

السلام عليكم

١٠٣١٩٢

دانشگاه پیام نور

دانشگاه پیام نور - کتابخانه مرکزی بخش نشریات	
شماره ثبت	۹۵
شماره سند	۶۵
تاریخ و دوره	۱۳۸۷/۲/۱۱

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه اسپکتروفوتومتری کمپلکسی شدن ۱،۸،۴،۱ - تترا متیل ۱،۸،۴،۱ - تترا آزا

سیکلو تترا دکان با ید، برم، مونوکلرید ید و مونوبرمید ید

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

مؤلف:

امید معتمدی قهفرخی

کتابخانه مرکزی
پیام نور

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۱

اساتید راهنما:

دکتر ابوالفضل سمنانی دکتر علیرضا فیروز

مهرماه ۸۵

۱۰۳۸۹۶



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: مطالعه اسپکترو فتومتری کمپلکس شدن 1, 4, 8, 11 - تترامتیل - 1, 4, 8, 11 - تترا آزاسیکلو تترادکان با ید، برم، مونوبرومید ید، مونوکلرید ید در حلال دی کلرومتان که توسط آقای امید معتمدی قهفرخی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۵، ۷، ۵ نمره: ۱۸، ۷ درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبۀ علمی	امضاء
دکتر ابوالفضل سمنانی	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر علیرضا فیروز	استاد راهنما	استادیار	
دکتر محمد مظلوم	استاد ممتحن	دانشیار	
دکتر محسن افتاده	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر رضا بهجت منش	نماینده گروه آموزشی	استادیار	



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: مطالعه اسپکترو فتومتری کمپلکس شدن 1, 4, 8, 11 - تترامتیل - 1, 4, 8, 11 - تترا آزاسیکلو تترادکان با ید، برم، مونوبرومید ید، مونوکلرید ید در حلال دی کلرومتان که توسط آقای امید معتمدی قهفرخی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۵، ۷، ۵ نمره: ۱۸، ۷ درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبۀ علمی	امضاء
دکتر ابوالفضل سمنانی	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر علیرضا فیروز	استاد راهنما	استادیار	
دکتر محمد مظلوم	استاد ممتحن	دانشیار	
دکتر محسن افتاده	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر رضا بهجت منش	نماینده گروه آموزشی	استادیار	

سپاسگزاری

با تشکر از کلیه اساتید محترم و عزیزانی که بنده را در تهیه و تدوین پایان نامه یاری نمودند به ویژه :
جناب آقایان دکتر ابوالفضل سمنانی ، دکتر علیرضا فیروز که زحمت راهنمایی بنده را در تهیه پایان نامه بر
عهده داشتند. همچنین جناب آقای دکتر محمد مظلوم که با راهنمایی های کارگشایشان بسیاری از مشکلات
را حل نمودند.

جناب آقای بهجتی مسئول محترم آموزش و آزمایشگاه دانشگاه پیام نور اردکان و جناب آقای نریمانی
مسئول محترم آزمایشگاه پیام نور اصفهان که تلاش زیادی برای پیشبرد پایان نامه اینجانب داشتند
از همسر و برادر عزیزم که زحمت کارهای تخصصی کامپیوتری پایان نامه را بر عهده داشتند و
همچنین پدر و مادرم که با توصیه های خود مرا دلگرم به کار می کردند بسیار سپاسگزارم.

تقدیم به

همسر مهربانم

فهرست مطالب

مقدمه..... ۱

فصل اول : اطلاعات عمومی و تاریخچه

۱-۱ ملاحظات کلی..... ۲

۲-۱ طیف های مرئی..... ۷

۳-۱ طیف های مادون قرمز..... ۹

۴-۱ ساختمان کریستالی..... ۱۱

۵-۱ رسانایی کمپلکس ها..... ۱۳

۶-۱ کراون اترها..... ۱۴

۷-۱ هالوژن ها و هترو هالوژن ها..... ۱۵

۸-۱ عوامل مؤثر بر ثابت تشکیل کمپلکس انتقال بار..... ۱۹

۹-۱ مرور متون شیمی..... ۲۱

۱۰-۱ روش کار نرم افزار MATLAB..... ۲۷

فصل دوم : مواد، دستگاه ها و روش ها

۱-۲ مواد مورد استفاده..... ۲۸

۲-۲ دستگاههای به کار رفته..... ۳۰

۳-۲ روش کار برای مطالعه اسپکتروفتومتری..... ۳۱

۱-۳-۲ به دست آوردن طیف جذبی مواد و شناسایی کمپلکس ها..... ۳۲

۲-۳-۲ به دست آوردن جذب در طول موج های خاص..... ۳۳

۴-۲ روش کار برای مطالعه هدایت سنجی ۳۷

فصل سوم : نتایج و بحث

۱-۳ برهمکنش ید و ماکروسیکل ۳۹

۲-۳ برهمکنش برم و ماکروسیکل ۵۱

۳-۳ برهمکنش مونو برمید ید و ماکروسیکل ۶۰

۴-۳ برهمکنش مونو کلرید ید و ماکروسیکل ۶۵

۵-۳ جمع بندی نهایی ۶۹

۶-۳ پیشنهادات برای ادامه تحقیقات ۷۰

مراجع ۷۲

پیوست ۷۵

پیوست ۱ - نام اختصاری ماکرومولکول های به کار رفته در توضیحات ۷۶

پیوست ۲ - فرمول ساختاری ماکرومولکول های مورد بحث ۷۷

فهرست شکلها

اشکال فصل اول

- شکل ۱-۱-۱ ترتیب سطوح انرژی در ارییتال مولکولی..... ۵
- شکل ۲-۱-۱ سطوح انرژی اصلی و ارتعاشی و انتقالات الکترونی..... ۶
- شکل ۱-۴-۱ ساختار هندسی کمپلکس های ید و پیریدین..... ۱۱
- شکل ۲-۴-۱ ساختار هندسی کمپلکس های هالوژن با بنزن..... ۱۲

اشکال فصل دوم

- شکل ۱-۳-۲ نقطه ایزویستیک در طیف..... ۳۱
- شکل ۲-۳-۲ نمودار بدست آمده از روش جاب جاب برای نسبت ۱:۱..... ۳۳
- شکل ۳-۳-۲ نمودار بدست آمده از روش جاب جاب برای نسبت ۱:۲..... ۳۳
- شکل ۴-۳-۲ نمودار بدست آمده از روش جاب جاب برای نسبت ۳:۱..... ۳۴
- شکل ۵-۳-۲ نمودار بدست آمده از روش جاب جاب برای نسبت ۴:۱..... ۳۵
- شکل ۶-۳-۲ نمودار بدست آمده از تکنیک نسبت مولی برای نسبت ۱:۱..... ۳۶
- شکل ۷-۳-۲ نمودار بدست آمده از تکنیک نسبت مولی برای نسبت ۱:۲..... ۳۶

اشکال فصل سوم

- شکل ۱-۳ طیف جذبی ید در حضور ماکروسیکل..... ۳۹
- شکل ۲-۳ طیف جذبی ید در حضور TEAI..... ۴۰
- شکل ۳-۳ نمودار بدست آمده از تکنیک نسبت مولی ید - TEAI..... ۴۱

- شکل ۳-۴ نمودار بدست آمده از روش جاب ید - TEAI ۴۲
- شکل ۳-۵ نمودار بدست آمده از تکنیک نسبت مولی ید - TMTA14C4/I₂ ۴۳
- شکل ۳-۶ نمودار بدست آمده از روش جاب ید - ماکروسیکل ۴۴
- شکل ۳-۷ کمپلکس ساندویچی بین یدوماکروسیکل در دی کلرومتان ۴۴
- شکل ۳-۸ کمپلکس برگرفته بین ید و ماکروسیکل در کلروفرم ۴۵
- شکل ۳-۹ نمودار هدایت براساس نسبت مولی ماکروسیکل ۴۷
- شکل ۳-۱۰ برازش کامپیوتری ید در حضور TEAI ۴۸
- شکل ۳-۱۱ برازش کامپیوتری ید در حضور ماکروسیکل ۴۸
- شکل ۳-۱۲ طیف مادون قرمز ید و ماکروسیکل ۴۹
- شکل ۳-۱۳ طیف جذبی برم در حضور TPABr ۵۱
- شکل ۳-۱۴ طیف جذبی برم در حضور ماکروسیکل ۵۲
- شکل ۳-۱۵ نمودار جذب براساس نسبت مولی Br₂/TPABr ۵۳
- شکل ۳-۱۶ نمودار جذب براساس جز مولی TPABr ۵۴
- شکل ۳-۱۷ نمودار جذب براساس نسبت مولی TMTA14C4/Br₂ ۵۵
- شکل ۳-۱۸ نمودار جذب براساس جز مولی TMTA14C4 ۵۶
- شکل ۳-۱۹ کمپلکس ساندویچی برم و TMTA14C4 ۵۶
- شکل ۳-۲۰ برازش داده های نسبت مولی TPABr /Br₂ ۵۷
- شکل ۳-۲۱ برازش داده های جذب، نسبت مولی TMTA14C4/Br₂ ۵۷
- شکل ۳-۲۲ نمودار رسانایی بر اساس نسبت مولی TMTA14C4/Br₂ ۵۸
- شکل ۳-۲۳ طیف مادون قرمز TMTA14C4 و کمپلکس آن با برم ۵۹
- شکل ۳-۲۴ طیف جذبی مونویرمید ید در حضور ماکروسیکل ۶۰
- شکل ۳-۲۵ نمودار جذب براساس نسبت مولی TMTA14C4/IBr ۶۱
- شکل ۳-۲۶ نمودار جذب بر اساس جز مولی ماکروسیکل ۶۲
- شکل ۳-۲۷ برازش داده های جذب، نسبت مولی TMTA14C4/IBr ۶۲
- شکل ۳-۲۸ نمودار رسانایی براساس نسبت مولی TMTA14C4/IBr ۶۳

- شکل ۲۹-۳ طیف مادون قرمز TMTA14C4 و کمپلکس آن با IBr ۶۴
- شکل ۳۰-۳ طیف جذبی مونوکلرید ید در حضور ماکروسیکل ۶۵
- شکل ۳۱-۳ نمودار جذب براساس نسبت مولی TMTA14C4/ICl ۶۶
- شکل ۳۲-۳ نمودار جذب بر اساس جز مولی ماکروسیکل ۶۷
- شکل ۳۳-۳ برارش داده های جذب، نسبت مولی TMTA14C4/I.CI ۶۸
- شکل ۳۴-۳ طیف مادون قرمز TMTA14C4 و کمپلکس آن با ICl ۶۸

چکیده :

مطالعه اسپکتروفوتومتری کمپلکسی شدن ۱۱، ۸، ۴، ۱ - تترا متیل ۱۱، ۸، ۴، ۱ - تترا آزا سیکلو تترا دکان با ید، برم، مونوکلرید ید و مونوبرمید ید.

یک مطالعه اسپکتروفوتومتری با تمرکز بر میانکنش بین لیگاند درشت حلقه او ۱۱ و او ۱۱ - تترا متیل - او ۱۱ و او ۱۱ - تترا آزا سیکلو تترا دکان به عنوان دهنده n- با ید، برم، مونوکلرید ید و مونوبرمید ید به عنوان پذیرنده-σ در حلال دی کلرومتان انجام پذیرفته است. نتایج ید و برم حاکی از تشکیل کمپلکس ساندویچی $(\text{macrocycle})_2\text{X}^+\cdot\text{X}_3^-$ در طی یک واکنش تعادلی است. نتایج مونوبرمید ید حاکی از تشکیل تعادلی محصولات $(\text{macrocycle})_2\text{I}^+\cdot\text{I}_3^-$ و $\text{Br}^+\cdot\text{Br}^-$ می باشد. در مورد مونوکلرید ید نیز محصولات $(\text{macrocycle})_2\text{I}^+\cdot\text{I}_3^-$ و $\text{Cl}^-\cdot\text{Cl}^+$ در طی یک واکنش تعادلی تأیید می شود. ثابت های پایداری کمپلکس های حاصله از برآزش داده های نسبت مولی در برنامه MATLAB محاسبه شده است و نشان می دهد که قدرت نسبی کمپلکس ها بر طبق روال $\text{ICl} > \text{IBr} > \text{I}_2 > \text{Br}_2$ تغییر می نماید. مقایسه هدایت کمپلکس ها با واکنش دهندگان نشان می دهد که به جز برم در سایر موارد بخشی از کمپلکس ها به صورت یون های آزاد می باشد. طیف های مادون قرمز کمپلکس ها با طیف ماکروسیکل مقایسه و اثر کمپلکسی شدن بر طیف ها مورد بحث قرار گرفته است.

واژگان کلیدی: کمپلکس انتقال بار، هدایت سنجی، اسپکتروفوتومتری، ماکروسیکل، هالوژن، هتروهالوژن، کراون اتر

از مطالعه کمپلکس های انتقال بار چند دهه گذشته است و به دنبال آن بررسی کمپلکس های انتقال بار تشکیل شده ما بین کرون اتر و مولکول های دیگر آغاز شده است. در تحقیقات گذشته کمپلکس ایجاد شده توسط یک کرون اتر با یک پذیرنده ویا کمپلکس یک کرون اتر با پذیرنده های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. در هر مورد از تحقیقات بالا به نکاتی توجه شده است، به عنوان مثال در برخی تحقیقات یک دهنده و یک گیرنده در حلال های متفاوت و نقش حلال مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. در برخی دیگر یک پذیرنده با چند کرون اتر واکنش داده و نقش ساختار مولکول کرون اتر در کمپلکس مورد توجه واقع شده است و در مورد ساختار هر کرون اتر و تأثیر آن در کمپلکس های تولیدی بحث شده است. در بین مطالعات انجام گرفته کمتر تحقیقی وجود داشت که یک کرون اتر به عنوان دهنده با چندین پذیرنده با شعاع اتمی و خواص متفاوت مورد مطالعه قرار گرفته باشد. به همین جهت در تحقیق حاضر یک کرون اتر با ساختار بسیار منحصر بفرد با ید، برم، مونوکلرید ید و مونوبرمید ید واکنش داده شد و ارتباط ساختار کمپلکس های تولیدی با ویژگی پذیرنده ها مورد بررسی قرار گرفت.

در صورت فراهم بودن سایر دستگاه های آزمایشگاهی نظیر NMR و اشعه ایکس دامنه تحقیقات در این زمینه بسیار وسیع به نظر می رسد.

قیمت بالای ماکروسیکل مانع از انجام آزمایشات جدید و گسترده در این زمینه شد. در صورت موجود بودن مواد اولیه بیشتر، آزمایشاتی را می توان طرح ریزی کرد که نتایج حاصله دقیق تر و کاربردی تر باشند، به عنوان مثال مراحل انجام شده نیز به احتمال زیاد از طریق پلاروگرافی قابل پی گیری می باشد. در هر حال با کمبودهای موجود، از طریق آزمایشات انجام شده نتایج قابل قبولی به دست آمده است.

فصل اول اطلاعات عمومی و تاریخچه

۱-۱ ملاحظات کلی

از بدو سنتز اولین کراون اتر مطالعات متنوعی در ارتباط با ترمودینامیک و سینتیک کمپلکس شدن آنها با انواع کاتیون ها در حلال های مختلف صورت گرفته است و پس از آن نیز بررسی کمپلکس های این ترکیبات با مولکول های خنثی منجر به ایجاد زمینه جدیدی از تحقیق در شیمی ماکروسیکل ها شد [۱].

با افزایش کاربرد این نوع کمپلکس ها، اهمیت مطالعه این ترکیبات به طور روز افزون بیشتر می شود. به عنوان مثال این ترکیبات در فرایند جداسازی، گیرنده های شبه حیاتی، کاتالیز واکنش های شیمیایی و تبدیل واکنش های شیمیایی به علایم الکترونیکی، دارای پتانسیل بالقوه ای هستند [۲].

همچنین به کار گیری آنها در زمینه کروماتوگرافی، تعیین جرم مولکولی، تمایز انانتیومرها، صنایع الکترونیکی به عنوان اجزاء سل های خورشیدی پیشنهاد شده است و به دلیل رسانایی این کمپلکس ها در دمای بالا کاربرد آنها در قطعات کامپیوتر و دستگاه های الکترومغناطیس مورد توجه قرار گرفته است [۳].

در روش های جداسازی مثل کروماتوگرافی هم از این کمپلکس ها می توان استفاده کرد. کراون اتر ها می توانند جاذبه هایی با مولکول هایی که خاصیت اسیدی دارند برقرار کنند. منشأ این جاذبه ها پیوندهایی همانند پیوندهای هیدروژنی است که بین مولکول با خاصیت اسیدی و اتم اکسیژن اتر ایجاد می شود و باعث به وجود آمدن کمپلکس می شوند. این کمپلکس ها جز کمپلکس های انتقال بار هستند [۴].

کمپلکس های انتقال بار از انتقال یک زوج الکترون از یک دهنده به یک گیرنده تشکیل می گردد. طیف جذبی الکترونی مشاهده شده حاکی از وجود یک جز واحد است که به صورت انتقال بار بین مولکولی است.

زمانی که یک کمپلکس تفکیک می شود باند های جذبی اجزا آن به تدریج روی باندهای جذبی کمپلکس را می پوشانند و برای حل این مشکل می توان مطالعات را در دمای پایین که برای تشکیل کمپلکس مطلوب است انجام داد و دمای بالا که تفکیک کمپلکس ها صورت می گیرد، برای مطالعه مناسب نیست. شدت باند جذب در کمپلکس ها به صورت جذب مولی در ماکسیمم جذب بیان می شود [۳].

بهترین حالت برای تشکیل کمپلکس انتقال بار، کنفور ماسیونی است که بالاترین ارییتال پر شده دهنده و پایین ترین ارییتال خالی گیرنده همپوشانی کنند. در مواردی که میانکنش بین اجزا ضعیف باشد تفاوت هایی کم بین طیف کمپلکس و جمع طیف جز دهنده و جز گیرنده وجود دارد. در مواقعی که تفکیک و تشکیل کمپلکس برابر نباشد و تفاضل زیادی داشته باشند استفاده از تکنیک های NMR مطلوب تر از متدهای نوری است [۱].

مشکلات دیگری که برای مطالعه نوری وجود دارد، کمپلکس های داخل مولکولی و کمپلکس های ایزومری و انتخاب حلال نامناسب است که در اندازه گیری نوری به وسیله جذب اجزا تشکیل دهنده کمپلکس مشکل ایجاد می کند. این مشکل برای کمپلکس های ضعیف که جز کمی از اجزا به صورت کمپلکس هستند مشهود است. تحقیقات زیادی راجع به کمپلکس های انتقال بار صورت گرفته که قسمتی از این اطلاعات در کتابهای مطالعه کمپلکسها وجود دارد [۳].

مهمترین عاملی که در مطالعه یک کمپلکس انتقال بار مورد توجه است اجزا کمپلکس است یعنی دهنده و گیرنده.

گیرنده ها : ترکیباتی که ارییتال خالی دارند البته هر ترکیبی که ارییتال خالی داشته باشد نمی تواند کمپلکس تشکیل دهد. شرط اساسی تشکیل یک کمپلکس همپوشانی و همترازی ارییتال پر دهنده و ارییتال خالی پذیرنده است. ارییتال پر آخرین ارییتال می باشد و ارییتال خالی پایین ترین ارییتال خالی است.

دهنده ها : دهنده ها گونه هایی هستند که دارای زوج الکترون هستند و با انتقال زوج الکترون به گیرنده باعث ایجاد کمپلکس می شوند. دهنده ها چند نوع اند:

۱- **دهنده های π :** در این دسته ترکیبات، مولکول باید یک زوج الکترون که در ارییتال π (دوگانه) هستند با انتقال به گیرنده باعث ایجاد کمپلکس شوند مثال آن کمپلکس هایی که الکن ها یا الکین ها می دهند.

۲- **دهنده های n :** ترکیباتی هستند که دارای زوج الکترون غیر پیوندی هستند مثل سولفور، نیتروژن و اتم ید.

با حل کردن این ترکیبات در یک حلال طیف گیری از آنها و مقایسه طیف های کمپلکس های انتقال بار آنها مشاهده می شود که با افزایش تمایل الکترون گیری^۳، طول موج بیشترین جذب افزایش می یابد.

¹ - π Donor

² - n Donor

چنانچه می دانیم طیف سنجی ماورا بنفش و مرئی، مربوط به انتقالاتی هستند که منجر به جذب تابش الکترومغناطیس در این ناحیه از طیف می گردند، انتقالات بین ترازهای انرژی الکترونی هستند. هنگامی که مولکولی انرژی جذب کند یک الکترون از یک اربیتال اشغال شده به یک اربیتال اشغال نشده با انرژی پتانسیل بالاتر ارتقا می یابد. معمولاً محتمل ترین انتقال از بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده HOMO¹ به پایین ترین اربیتال اشغال نشده LUMO² است.

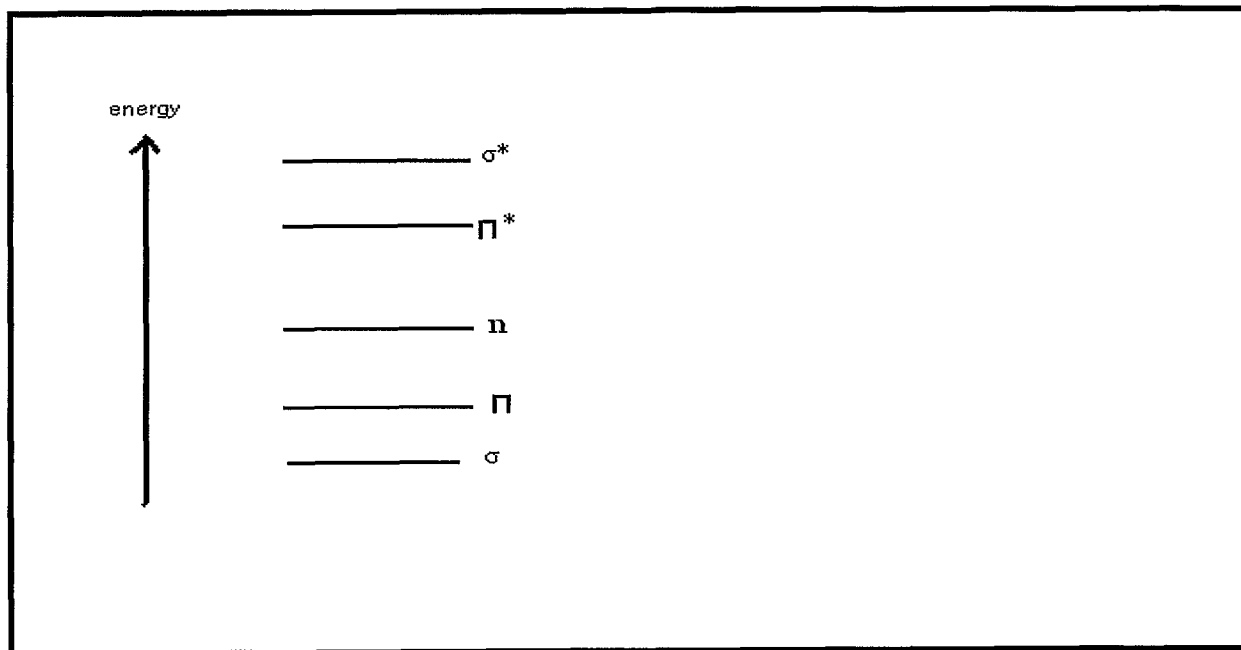
در اغلب مولکول ها، پایین ترین اربیتال های مولکولی اشغال شده، اربیتال σ بوده که این اربیتال ها مربوط به پیوندهای σ هستند. اربیتال π در ترازهای بالاتری قرار می گیرند و آن اربیتال هایی که الکترون های غیر پیوندی را نگاه می دارند، اربیتال مولکولی غیر پیوندی n حتی در ترازهای انرژی بالاتری قرار دارند. اربیتال های خالی یا ضد پیوندی σ^* و π^* دارای بالاترین تراز انرژی هستند. ترتیب سطوح انرژی در شکل ۱-۱-۱ مشاهده می شود.

کم انرژی ترین انتقال از n به π^* است ولی به دلیل اینکه کمپلکس هایی که در این تحقیق بررسی می شود پیوند π ندارند این انتقال نیز مشاهده نمی شود و پس از آن انتقال از n به σ^* که در هالوژن ها دیده می شود در اینجا زیاد به چشم می خورد.

³ - Electron affinity

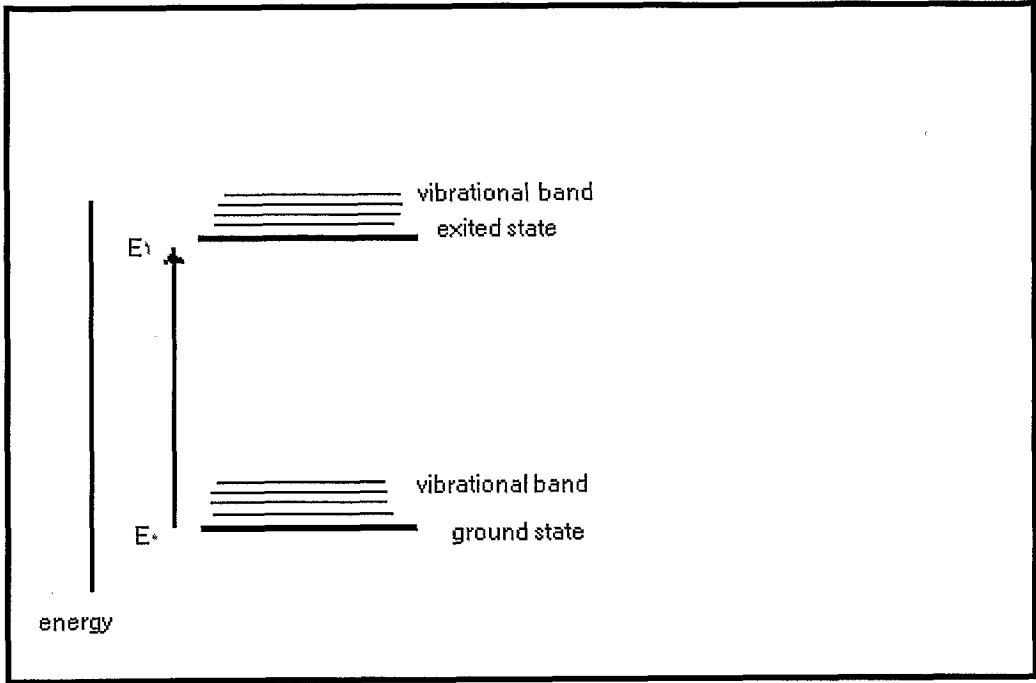
¹ - High occupied molecular orbital

² - Low unoccupied molecular orbital



شکل ۱-۱-۱ ترتیب سطوح انرژی در اربیتالهای مولکولی

قانوناً طیف های جذبی باید به صورت یک تک نوار جذبی در طول موج خاصی دیده شوند ولی در عمل چنین نیست و یک نوار با پهنای دیده می شود. علت این است که در درجه حرارت اتاق مولکول ها معمولاً دارای حالات برانگیخته ارتعاشی و چرخشی بسیاری هستند. در واقع ارتعاش مولکول ها حتی در صفر مطلق هم به طور کامل متوقف نمی گردد. در نتیجه مجموعه ای از انتقالهای خود را در بسیاری حالات برانگیخته ارتعاشی و چرخشی خواهند داشت. ترازهای انرژی برای چنین حالتی کاملاً نزدیک به یکدیگر است. چنانچه اختلاف انرژی میان آنها به مراتب کمتر از اختلاف انرژی ترازهای الکترونی است. موارد ذکر شده در شکل ۱-۱-۲ قابل مشاهده است. بنابراین ترازهای چرخشی و ارتعاشی بر روی ترازوی الکترونی قرار دارند پس یک مولکول قادر است به طور همزمان برانگیختگی الکترونی، ارتعاشی و چرخشی را انجام دهد. چون انتقال بسیاری وجود داشته که هر یک تفاوت اندکی با دیگران دارد پس هر انتقال الکترونی شامل بسیاری از خطوط بوده که با فواصل بسیار جزئی از یکدیگر قرار می گیرند. فواصل میان این خطوط به قدری اندک است که طیف سنج قادر به تفکیک آن نیست بلکه دستگاه، مجموعه ای از آنها را بصورت یک طرح کلی ارائه می دهد. آنچه از این مجموعه انتقال مشاهده می شود آن است که طیف UV یک مولکول شامل یک نوار جذب بوده که مرکز آن نزدیک طول موج انتقال اصلی است [۵].



شکل ۱-۱-۲ سطوح انرژی اصلی و ارتعاشی و انتقالات الکترونی

۲-۱ طیف های مرئی

در مطالعات طیف های جذبی کمپلکس های انتقال بار نکته مهمی که در ابتدا مورد توجه قرار گرفت، تغییر باندهای جذبی در جریان ایجاد کمپلکس بود. در هنگام تولید کمپلکس باندهای جذبی هر کدام از اجزا تشکیل دهنده کمپلکس به تدریج کاهش یافته و به طور واحد تولید یک یا چند باند جذبی می کنند. در سال ۱۹۴۵ توسط براکمن^۱ این حقیقت که باند جذبی کمپلکس، نتیجه یک انتقال بار داخل مولکولی است و نه یک انتقال اصلاح شده از اجزا کمپلکس را بیان کرد.

به طور کلی باندهای جذبی کمپلکس هنگامی به وضوح دیده می شوند که کمپلکس از واکنش یک دهنده الکترون^۲ قوی و پذیرنده الکترون^۳ قوی ایجاد شده باشد در این صورت باندهای جذبی کمپلکس خیلی راحت تر از باندهای جذبی دهنده و گیرنده دیده می شوند. در این شرایط باندهای جذبی کمپلکس در طول موج های بلندتر نسبت به باندهای اجزا دیده می شوند.

شدت باندهای جذبی کمپلکس معمولاً با جذب مولی در طول موج ماکزیمم جذب حساب می شوند اما راه مستقیمی که شدت جذب را محاسبه کند وجود ندارد. زیرا درجه تفکیک کمپلکس در محلول معمولاً ایجاد خطا می کند.

برای مطالعه کمپلکس های بسیار ضعیف از طیف گیری از فاز جامد استفاده می شود، اگر چه این تکنیک مشکل است ولی مزایایی از جمله کمپلکس شدن تمام مولکول ها را می توان نام برد. طیف جذبی فاز جامد تقریباً شبیه طیف گرفته شده از کمپلکس در محلول است و ساختار به دست آمده کمپلکس به صورت یونی است به طوری که الکترون ها از دهنده به گیرنده در حالت پایه مهاجرت کرده اند. در حقیقت طیف جذبی این کمپلکس ها ناشی از دو گونه یونی است [۶].

باید توجه داشت دهنده و پذیرنده در حالت جامد نمی توانند به صورت دو جز منفصل عمل کنند بلکه در یک کریستال هر دهنده در کنار چند پذیرنده و یا بصورت بالعکس قرار گرفته است.

انرژی کمپلکس های انتقال بار که اندازه گیری می شود معمولاً کمترین مقدار انرژی داخل مولکولی کمپلکس در حلال است [۱].

^۱- Brackman

^۲- Electron donor

^۳- Electron acceptor

$$E_{ct} = hv_{ct} \quad \text{انرژی باندها}$$

برای بر همکنش های ضعیف، انرژی انتقال بار E_{ct} را می توان به I_D پتانسیل یونیزاسیون دهنده و الکترون خواهی گیرنده ربط دارد.

$$E_{ct} = I_D - (E_A + G_1 - G_0) + \beta_0^2 + \beta_1^2 / (I_D - (E_A + G_1 - G))$$

β_0 و β_1 مربوط به ماتریکس است G_0 انرژی در حالت غیر پیوندی بر همکنش و G_1 انرژی برهمکنش D^+ (دهنده) و A^- (پذیرنده) در حالت برانگیخته .

تلاش هایی برای تعیین نوع برهمکنش ها بر روی نوع خاصی پذیرنده پای^۱ با دهنده پای در بعضی از سیستم های ضعیف انجام گرفته، اما به ندرت باندهای تجزیه شده، حتی پس از جبران جذب های اجزا آزاد مشاهده می شوند. نتیجه گیری از این داده ها مشکل است اما به هر حال دانشمندان اندازه گیری هایی روی کمپلکس هایی با پذیرنده های پای قوی آزاد در ۷۷ کلوین انجام داده اند که باندهای انتقال بار از جذبهای دیگر به خوبی قابل تشخیص هستند.

مطالعات زیادی بر روی کمپلکس های انتقال بار در فاز گازی صورت گرفته که در تمام این موارد باندهای کمپلکس یک انتقال آبی^۲ نسبت به باندهای کمپلکس در فاز مایع انجام می دهند که برای توجیه این پدیده پیشنهاداتی شده است از آن جمله می توان تفاوت در ضریب دی الکتریک دو محیط پیرامون کمپلکس را نام برد. دلیل دیگر اثر قفس مانند فاز مایع است و دلیلی که اخیراً آورده شد. (نیروهای داخل مولکولی که کمپلکس را تحت فشار قرار می دهند و ارتعاش مولکول را تحت تاثیر قرار می دهند)[۱].

¹ - π Acceptor

² - Blue shift