** (2016) 101.
- [14] H. Modarress, M. Edrissi, *Microchemical Journal*, **22** (1977) 451.
- [15] A. Hofmanova, J. Koryta, M. Brezina, M. L. Miltal, *Inorganica Chimica Acta*, **28** (1978) 73.
- [16] G. H. Rounaghi, M. H. Arbab Zavvar, K. Badiiee, F. Boosaidi, M. S. Kazemi, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **59** (2007) 363.
- [17] M. S. Kazemi, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **68** (2010) 331.
- [18] G.H. Rounaghi, M. Mohajeri, S. Tarahomi, R. Rahmanian, *Journal of Solution Chemistry*, **40** (2011) 377.
- [19] K. M. Tawrsh, S. A. Misyed, *Journal of Solution Chemistry*, **18** (1990) 387.
- [20] Genplot, Computer Graphic Service, USA (1989).
- [21] K. Izutsu, *Electrochemistry in Non- aqueous Solutions*, WILEY-VCH, (2001).
- [22] M. Rezayi, L. Y. Heng, M. M. Abdi, N. M. Noran, C. Esmaili, S. B. T. Sany, A. Salleh, L. Narimani, N. Saadati, F. Tajalli, *International Journal of Electrochemical Science*, **8** (2013) 6922.
- [23] F. Razghandi, G. H. Rounaghi, Z. Eshaghi, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **73** (2012) 87.
- [24] A.P. Jogdand, P.L. Kadam, *IOSR Journal of Applied Physics*, **6** (2014) 14.
- [25] J. Ghasemi, M. Shamsipur, *Journal of Solution Chemistry*, **25** (1996) 485.
- [26] E. Grunwald, C. Steel, *Journal of American Chemical Society*, **117** (1995) 5687.
- [27] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Chemical Review*, **92** (1992) 1261.
- [28] C. A. Tsipis, E. G. Bakalbassis, V. P. Papageorgiou, M. N. Bakola- Christianopoulou, *Canadian Journal of Chemistry*, **60** (1982) 2477.
- [29] M. J. Frisch et al, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.