

الله أكبر

کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

....., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

مقالات خارجی

.....، گروه، دانشکده، دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مقالات داخلی



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته
شیمی (گرایش شیمی تجزیه)

عنوان:

برخی از کاربردهای تجزیه ای نیترو بنزوئیل دی فنیل متیلن فسفوران
(NBDMP)

استاد راهنما:

دکتر عباس افخمی

استاد مشاور:

دکتر طیبه مدرکیان

نگارش:

مصیب رضائی

۱۴ آبان ۱۳۹۰

سپاس خدای را که اول و آخر وجود است

بی آنکه اولی بر او پیشی گیرد و یا آخری پس از او باشد

خدایی که دست هر چشمی از دامن دیدارش کوتاه است

و فهم هر کبوتر تو صیقل گری از پرواز در آسمان و صفش عاجز

سپاس می گویم او را که همه هستی ام از اوست

پاس می دارم تمام آنچه را که ارزانیم کرد

از استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای پروفور افخمی، که همواره در طی انجام این پژوهش مرا یاری نمودند و راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند و مساعدت های لازم را در جهت تدوین و تصحیح این پایان نامه مبذول داشته اند کمال تشکر و امتنان را دارم.

از استاد مشاور گرامیم سرکار خانم پروفور مددکیان که نکات بسیار ارزنده ای در جهت غنای پژوهش مطرح نمودند نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای پروفور داود نعمت الهی و جناب آقای دکتر هاشمی که زحمت داورى را قبل فرمودند، قدر دانی می نمایم.

از دوستان و بهکلاسی های بسیار عزیز در آزمایشگاه تحقیقاتی تجرید که خاطراتی شیرین و به یادماندنی را با آنان داشتم، آقایان باقری، خوش سفر، خواجوی، شیرزاد مهر، دیانورد، قاضی، باقری، احمدی، رحیمی، احمدی و خانم ها، سیاوشی، سلطانی، موسوی، خانلری، محمدنژاد نهایت سپاس را دارم.

از دوستان گرانقدرم آقایان و خانم ها حیدری، معانی، طهمورسی، اعظمی، محمودی، سرلکی، حسین زاده، خزل پور، تارمادی، میرزایی، ابی زاده، اوسان، بهرامی، مالمیر، بامدادی، رئیس، میشی، هاشمی، شریفی، حسینی، خوشود که مرا مدیون همدلی و همکاریشان نمودم تشکر می نمایم.

برک سبزی تقدیم به

پدر بزرگوارم

که گرمای بودنش معنای تام صلابت را به من می آموزد

و

مادر دلسوز و صبورم

که کلمه به کلمه ی این پایان نامه، تلالوی زیبای محبت های اوست

و

همسر مهربانم

که همواره در قلب من جای دارد.



دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

برخی از کاربردهای تجزیه ای نیترو بنزوئیل دی فنیل متیلن فسفوران

نام نویسنده: مصیب رضائی

نام استاد/اساتید راهنما: دکتر عباس افخمی

نام استاد/اساتید مشاور: دکتر طیبه مدرکیان

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی تجزیه

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی تجزیه

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۱۳۹۰/۸/۱

تاریخ دفاع: ۱۳۹۰/۸/۱۴

تعداد صفحات: ۸۲

چکیده: در این پروژه، سنتیک تشکیل کمپلکس نیترو بنزوئیل دی فنیل متیلن فسفوران (NBDMP) با ۲ و ۳-دی کلرو-۵ و ۶-دی سیانو - پارا بنزوکینون (DDQ) بصورت اسپکتروفوتومتری، در دماهای مختلف و در حلال های کلروفرم، دی کلرومتان، نیترومتان و استونیتریل مورد بررسی قرار گرفته شده است. نتایج بدست آمده تشکیل کمپلکس انتقال بار و در پی آن تشکیل یون DDQ^- که متناسب است با تبدیل سریع یون DDQ تشکیل شده ی ابتدایی و مصرف یون رادیکال DDQ^- ، را نشان می-دهد. ثابت های سرعت شبه مرتبه ی اول در دماهای مختلف برای تشکیل حدواسط یونی و محصول نهایی به کمک برآزش کامپیوتری داده های جذب - زمان به معادله ای مناسب ارزیابی شدند. پارامترهای فعال سازی کمپلکس ها از روی وابستگی دمایی ثابت های سنتیکی به کمک معادله ی آیرینگ تعیین شدند. تاثیر خواص حلال بر سنتیک کمپلکس انتقال بار بدست آمده مورد بحث قرار گرفته شده است.

همچنین مطالعه ی ترمودینامیکی برهمکنش بین NBDMP با ید بصورت اسپکتروفوتومتری، در حلال کلروفرم، دی کلرومتان، نیترومتان و استونیتریل مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز فاکتوری کاهش مرتبه برای تفکیک کامل داده های اسپکتروفوتومتری اندازه گیری شده و ثابت های تشکیل کمپلکس در حلال های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. اثر خواص حلال روی ثابت تشکیل کمپلکس انتقال بار بدست آمده مورد بحث قرار گرفت. با توجه به نتایج پایداری کمپلکس با افزایش قطبیت حلال بطور معنی دار افزایش میابد.

همچنین، یک الکتروود اصلاح شده بصورت شیمیایی برای تعیین سریع، ساده، دقیق و گزینش پذیر جیوه و کادمیم بصورت هم زمان با استفاده از ولتامتری برهنه سازی آندی موج مربعی تهیه گردید. الکتروود مورد نظر با تلفیق NBDMP با خمیر کربن تهیه شد. کاتیون-های جیوه و کادمیم بروی سطح اصلاح شده ی الکتروود در ولتاژ $+0.90$ ولت نسبت به $Ag/AgCl$ پیش تغلیظ شدند. کاتیون های مورد نظر با NBDMP تشکیل کمپلکس داده و به حالت فلزی احیا شده و سپس مجددا در مرحله ی برهنه سازی اکسید شدند. حد تشخیص برای جیوه و کادمیم بترتیب $6/6 \mu g L^{-1}$ و $8/2 \mu g L^{-1}$ بدست آمد. الکتروود اصلاح شده ی پیشنهادی جهت اندازه گیری همزمان کادمیم و جیوه در بافت ماهی، چند نمونه ی غذایی گیاهی و نمونه های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

واژه های کلیدی: نیترو بنزوئیل دی فنیل متیلن فسفوران، ۲ و ۳-دی کلرو-۵ و ۶-دی سیانو - بنزوکینون، ید، کمپلکس انتقال بار، پارامترهای فعال سازی، اسپکتروفوتومتری، کادمیم، جیوه، اندازه گیری همزمان، الکتروود اصلاح شده ی شیمیایی

فصل اول: مقدمه

۱-۱- بررسی های اسپکتروفوتومتری	۲
۱-۱-۱- کمپلکس های انتقال بار	۲
۱-۱-۲- تئوری کمپلکس های انتقال بار	۳
۱-۱-۳- انواع کمپلکس های انتقال بار	۴
۱-۱-۴- مطالعه کمپلکس های انتقال بار	۴
۱-۱-۵- کاربردهای بیولوژیکی کمپلکس های انتقال بار	۵
۱-۱-۶- ید و کمپلکس های انتقال بار آن	۶
۱-۱-۷- ۲ و ۳- دی کلرو- ۵ و ۶- دی سیانو - پارا بنزوکینون و کمپلکسهای انتقال بار آن	۹
۱-۱-۸- هدف از انجام کار	۱۲
۱-۲- بررسی های الکتروشیمیایی	۱۳
۱-۲-۱- مقدمه	۱۳
۱-۲-۲- انواع روش های الکتروشیمیایی	۱۴
۱-۲-۳- ولتامتری	۱۶
۱-۲-۴- انواع الکترودها در ولتامتری:	۱۶
۱-۲-۵- الکترودهای کربن	۱۷
۱-۲-۵-۱- الکترودهای خمیر کربن	۱۷
۱-۲-۵-۲- الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده	۱۸
۱-۲-۶- تکنیک های ولتامتری	۱۹
۱-۲-۶-۱- ولتامتری چرخه ای	۲۰
۱-۲-۶-۲- ولتامتری موج مربعی	۲۰
۱-۲-۶-۳- ولتامتری عاری سازی	۲۱
۱-۲-۷- اندازه گیری همزمان جیوه و کادمیم	۲۲
۱-۲-۸- هدف از انجام کار	۲۳

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی و وسایل لازم برای بررسی های اسپکتروفوتومتری	۲۵
۱-۱-۲- گونه ی الکترون دهنده	۲۵
۱-۲-۲- گونه های الکترون پذیرنده	۲۶
۱-۱-۳- حلال ها و تجهیزات	۲۶

۲۷	۴-۱-۲- تهیه محلول ها
۲۷	۵-۱-۲- روش کار
۲۸	۶-۱-۲- روش محاسبه پارامترها
۲۸	۱-۶-۱-۲- محاسبه ثابت سرعت تک مرحله ای
۲۸	۲-۶-۱-۲- محاسبه پارامترهای فعالسازی
۲۸	۳-۶-۱-۲- محاسبه انرژی آزاد گیبس
	۷-۱-۲- روش محاسبه ثابت تشکیل ترمودینامیکی کمپلکس انتقال بار لیگاند سنتزی NBDMP
۲۹	با I ₂
۳۱	۲-۲- مواد شیمیایی و تجهیزات لازم برای بررسی های الکتروشیمیایی
۳۱	۱-۲-۲- تجهیزات برای اندازه گیری همزمان جیوه و کادمیم
۳۲	۲-۲-۲- تهیه محلول ها و الکتروود کار
۳۲	۳-۲-۲- آماده سازی الکترون خمیر کربن اصلاح شده
۳۴	۳-۲- آماده سازی نمونه های حقیقی
۳۴	۱-۳-۲- لزوم آماده سازی نمونه های حقیقی
۳۴	۱-۱-۳-۲- آماده سازی نمونه های سبزی و میوه
۳۴	۲-۱-۳-۲- نمونه ی ماهی
۳۵	۳-۱-۳-۲- نمونه موی سر

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

	۱-۳- بررسی سینتیکی تشکیل کمپلکس انتقال بار DDQ با لیگاند سنتزی NBDMP در حلال های غیرآبی
۳۷	۱-۱-۳- بررسی سینتیک تشکیل کمپلکس انتقال بار DDQ با NBDMP در حلال های مختلف غیرآبی
۳۷	۲-۱-۳- تعیین ثابت سرعت تشکیل کمپلکس انتقال بار DDQ با NBDMP
۴۰	۳-۱-۳- تعیین مقادیر انتالپی و انتروپی فعالسازی کمپلکس DDQ با NBDMP
۴۵	۴-۱-۳- نتیجه گیری
۴۸	۲-۳- بررسی ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس انتقال بار ید با لیگاند سنتزی NBDMP در حلال های غیرآبی
۴۹	۱-۲-۳- بررسی تشکیل کمپلکس
۴۹	۲-۲-۳- تعیین استوکیومتری کمپلکس NBDMP.I ₂

۵۵ RAFA تعیین ثابت پایداری کمپلکس انتقال بار $NBDMP.I_2$ با استفاده از روش
۵۸ ۳-۳ اندازه گیری همزمان یون های جیوه و کادمیم
۵۸ ۱-۳-۳ بررسی های الکتروشیمیایی
۶۱ ۲-۳-۳ بهینه سازی پارامترهای موثر در اندازه گیری یون های جیوه و کادمیم
۶۱ ۱-۲-۳-۳ بهینه کردن ترکیب درصد الکتروود
۶۲ ۲-۲-۳-۳ بررسی اثر pH و بهینه کردن آن
۶۳ ۳-۲-۳-۳ بررسی اثر پتانسیل جمع آوری (پیش تغلیظ)
۶۴ ۴-۲-۳-۳ بررسی اثر مدت زمان اعمال پتانسیل جمع آوری
۶۵ ۵-۲-۳-۳ بررسی و بهینه سازی پارامترهای دستگاهی مربوط به روش ولتامتری موج مربعی
۶۵ ۳-۳-۳ بررسی مزاحمت ها و گزینش پذیری
۶۶ ۴-۳-۳ پارامترهای تجزیه ای و نمودار کالیبراسیون
۶۶ ۵-۳-۳ بکارگیری الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با تری فنیل فسفین برای اندازه گیری یون های جیوه و کادمیم و بررسی اثر لیگاند مورد استفاده برای اصلاح الکتروود خمیر کربن
۶۸ ۶-۳-۳ تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود
۶۹ ۶-۳-۳ کاربرد روش ارائه شده برای اندازه گیری همزمان یون های جیوه و کادمیم در نمونه های حقیقی
۷۱ ۷-۳-۳ نتیجه گیری
۷۲ منابع

شکل ۱-۲- ساختار (NBDMP) و مراحل سنتز آن	۲۵
شکل ۲-۲- ساختار DDQ	۲۶
شکل ۳-۲- ساختمان الکتروود خمیر کربن متداول	۳۳
شکل ۱-۳- a - طیف جذبی DDQ با غلظت $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ و b : NBDMP با غلظت $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ و نیز طیف جذبی مخلوط DDQ با NBDMP با نسبت $[\text{DDQ}]/[\text{NBDMP}] = 10$ در حلال کلروفرم	۳۸
شکل ۲-۳- a- طیف جذبی DDQ با غلظت $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ و b : NBDMP با غلظت $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ و نیز طیف جذبی مخلوط DDQ با NBDMP با نسبت $[\text{DDQ}]/[\text{NBDMP}] = 10$ در حلال دی کلرومتان	۳۹
شکل ۳-۳- a- طیف جذبی DDQ با غلظت $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ و b : NBDMP با غلظت $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ و نیز طیف جذبی مخلوط DDQ با NBDMP با نسبت $[\text{DDQ}]/[\text{NBDMP}] = 10$ در حلال نیترومتان	۴۰
شکل ۴-۳- تغییرات جذب کمپلکس DDQ و NBDMP با گذشت زمان در ۵۸۵ nm برای حلال کلروفرم در دماهای مختلف	۴۱
شکل ۵-۳- تغییرات جذب کمپلکس DDQ و NBDMP با گذشت زمان در ۵۸۷ nm برای حلال دی کلرومتان در دماهای مختلف	۴۲
شکل ۶-۳- تغییرات جذب کمپلکس DDQ و NBDMP با گذشت زمان در ۵۸۹ nm برای حلال استونیتریل در دماهای مختلف	۴۲
شکل ۷-۳- تغییرات جذب کمپلکس DDQ و NBDMP با گذشت زمان در ۵۸۹ nm برای حلال نیترومتان در دماهای مختلف	۴۳
شکل ۸-۳- نمونه های از برازش های کامپیوتری مربوط به کمپلکس NBDMP و DDQ در حلال استونیتریل در دمای 5°C	۴۳
شکل ۹-۳- نمونه های از برازش های کامپیوتری مربوط به کمپلکس NBDMP و DDQ در حلال دیکلرومتان در دمای 5°C	۴۴
شکل ۱۰-۳- نمودار آیرینگ برای کمپلکس انتقال بار DDQ و NBDMP در حلال های کلروفرم، دی کلرومتان، استونیتریل و نیترومتان	۴۶
شکل ۱۱-۳- طیف جذبی ید با غلظت $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ رادر غیاب و حضور لیگاند در حلال کلروفرم در نسبت‌های مولی ۰ تا ۱	۵۰
شکل ۱۲-۳- طیف جذبی ید با غلظت $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ رادر غیاب و حضور لیگاند در حلال دی کلرومتان در نسبت‌های مولی ۰ تا ۱	۵۱

شکل ۳-۱۳- طیف جذبی ید با غلظت $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ رادر غیاب و حضور لیگاند در حلال نیترومتان در نسبت‌های مولی ۰ تا ۱	۵۱
شکل ۳-۱۴- طیف جذبی ید در حلال استونیتریل	۵۲
شکل ۳-۱۵- تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی در حلال کلروفرم با اضافه کردن لیگاند به ید، غلظت ید $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	۵۳
شکل ۳-۱۶- تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی در حلال کلروفرم با اضافه کردن ید به لیگاند، غلظت لیگاند $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	۵۳
شمای ۳-۱۷- مکانیسم تشکیل کمپلکس	۵۴
شکل ۳-۱۸- نمودار RSD در مقابل K_f برای حلال کلروفرم	۵۵
شکل ۳-۱۹- نمودار RSD در مقابل K_f برای حلال دی کلرومتان	۵۶
شکل ۳-۲۰- نمودار RSD در مقابل K_f برای حلال نیترومتان	۵۶
شمای ۳-۲۱- سایت های فعال لیگاند سنتزی NBDMP	۵۸
شکل ۳-۲۲- ولتاموگرام چرخه ای محلول شامل یون های جیوه و کادمیم و در غیاب این یون ها ، با الکتروود خمیر کربن اصلاح شده و اصلاح نشده	۵۹
شکل ۳-۲۳- ولتاموگرام موج مربعی محلول $1/000 \text{ mgL}^{-1}$ یون های جیوه و کادمیم	۶۰
شکل ۳-۲۴- نمودار بهینه کردن ترکیب درصد الکتروود	۶۱
شکل ۳-۲۵- بررسی اثر pH : a کادمیم b : جیوه	۶۲
شکل ۳-۲۶- اثر پتانسیل جمع آوری روی پاسخ الکتروود : a کادمیم b : جیوه	۶۳
شکل ۳-۲۷- بررسی اثر مدت زمان اعمال پتانسیل جمع آوری : a کادمیم b : جیوه	۶۴

۱۴.....	جدول ۱-۱ انواع روش‌های الکتروشیمی
۲۶.....	جدول ۱-۲- خواص فیزیکی حلال‌های مورد استفاده
۴۴.....	جدول ۱-۳- ثابت‌های سرعت شبه درجه اول $k (1/s)$ در حلال‌ها و دماهای مختلف
۴۷.....	جدول ۲-۳- مقادیر پارامترهای فعالسازی
۴۷.....	جدول ۳-۳- مقدار پارامتر ΔG^\ddagger ($KJ mol^{-1}$) در حلالها و دماهای مختلف
دی	جدول ۳-۴- مقادیر ثابت پایداری کمپلکس‌های انتقال بار (K_f) در حلال‌های کلروفرم، دی
۵۷.....	کلرومتان و نیترومتان
۶۶.....	جدول ۳-۵- پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به نمودار کالیبراسیون با بکارگیری الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با NBDMP
۶۷.....	جدول ۳-۶- مقایسه بین موقعیت پیک‌های مربوط به یون‌های جیوه، کادمیم و سرب
۶۸.....	جدول ۳-۷- پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به نمودار کالیبراسیون با بکارگیری الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با تری فنیل فسفین
۶۹.....	جدول ۳-۸- نتایج بدست آمده از آنالیز آب
۷۰.....	جدول ۳-۹- مقدار یون‌های جیوه و کادمیم در نمونه‌های ماهی، موی انسان و نمونه‌های گیاهان خوراکی

فصل اول

مقدمہ

۱-۱- بررسی‌های اسپکتروفوتومتری

۱-۱-۱- کمپلکس‌های انتقال بار^۱

کمپلکس‌های انتقال بار، عمدتاً از دو جزء مولکولی مستقل تشکیل شده‌اند که توسط نیروهای ضعیف بین مولکولی در کنار هم قرار می‌گیرند، چنین نیروهایی عامل برهم‌کنش‌های ضعیفی هستند که ساختار نهایی کمپلکس را تعیین می‌کنند. اجزاء یاد شده، ماهیتاً الکترون گیرنده و الکترون دهنده می‌باشند.

در محدوده تجربی، مشخصه فراگیر تمامی کمپلکس‌های انتقال بار ظهور طیف‌های جذبی جدیدی است که به تنهایی در هیچ یک از مولکول‌های مادر مشاهده نمی‌شود و عامل پیدایش چنین طیف‌های جدیدی، انتقال یک الکترون از مولکول دهنده به مولکول گیرنده می‌باشد. اگرچه یافتن توافقی کامل در ماهیت نیروهای تشکیل دهنده چنین ترکیباتی کاری ساده نیست، با این حال مولیکن واژه "کمپلکس‌های الکترون دهنده - الکترون گیرنده"^۲ را برای تمامی ترکیباتی که پیوندهای بین مولکولی عامل پایداری آن‌ها است، توصیه می‌کند. خواه چنین پیوندهایی وجود داشته باشد، خواه طی انتقال الکترون شکل گیرد.

برخی ویژگی‌های مشترک برای کمپلکس‌های انتقال بار عبارتند از:

- ۱- به رغم تشخیص نسبت‌های بسیار پیچیده از کمپلکس‌های انتقال بار غالباً نسبت‌های شیمیایی ساده‌ای از مواد تشکیل دهنده، در ساختار این ترکیبات گزارش شده است.
- ۲- سرعت تشکیل و تجزیه به مواد تشکیل دهنده، در این دسته از ترکیبات آنچنان زیاد است که برای بررسی‌های سرعت واکنش، باید از فنون نامتعارف بهره گرفت.
- ۳- انتالپی تشکیل عموماً کم و در حد Cal mol^{-1} می‌باشد.

1 - Charge transfer complexes

2 - Electron donor-acceptor complexes

۴- وجود طیف‌های جذبی ویژه (همراه با طیف‌های جذبی مولکول‌های مادر) از دیگر خصوصیات این ترکیبات است که نتیجه مستقیم انتقال‌های مجاز الکترونی بین دو جزء تشکیل دهنده کمپلکس (مولکول الکترون دهنده و الکترون گیرنده) می‌باشد [۱].

۱-۱-۲- تئوری کمپلکس‌های انتقال بار

کمپلکس‌های انتقال بار در دو حالت پایه و برانگیخته می‌توانند وجود داشته باشند، در سطح پایه دو مولکول گیرنده و دهنده از طریق نیروی پراکندگی لاندن^۱ و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک کمپلکس را ایجاد می‌کنند. که در نتیجه این نیروها، بار جزئی از الکترون دهنده به الکترون گیرنده انتقال پیدا می‌کند. حالت برانگیخته کمپلکس زمانی ایجاد می‌شود که حالت پایه کمپلکس یک فوتون از نور با فرکانس مناسب را جذب کند. طول موج جذبی بستگی به ساختمان گیرنده دهنده دارد که در اکثر موارد در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیس قرار می‌گیرد. مولیکن به طور موفقیت آمیزی تئوری رفتار کمپلکس‌های انتقال بار را توضیح داده است [۲]. بر اساس این نظریه هر گونه شیمیایی اعم از اتم، یون مثبت و یا منفی و یا مولکول، تمایل به تبادل الکترون دارد و در نتیجه به صورت دهنده الکترون (D) و یا گیرنده الکترون (A) عمل می‌کند.

مولیکن حالت پایه کمپلکس‌های انتقال بار را توسط تابع موج Ψ_N توصیف کرده است. تابع موج Ψ_N از دو تابع موج $\Psi_0(A, D)$ و $\Psi_1(A^- D^+)$ تشکیل یافته است که این دو ترم ناشی از انتقال الکترون از D به A می‌باشد. $\Psi_0(A, D)$ تابع موج غیر پیوندی^۲ نامیده می‌شود که شامل تابع موج دو مولکول است که تقریباً به هم نزدیک می‌باشند ولی انتقال بار بین آن‌ها صورت نگرفته است. $\Psi_1(A^- D^+)$ تابع موج دو مولکول می‌باشد که انتقال کامل الکترون از دهنده به گیرنده صورت گرفته و تابع موج داتیو^۳ نامیده می‌شود. به طور کلی تابع موج برای یک کمپلکس به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Psi_N = a\Psi_0(A, D) + b\Psi_1(A^- D^+) + c\Psi_2(D^- A^+) \quad (1-1)$$

1- London dispersion forces
2- Non-bonding wave function
3- Dative wave function

اگر D یک دهنده خوب و A یک پذیرنده خوب باشد ترم آخر در معادله بالا بی اهمیت شده و قابل حذف می‌باشد [۳].

۱-۱-۳- انواع کمپلکس‌های انتقال بار

کمپلکس‌های انتقال بار بر طبق انواع اوربیتال‌های الکترون دهنده و گیرنده که با هم برهم‌کنش دارند طبقه بندی می‌شوند. دهنده‌های π ، گونه‌هایی با یک یا چند جفت الکترون غیر پیوندی مانند الکل‌ها، اترها، آمین‌های آلیفاتیک و یدیدها می‌باشند. دهنده‌های σ که از اوربیتال پیوندی الکترون می‌دهند شامل هیدروکربن‌ها، هیدروکربن‌های حلقوی کوچک، سیستم‌های آروماتیک و پلی سیکلی هستند. دهنده‌های R ، دهنده‌های رادیکالی هستند که الکترون را از اوربیتال‌های π یا σ می‌دهند.

سه دسته مهم الکترون‌گیرنده شامل σ ، π ، ν می‌باشند. هالیدهای هیدروژن، مشتقات هالوژن‌دار ترکیبات آلی و هالوژن‌ها جزء گیرنده‌های σ می‌باشند. گیرنده‌های ν مربوط به فلزهایی است که دارای اوربیتال ظرفیت خالی با انرژی پایین هستند از جمله می‌توان به Ag^+ اشاره کرد که الکترون را در اوربیتال خالی می‌پذیرد. گیرنده‌های π ، دسته وسیع‌تر گیرنده‌ها هستند که شامل سیستم‌های آروماتیک حامل گروه‌های الکترون کشنده مانند گروه‌های نیترو می‌باشند. دیمرها بین TCNQ که در آن یک TCNQ به عنوان دهنده $R-\pi$ و TCNQ دیگر به عنوان گیرنده $Q-\pi$ عمل می‌کند یک مثال از این نوع کمپلکس‌ها است [۴].

۱-۱-۴- مطالعه کمپلکس‌های انتقال بار

تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار از مطالعه خصوصیات فیزیکی [۵] مشخص مانند نقطه ذوب، ویسکوزیته، کشش سطحی، فشار بخار، ثابت دی‌الکتریک، هدایت، ضریب شکست، جذب ناحیه

-
- 1- π -donor
 - 2- σ -donor
 - 3-R-donor
 - 4- σ -acceptor
 - 5- ν -acceptor
 - 6- π -acceptor

مرئی و فرابنفش، اندازه‌گیری ممان دو قطبی [۶] و شیفت فرکانس رامان و IR [۷] مشخص می‌شود.

با بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌های انتقال بار، اطلاعات زیر به دست می‌آید:

۱- باند انتقال بار (CT)، ϵ_{\max} ، F_{CT} (قدرت نوسان کننده)، D (ممان دوقطبی)، $\Delta U_{1/2}$ (پهنای نیمه‌باند) و همبستگی $h\nu_{CT} - T_D$ برای یک سری گروه‌های دهنده و گیرنده الکترون می‌تواند اطلاعات مفیدی داشته باشد.

۲- باند گیرنده می‌تواند اطلاعاتی راجع به بزرگی برهم‌کنش بدهد.

۳- باند دهنده بعضی اطلاعات را راجع به برهم‌کنش می‌دهد.

۴- با به کارگیری روش‌های مناسب، می‌توانیم ثابت تعادل و انتالپی تعادل را به دست آوریم.

این مقادیر ترمودینامیکی برای فهم طبیعت و بزرگی برهم‌کنش‌های انتقال بار اهمیت دارند.

در حالت کلی ایجاد چندین نوار جذبی در نتیجه انتقال الکترون از چندین اوربیتال مولکول الکترون دهنده به چندین اوربیتال مولکول الکترون گیرنده مربوط به کمپلکس انتقال بار می‌باشد و خصوصیات کمپلکس را بیان می‌کند. همچنین در کمپلکس‌های انتقال باری که دارای چندین نوار جذبی هستند امکان همپوشانی نوارها و ایجاد یک نوار بسیار پهن وجود دارد.

۱-۱-۵- کاربردهای بیولوژیکی کمپلکس‌های انتقال بار

تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار بین یک الکترون گیرنده و الکترون دهنده به عنوان یک پدیده مهم در بسیاری از فرایندهای بیولوژیکی شناخته شده است. از این دسته می‌توان به تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار بین داروها به عنوان الکترون دهنده و پروتئین‌ها، آنزیم‌ها و هورمون‌ها به عنوان الکترون گیرنده اشاره کرد. تشکیل این کمپلکس‌ها روی سمیت، جذب، حلالیت و عملکرد دارو تاثیر دارد. آن‌ها می‌توانند به عنوان روش‌هایی مناسب در تجزیه کمی و کیفی ترکیبات مختلف دارویی به کار روند [۸]. همچنین این کمپلکس‌ها در بسیاری از واکنش‌هایی که در سلول‌های زنده

رخ می‌دهد، نقش مهمی را ایفا می‌کنند. به طور مثال آسیل کوآنزیم دهیدروژناز^۱ با دسته وسیعی از اسیدهای چرب واکنش داده و آن‌ها را اکسید می‌کند. یکی از برهم‌کنش‌های ایجاد شده بین این دو مولکول، منجر به تولید کمپلکس انتقال بار در این دسته می‌شود و بر روی فعالیت کاتالیتیکی آسیل کوآنزیم دهیدروژناز تاثیر دارد. [۹].

همچنین برهم‌کنش بین الکترون گیرنده‌های آروماتیک و الکترون دهنده‌های متفاوت شامل نیتروژن، اکسیژن، گوگرد در بسیاری از سیستم‌های بیولوژیکی در بدن موجودات زنده اتفاق می‌افتد. از این رو مطالعه روی این سیستم‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه بوده است [۱۰].

۱-۱-۶- ید و کمپلکس‌های انتقال بار آن

ید عنصری است غیر فلز که حتی فلز نیز خوانده می‌شود. زیرا برخی از خواص فلزات را از خود نشان می‌دهد. ید در سال ۱۸۱۱ میلادی توسط برنارد کورتویز در پاریس کشف شد. ید در فرم پایدار در محیط زیست به صورت ^{127}I یافت می‌شود.

از ید عمدتاً در پزشکی، تجهیزات عکاسی و رنگ استفاده می‌شود. ید و ترکیباتش همچنین در صنایع دارویی، مکمل‌های غذایی، کاتالیست‌ها، ضدعفونی‌کننده‌ها و به عنوان شناساگر در شیمی تجزیه به کار می‌رود.

در تحقیقاتی که بر روی کمپلکس‌های انتقال بار ید صورت گرفته است می‌توان به موارد زیر

اشاره کرد:

نور^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۰ یک مطالعه اسپکتروفوتومتری روی سیستم‌های جدید ید-
TACPD (۱۲، ۸، ۴، ۱- تترازا سیکلوپنتا دکان) و ید- HMTACTD (۱۴، ۱۴، ۷، ۷، ۵
- هگزامتیل - ۱۱، ۸، ۴، ۱ - تتراسیکلو آزا سیکلو تترا دکان) در کلروفورم انجام دادند. در هر مورد
نتایج تیتراسیون فوتومتری نشان از تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار ۱:۲ ید - آمین داشت. طیف

1- Acyl-CoA-Dehydrogenases
2- Nour

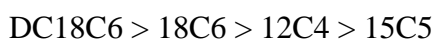
جذبی با تشکیل یون I_3^- فرمول کمپلکس به صورت $(TACPDI^+), I_3^-$ و $(HMTACTDI^+), I_3^-$ مطابقت داشت. ثابت تعادل و ضریب جذب مولی در $22^\circ C$ محاسبه شد [۱۱].

شمسی پور و سمناهی در سال ۱۹۹۳ کمپلکس‌های انتقال بار چند بنزو کراون اتر را با پذیرنده‌های π (DDQ و TCNE) در محلول دی‌کلرومتان از طریق اسپکتروفتومتری بررسی کردند. ضریب جذب مولی و ثابت تشکیل این کمپلکس‌های مولکولی ۱:۱ تعیین شد. در هر مورد ترتیب پایداری کمپلکس به صورت:



می‌باشد. کمپلکس‌های حاصل به فرم کریستالی جداسازی و شناسایی شدند. تأثیر یون پتاسیم روی تشکیل پایداری TCNE مولکولی مطالعه شد. اثرات کراون اترها و نقش یون K^+ روی تشکیل کمپلکس انتقال بار بحث شد [۱۲].

آن‌ها همچنین در سال ۱۹۹۵ مطالعات اسپکتروفتومتری روی کمپلکس‌های ۱، ۷ - دی‌آزا-۱۵- کراون-۵ (DA15C5) را در دمای $25^\circ C$ در کلروفرم انجام دادند. نسبت استوکیومتری کراون به ید ۲:۱ بود. نتایج اسپکتروفتومتری همانند اندازه‌گیری‌های هدایت‌سنجی نشان دادند که آزاد شدن تدریجی یون I_3^- از زوج یون $I_3^- (DA15C5I^+)$ به محلول مرحله تعیین‌کننده واکنش است. ثابت تشکیل کمپلکس مولکولی از برازش کامپیوتری داده‌های جذب - نسبت مولی محاسبه شد [۱۳].



در سال ۱۹۹۸ شمسی پور و ذوالقرنین واکنش تشکیل کمپلکس انتقال بار بین ید و دی‌بنزو-پیریدینو ۱۸-کراون-۶ (DBPY18C6) در کلروفرم و در دماهای مختلف را به صورت اسپکتروفتومتری بررسی کردند. کمپلکس حاصل به صورت $(DBPY18C6I^+), I_3^-$ گزارش شد. انتالی و انتروپی از وابستگی ثابت تشکیل کمپلکس به دما محاسبه گردید. مقادیر ثابت سرعت در دماهای مختلف و نیز پارامترهای فعالسازی محاسبه شد [۱۴].