





پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش تجزیه)

عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی کمپلکس‌های انتقال بارید با داروهای
نورتریپتیلین و ایمپرامین در محلول‌های غیر آبی

استاد راهنما:

دکتر معصومه حسنی موسوی

استاد مشاور:

پروفسور حمید عبداللهی

پژوهشگر:

ناصر مفاخری

شهریور ۸۹



پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش تجزیه)

عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی کمپلکس‌های انتقال بارید با داروهای نورتریپتیلین و ایمپیرامین در محلول‌های غیر آبی

استاد راهنما:

دکتر معصومه حسنی موسوی

استاد مشاور:

پروفسور حمید عبداللہی

پژوهشگر:

ناصر مفاخری

کد رهگیری:

فرم مشخصات پایان نامه

عنوان: مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی کمپلکس‌های انتقال بار ید با داروهای نورتریپتیلین و ایمپیرامین در محلول‌های غیر آبی.

نام نویسنده: ناصر مفاخری

نام استاد راهنما: دکتر معصومه حسنی

نام استادمشاور: دکتر حمید عبداللہی

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی تجزیه

رشته تحصیلی: شیمی تجزیه

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۱۳۸۷/۷/۲۷

تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۶/۲۹

تعداد صفحات: ۱۰۰

واژه‌های کلیدی: کمپلکس‌های انتقال بار، اسپکتروفتومتری، ید، نورتریپتیلین، ایمپیرامین.

Thesis Information

Title: Kinetic and thermodynamic study of charge transfer complexes of iodine with nortriptyline and imipramine drugs in nonaqueous solutions

Author: Naser mafakheri

Supervisor: Dr. M. Hasani Mousavi

Advisor: Dr. H. Abdollahi

Faculty: Chemistry

Department: Analytical Chemistry

Field: Analytical Chemistry

Degree: Master of science

Approval Date: 18.10.2008

Defence Date: 20.9.2010

Number of Pages: 100

Key Words: charge transfer complex, spectrophotometry, iodine, nortriptylin, imipramine,



عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی کمپلکس‌های انتقال بار ید با داروهای نورتریپتیلین و ایمپیرامین در محلول‌های غیر آبی.

نویسنده: ناصر مفاخری

استاد راهنما: دکتر معصومه حسنی موسوی

استاد مشاور: پروفسور حمید عبداللهی

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی تجزیه

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی تجزیه

مقطع تحصیلی: فوق لیسانس

تاریخ تصویب: ۱۳۸۷/۷/۲۷

تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۶/۲۹

تعداد صفحات: ۱۰۰

چکیده

بر هم‌کنش انتقال بار بین ید به عنوان الکترون‌پذیرنده و داروهای ایمپیرامین و نورتریپتیلین به عنوان الکترون‌دهنده در حلال‌های کلروفرم و دی‌کلرومتان در دماهای مختلف به طریق اسپکتروفتومتری بررسی شده است. نوار انتقال بار وابسته به زمان و سپس تشکیل گونه I_3^- در محلول به تبدیل آهسته کمپلکس اولیه خارجی دارو: ید به کمپلکس داخلی الکترون‌دهنده- پذیرنده (EDA) و سپس واکنش سریع کمپلکس داخلی با ید ربط داده می‌شود. ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و پارامترهای فعال‌سازی برای فرایند تبدیل با استفاده از داده‌های جذب- زمان مربوطه ارزیابی گردیدند. استوکیومتری کمپلکس با روش تغییرات پیوسته جاب بررسی و نسبت ۱:۲ (پذیرنده: دهنده) بدست آمد. ثابت‌های تشکیل و ضرایب جذب مولی با استفاده از داده‌های جذب به نسبت مولی برای هر کمپلکس محاسبه شدند. پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس‌ها با استفاده از وابستگی ثابت تشکیل به دما به وسیله معادله وانت‌هوف بدست آمدند. اندازه-گیری‌های اسپکتروفتومتری برای تعیین مقدار سریع و ساده، خالص و دو حالت دارویی هر کدام از داروهای نورتریپتیلین و ایمپیرامین انجام گردید. شرایط بهینه تجربی برای تشکیل کمپلکس انتقال بار برقرار شد. با این روش تعیین مقدار داروهای ایمپیرامین و نورتریپتیلین در محدوده غلظتی ۱-۱۰۰ mg/L امکان پذیر است، انحراف استاندارد نسبی ۲/۲۵٪ و ۳/۴۷٪ (n=۵) به ترتیب برای نورتریپتیلین و ایمپیرامین بدست آمد. باز یافت بالا با ضریب خطی خوب در محدوده ۱۰۱/۸ - ۹۸/۸ و ۱۰۱/۵ - ۹۷/۶ برای نورتریپتیلین و ایمپیرامین به ترتیب بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس‌های انتقال بار، اسپکتروفتومتری، ید، نورتریپتیلین، ایمپیرامین.



عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی کمپلکس‌های انتقال بار ید با داروهای نورتریپتیلین و ایمپیرامین در محلول‌های غیر آبی.

نویسنده: ناصر مفاخری

استاد راهنما: دکتر معصومه حسنی موسوی

استاد مشاور: پروفسور حمید عبداللهی

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی تجزیه

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی تجزیه

مقطع تحصیلی: فوق لیسانس

تاریخ تصویب: ۱۳۸۷/۷/۲۷

تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۶/۲۹

تعداد صفحات: ۱۰۰

چکیده

بر هم کنش انتقال بار بین ید به عنوان الکترون پذیرنده و داروهای ایمپیرامین و نورتریپتیلین به عنوان الکترون دهنده در حلال‌های کلروفرم و دی‌کلرومتان در دماهای مختلف به طریق اسپکتروفتومتری بررسی شده است. نوار انتقال بار وابسته به زمان و سپس تشکیل گونه I_3^- در محلول به تبدیل آهسته کمپلکس اولیه خارجی دارو: ید به کمپلکس داخلی الکترون دهنده - پذیرنده (EDA) و سپس واکنش سریع کمپلکس داخلی با ید ربط داده می‌شود. ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و پارامترهای فعال‌سازی برای فرایند تبدیل با استفاده از داده‌های جذب - زمان مربوطه ارزیابی گردیدند. استوکیومتری کمپلکس با روش تغییرات پیوسته جاب بررسی و نسبت ۱:۲ (پذیرنده : دهنده) بدست آمد. ثابت‌های تشکیل و ضرایب جذب مولی با استفاده از داده‌های جذب به نسبت مولی برای هر کمپلکس محاسبه شدند. پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس‌ها با استفاده از وابستگی ثابت تشکیل به دما به وسیله معادله وانت‌هوف بدست آمدند. اندازه گیری‌های اسپکتروفتومتری برای تعیین مقدار سریع و ساده، خالص و دو حالت دارویی هر کدام از داروهای نورتریپتیلین و ایمپیرامین انجام گردید. شرایط بهینه تجربی برای تشکیل کمپلکس انتقال بار برقرار شد. با این روش تعیین مقدار داروهای ایمپیرامین و نورتریپتیلین در محدوده غلظتی $1-100 \text{ mg/L}$ امکان پذیر است، انحراف استاندارد نسبی $2/25\%$ و $3/47\%$ ($n=5$) به ترتیب برای نورتریپتیلین و ایمپیرامین بدست آمد. بازیافت بالا با ضریب خطی خوب در محدوده $101/8 - 98/8$ و $101/5 - 97/6$ برای نورتریپتیلین و ایمپیرامین به ترتیب بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس‌های انتقال بار، اسپکتروفتومتری، ید، نورتریپتیلین، ایمپیرامین.

فصل اول

- ۱-۱- کمپلکس‌های انتقال بار ۲
- ۲-۱- انواع دهنده‌ها و پذیرنده‌های الکترون ۳
- ۳-۱- کمپلکس‌های انتقال بار درون مولکولی ۵
- ۴-۱- بررسی‌های اساسی و کمی روی کمپلکس‌های انتقال بار ۷
- ۵-۱- عوامل مؤثر بر پایداری کمپلکس‌های انتقال بار ۱۰
- ۶-۱- خصوصیات بارز طیفی کمپلکس‌های انتقال بار ید ۱۱
- ۷-۱- مروری بر کمپلکس‌های انتقال بار ید ۱۲
- ۸-۱- مروری بر کمپلکس‌های انتقال بار داروها ۲۰
- ۹-۱- هدف از انجام این پروژه ۲۷

فصل دوم

- ۱-۲- مواد شیمیایی ۳۰
- ۱-۱-۲- ید ۳۰
- ۲-۱-۲- مواد شیمیایی استفاده شده به عنوان الکترون دهنده ۳۰
- ۳-۱-۲- حلال‌های مورد استفاده ۳۱
- ۲-۲- وسایل و تجهیزات ۳۱
- ۳-۲- تهیه محلولها ۳۱
- ۴-۲- روش انجام کار ۳۲
- ۵-۲- روش محاسباتی پارامترها ۳۳
- ۱-۵-۲- محاسبه ثابت سرعت تک مرحله ای ۳۳
- ۲-۵-۲- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس ۱:۲ ۳۴
- ۳-۵-۲- محاسبه پارامترهای فعالسازی ۳۵
- ۴-۵-۲- فرمولها و روابط بکار رفته در محاسبات کمی ۳۷
- ۱-۴-۵-۲- روش حداقل مربعات برای یافتن معادله خط ۳۷
- ۲-۴-۵-۲- محاسبه انحراف استاندارد ۳۸

۳۸ ۲-۵-۳- محاسبه حد تشخیص.....

۳۹ ۲-۴-۴- صحت و دقت روش توصیه شده

فصل سوم

۴۱ ۳-۱-۱- کمپلکس انتقال بار یُد با داروهای نورتریپتیلین و ایمی پرامین در حلال‌های کلروفرم و دی‌کلرومتان..

۴۱ ۳-۱-۱- بررسی‌های طیفی و سینتیکی کمپلکس‌های انتقال بار نورتریپتیلین و ایمی پرامین با یُد.....

۶۲ ۳-۱-۲- محاسبه نسبت استوکیومتری و ثابت تشکیل کمپلکس‌های نورتریپتیلین و ایمی پرامین با ید.....

۷۸ ۳-۲-۲- بررسی‌های کمی روی داروهای نورتریپتیلین و ایمی پرامین به وسیله واکنش‌های انتقال بار.....

۷۸ ۳-۲-۱- بهینه سازی شرایط واکنش

۷۹ ۳-۲-۱-۱- اثر دما.....

۸۰ ۳-۲-۱-۲- انتخاب حلال

۸۲ ۳-۲-۱-۳- اثر زمان.....

۸۲ ۳-۲-۱-۴- استوکیومتری.....

۸۲ ۳-۲-۱-۵- غلظت واکنش گر ید

۸۴ ۳-۲-۱-۶- تداخلات

۸۴ ۳-۲-۲- تهیه منحنی‌های معیارگیری و اعتبار قانون بیر

۸۸ ۳-۲-۲-۱- آنالیز کمی مقدار نمونه‌های حقیقی

۹۰ ۳-۳- نتیجه‌گیری

۹۱ منابع.....

- شکل (۱-۱) مولکول DMANAN ۵
- شکل (۲-۱) ساختار داروهای نورتریپتیلین و ایمی پرامین ۳۰
- شکل (۱-۳) طیف جذبی (۱) $10^{-3} M$ (۲/۵۱) به تنهایی؛ (۲) مخلوط $10^{-3} M$ (۲/۵۱) و نورتریپتیلین ($10^{-4} M$ ۱/۶۵) در حلال کلروفرم در دمای آزمایشگاه بلافاصله؛ (۳) یک ساعت؛ (۴) ۸ ساعت بعد از اختلاط ۴۳
- شکل (۲-۳) طیف جذبی (۱) $10^{-3} M$ (۲/۵۱) به تنهایی؛ (۲) مخلوط $10^{-3} M$ (۲/۵۱) و ایمی پرامین ($10^{-4} M$ ۱/۶۵) در حلال کلروفرم در دمای آزمایشگاه بلافاصله؛ (۳) ۱/۵ ساعت؛ (۴) ۱۰ ساعت بعد از اختلاط ۴۳
- شکل (۳-۳) طیف جذبی (۱) $10^{-3} M$ (۲/۵۱) به تنهایی؛ (۲) مخلوط $10^{-3} M$ (۲/۵۱) و نورتریپتیلین ($10^{-4} M$ ۱/۶۵) در حلال دی کلرومتان در دمای آزمایشگاه بلافاصله؛ (۳) ۱/۵ ساعت؛ (۴) ۱۵ ساعت بعد از اختلاط ۴۴
- شکل (۴-۳) طیف جذبی (۱) $10^{-3} M$ (۲/۵۱) به تنهایی؛ (۲) مخلوط $10^{-3} M$ (۲/۵۱) و ایمی پرامین ($10^{-4} M$ ۱/۶۵) در حلال دی کلرومتان در دمای آزمایشگاه بلافاصله؛ (۳) ۲ ساعت؛ (۴) ۱۰ ساعت بعد از اختلاط ۴۴
- شکل (۵-۳) نمودار جذب برحسب زمان برای مخلوط $10^{-4} M$ (۶/۹) و نورتریپتیلین ($10^{-5} M$ ۲/۸) در حلال کلروفرم در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای (۱) $25^{\circ}C$ ، (۲) $15^{\circ}C$ ، (۳) $5^{\circ}C$ ۴۵
- شکل (۶-۳) نمودار جذب برحسب زمان برای مخلوط $10^{-4} M$ (۶/۹) و نورتریپتیلین ($10^{-5} M$ ۲/۸) در دی-کلرومتان در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای (۱) $25^{\circ}C$ ، (۲) $15^{\circ}C$ ، (۳) $5^{\circ}C$ ۴۵
- شکل (۷-۳) نمودار جذب برحسب زمان برای مخلوط $10^{-4} M$ (۶/۹) و ایمی پرامین ($10^{-5} M$ ۲/۸) در کلروفرم در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای (۱) $25^{\circ}C$ ، (۲) $15^{\circ}C$ ، (۳) $5^{\circ}C$ ۴۶
- شکل (۸-۳) نمودار جذب برحسب زمان برای مخلوط $10^{-4} M$ (۶/۹) و ایمی پرامین ($10^{-5} M$ ۲/۸) در دی-کلرومتان در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای (۱) $25^{\circ}C$ ، (۲) $15^{\circ}C$ ، (۳) $5^{\circ}C$ ۴۶
- شکل (۹-۳) نمودار برآزش کامپیوتری جذب برحسب زمان برای مخلوط $10^{-4} M$ (۶/۹) و نورتریپتیلین ($10^{-5} M$ ۲/۸) در دی کلرومتان در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دمای $25^{\circ}C$: (x) داده‌های تجربی، (o) نقاط محاسبه شده، (=) نقاط محاسبه و داده‌های تجربی برابر هستند ۵۵
- شکل (۱۰-۳) نمودار آرنیوس کمپلکس ید و نورتریپتیلین در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی کلرومتان ۵۸

- شکل (۳-۱۱) نمودار آرنیوس کمپلکس‌ید و ایمی‌پرامین در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی‌کلرومتان ۵۸
- شکل (۳-۱۲) نمودار ایرینگ کمپلکس‌ید و نورتریپتیلین در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی‌کلرومتان ۵۹
- شکل (۳-۱۳) نمودار ایرینگ کمپلکس‌ید و ایمی‌پرامین در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی‌کلرومتان ۵۹
- شکل (۳-۱۴) نمودار جذب برحسب کسر مولی نورتریپتیلین در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی‌کلرومتان در طول موج ۳۶۱ نانومتر برای تعیین نسبت استوکیومتری کمپلکس‌ید-نورتریپتیلین ۶۲
- شکل (۳-۱۵) نمودار جذب برحسب کسر مولی‌ید در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی‌کلرومتان در طول موج ۳۶۱ نانومتر برای تعیین نسبت استوکیومتری کمپلکس‌ید-ایمی‌پرامین ۶۳
- شکل (۳-۱۶) نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول نورتریپتیلین با غلظت ($M \times 10^{-5} = 9/6$) در حضور نسبت‌های مولی مختلف (A/D) در دمای 25°C در حلال کلروفرم. نسبت مولی مربوطه در بالای هر نمودار آمده است. ۶۵
- شکل (۳-۱۷) نمودار تغییرات جذب در برابر نسبت مولی‌ید به نورتریپتیلین با غلظت ($M \times 10^{-5} = 9/6$) در حلال کلروفرم در دماهای (۱) 5°C ، (۲) 15°C ، (۳) 25°C ۶۵
- شکل (۳-۱۸) نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول نورتریپتیلین با غلظت ($M \times 10^{-5} = 6/4$) در نسبت‌های مولی مختلف (A/D) در دمای 5°C در حلال دی‌کلرومتان. نسبت مولی مربوطه در بالای هر نمودار آمده است. ۶۶
- شکل (۳-۱۹) نمودار تغییرات جذب در برابر نسبت مولی‌ید به نورتریپتیلین با غلظت ($M \times 10^{-5} = 6/4$) در حلال دی-کلرومتان در دماهای (۱) 5°C ، (۲) 15°C ، (۳) 25°C ۶۶
- شکل (۳-۲۰) نمودار تغییرات جذب برحسب زمان برای محلول ایمی‌پرامین با غلظت ($M \times 10^{-5} = 9/6$) در حضور نسبت‌های مولی مختلف (A/D) در دمای 25°C در حلال کلروفرم. نسبت مولی مربوطه در بالای هر نمودار آمده است. ۶۷
- شکل (۳-۲۱) نمودار تغییرات جذب در برابر نسبت مولی‌ید به ایمی‌پرامین با غلظت ($M \times 10^{-5} = 9/6$) در حلال کلروفرم در دماهای (۱) 5°C ، (۲) 15°C ، (۳) 25°C ۶۷
- شکل (۳-۲۲) نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول ایمی‌پرامین با غلظت ($M \times 10^{-5} = 6/4$) در نسبت‌های مولی مختلف (A/D) در دمای 25°C در حلال دی‌کلرومتان. نسبت مولی مربوطه در بالای هر نمودار آمده است. ۶۸

- شکل (۳-۲۳) نمودار تغییرات جذب در برابر نسبت مولی ید به ایمی‌پرامین با غلظت ($M \times 10^{-5} \times 6/4$) در حلال دی-کلرومتان در دماهای (۱) $5^\circ C$ ، (۲) $15^\circ C$ ، (۳) $25^\circ C$ ۶۸
- شکل (۳-۲۴) نمودار برازش کامپیوتری جذب برحسب نسبت مولی در غلظت نورتریپتیلین ($M \times 10^{-5} \times 7/5$) در کلروفرم در دمای $15^\circ C$: (x) داده‌های تجربی، (o) نقاط محاسبه شده، (=) نقاط محاسبه و داده‌های تجربی برابر هستند ۷۲
- شکل (۳-۲۵) نمودار وانت‌هف مربوط به سیستم ید-نورتریپتیلین در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی‌کلرومتان ۷۴
- شکل (۳-۲۶) نمودار وانت‌هف مربوط به سیستم ید-ایمی‌پرامین در حلال‌های (۱) کلروفرم (۲) دی‌کلرومتان ۷۵
- شکل (۳-۲۷) نمودار تغییرات جذب (۱) نورتریپتیلین (10 mg/l) و (۲) ایمی‌پرامین (10 mg/l) با $100 \mu\text{l}$ ید ($M \times 10^{-5} \times 0/18$) در دماهای متفاوت ۷۹
- شکل (۳-۲۸) نمودار تغییرات جذب (۱) نورتریپتیلین (10 mg/l) و ایمی‌پرامین (10 mg/l) با $100 \mu\text{l}$ ید ($M \times 10^{-5} \times 0/18$) در دمای $15^\circ C$ در حلال‌های مختلف ۸۰
- شکل (۳-۲۹) نمودار جذب در برابر افزایش غلظت ید توسط افزایش حجم در غلظت ثابت (100 mg/l) از (۱) نورتریپتیلین و (۲) ایمی‌پرامین ۸۲
- شکل (۳-۳۰) نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول نورتریپتیلین با غلظت‌های متفاوت و مقدار اضافی از واکنشگر ید در دمای $15^\circ C$ در حلال کلروفرم. غلظت‌های مربوطه در بالای هر نمودار آمده است ۸۵
- شکل (۳-۳۱) منحنی معیارگیری نورتریپتیلین با غلظت‌های متفاوت و مقدار اضافی از واکنشگر ید در دمای $15^\circ C$ در حلال کلروفرم ۸۵
- شکل (۳-۳۲) نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول ایمی‌پرامین با غلظت‌های متفاوت و مقدار اضافی از واکنشگر ید در دمای $15^\circ C$ در حلال کلروفرم. غلظت‌های مربوطه در بالای هر نمودار آمده است ۸۶
- شکل (۳-۳۳) منحنی معیارگیری ایمی‌پرامین با غلظت‌های متفاوت و مقدار اضافی از واکنشگر ید در دمای $15^\circ C$ در حلال کلروفرم ۸۶

- جدول (۱-۳) داده‌های جذب برحسب زمان برای مخلوط ید ($6/9 \times 10^{-4} M$) و نورتریپتیلین ($2/8 \times 10^{-5} M$) در حلال کلروفرم در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای مختلف..... ۴۷
- ادامه جدول (۱-۳)..... ۴۸
- جدول (۲-۳) داده‌های جذب برحسب زمان برای مخلوط ید ($6/9 \times 10^{-4} M$) و نورتریپتیلین ($2/8 \times 10^{-5} M$) در حلال دی‌کلرومتان در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای مختلف..... ۴۹
- ادامه جدول (۲-۳)..... ۵۰
- جدول (۳-۳) داده‌های جذب برحسب زمان برای مخلوط ید ($6/9 \times 10^{-4} M$) ایمپیرامین ($2/8 \times 10^{-5} M$) در حلال کلروفرم در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای مختلف..... ۵۱
- ادامه جدول (۳-۳)..... ۵۲
- جدول (۴-۳) داده‌های جذب برحسب زمان برای مخلوط ید ($6/9 \times 10^{-4} M$) و ایمپیرامین ($2/8 \times 10^{-5} M$) در حلال دی‌کلرومتان در طول موج ۳۶۱ نانومتر در دماهای مختلف..... ۵۳
- ادامه جدول (۳-۳)..... ۵۴
- جدول (۵-۳) مقادیر ثابت‌های سرعت مربوط به واکنش انتقال بار ید با نورتریپتیلین و ایمپیرامین..... ۵۶
- جدول (۶-۳) پارامترهای سینتیکی واکنش انتقال بار ید با نورتریپتیلین و ایمپیرامین در حلال‌های مختلف..... ۶۰
- جدول (۷-۳) داده‌های جذب برحسب کسر مولی برای کمپلکس ید و نورتریپتیلین در حلال‌های دی‌کلرومتان و کلروفرم در طول موج ۳۶۱ نانومتر..... ۶۳
- جدول (۸-۳) داده‌های جذب برحسب کسر مولی برای کمپلکس ید و ایمپیرامین در حلال‌های دی‌کلرومتان و کلروفرم طول موج ۳۶۱ نانومتر..... ۶۴
- جدول (۹-۳) داده‌های جذب بر حسب نسبت مولی ید به نورتریپتیلین ($9/6 \times 10^{-5} M$) در دماهای مختلف در حلال کلروفرم..... ۶۹
- جدول (۱۰-۳) داده‌های جذب برحسب نسبت مولی ید به نورتریپتیلین ($6/4 \times 10^{-5} M$) در دماهای مختلف در حلال دی‌کلرومتان..... ۷۰
- جدول (۱۱-۳) داده‌های جذب برحسب نسبت مولی ید به ایمپیرامین ($9/6 \times 10^{-5} M$) در دماهای مختلف در حلال کلروفرم..... ۷۰
- جدول (۱۲-۳) داده‌های جذب برحسب نسبت مولی ید به ایمپیرامین ($6/4 \times 10^{-5} M$) در دماهای مختلف در حلال دی‌کلرومتان..... ۷۱
- جدول (۱۳-۳) مقادیر ثابت تشکیل و ضریب جذب مولی واکنش انتقال بار ید با ایمپیرامین و نورتریپتیلین در حلال-ها و دماهای مختلف..... ۷۳

- جدول (۳-۱۴) مقادیر آنتالپی و آنتروپی تشکیل واکنش انتقال بار ید با نورتریپتیلین و ایمپیرامین در حلال‌های کلروفرم دی‌کلرومتان ۷۵
- جدول (۳-۱۵) مقادیر انرژی آزاد تشکیل واکنش انتقال بار ید با نورتریپتیلین و ایمپیرامین در حلال‌های کلروفرم و دی‌کلرومتان..... ۷۷
- جدول (۳-۱۶) داده‌های جذب ایمپیرامین و نورتریپتیلین (10 mg/l) با $100\ \mu\text{l}$ ید ($0/0.18\text{ M}$) در دماهای متفاوت..... ۷۹
- جدول (۳-۱۷) داده‌های جذب ایمپیرامین و نورتریپتیلین (10 mg/l) با $100\ \mu\text{l}$ ید ($0/0.18\text{ M}$) در دمای 15°C در حلال‌های مختلف..... ۸۱
- جدول (۳-۱۸) داده‌های جذب ایمپیرامین و نورتریپتیلین (10 mg/l) در برابر حجم متفاوت از ید ($0/0.95\text{ M}$) ۸۳
- جدول (۳-۱۹) داده‌های جذب مخلوط نورتریپتیلین با غلظت‌های متفاوت و مقدار اضافی از واکنشگر ید در دمای 15°C در حلال کلروفرم ۸۷
- جدول (۳-۲۰) نتایج تجزیه آماری برای محاسبه دقت و صحت تجزیه کمی نورتریپتیلین..... ۸۸
- جدول (۳-۲۱) نتایج تجزیه آماری برای محاسبه دقت و صحت تجزیه کمی ایمپیرامین ۸۸
- جدول (۳-۲۲) نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های دارویی قرص نورتریپتیلین با استفاده از منحنی معیارگیری..... ۸۹
- جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های دارویی قرص ایمپیرامین با استفاده از منحنی معیارگیری..... ۹۰

فصل اول :

مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱-۱- کمپلکس‌های انتقال بار

یک کمپلکس نتیجه تجمع بین دو یا تعداد بیشتری مولکول است. در هر کمپلکسی عامل نگهدارنده اجزاء سازنده جاذبه بین بارهای مثبت و منفی اجزاء کمپلکس است. با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کمپلکس، نوع مواد اولیه و انواع نیروهای جاذبه می‌توان کمپلکس‌ها را طبقه‌بندی و مورد بررسی قرار داد. یک نوع از کمپلکس‌ها به نام کمپلکس انتقال بار^۱ (CTC) مشهور است [۱]. این نام نخستین بار توسط مولیکن^۲ جهت توجیه رفتار گروه معینی از مولکول‌ها که با الگوهای کلاسیکی یونی، کووالانسی و پیوند هیدروژنی سازگار نبودند معرفی شد. در این نوع کمپلکس‌ها نیروی جاذبه بین اجزاء سازنده در نتیجه القاء بارهای مخالف بین مواد اولیه در اثر انتقال الکترون از یک گونه الکترون‌دهنده^۳ به یک گونه الکترون‌پذیرنده^۴ به وجود می‌آید [۲]. گونه‌های الکترون‌دهنده شامل الکترون‌هایی در اوربیتال‌های غیرپیوندی یا اوربیتال پیوندهای دوگانه است. گونه‌های الکترون‌پذیرنده دارای اوربیتال‌های خالی در ترازهای اوربیتال مولکولی است که می‌تواند با اوربیتال‌های پر الکترون دهنده‌ها همپوشانی کرده و اوربیتال‌های جدید پیوندی و ضدپیوندی را بین مولکول‌ها به وجود آورند. اوربیتال پیوندی مشترک مرکز استقرار الکترون‌هایی است که قبلاً در اوربیتال مولکول دهنده قرار داشتند و باعث می‌شوند کمپلکس پایدار و اجزاء سازنده در کنار هم باقی بمانند. اوربیتال پیوندی کمپلکس در سطح انرژی پایین‌تری نسبت به اوربیتال‌های سازنده و اوربیتال ضدپیوندی در انرژی بالاتری از آنها قرار دارد [۳]. بنابراین یک ممان دوقطبی انتقالی بزرگی میان این دو حالت ایجاد می‌شود. در این صورت یک انتقال الکترونی نسبتاً شدید برای کمپلکس وجود خواهد داشت که برای مولکول‌های سازنده به تنهایی وجود ندارد، که این همان انتقال بار است و از این جهت به این مولکول‌ها چنین نامی اطلاق شده است.

1. Charge Transfer Comple
2. Mulliken
3. Electron Donor
4. Electron Acceptor

در صورتی که پرتو الکترومغناطیسی دارای انرژی برابر، با انرژی بین دو تراز پیوندی و غیر پیوندی به مولکول کمپلکس برخورد کند، نور جذب شده و انتقال بار اتفاق می‌افتد. در نتیجه نوار جذبی مربوط به انتقال بار در طیف کمپلکس در ناحیه UV-Vis قابل مشاهده است [۴]. تعداد بسیار زیادی از مطالعات اسپکتروسکوپی جذب، نشر، فلورسانس [۵]، رامان [۶]، مادون قرمز [۷، ۸، ۹] ESR، [۱۰، ۱۱] و NMR [۱۲، ۱۳] بر روی کمپلکس‌های انتقال بار در حالت محلول و جامد انجام شده است.

کمپلکس‌های انتقال بار در بررسی مکانیسم‌های انتقال داروها به گیرنده‌ها، فعالیت‌های هورمونی و واکنش‌پذیری ارگانیسیم‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی به کار می‌روند [۱۴]. همچنین کمپلکس‌های انتقال بار یکی از زمینه‌های مورد توجه در داروسازی می‌باشند. این کمپلکس‌ها ممکن است بر قابلیت حلالیت، سرعت حلالیت، جذب و سمیت بعضی از داروها موثر باشند. بسیاری از داروها و سموم بر اساس این نوع برهمکنش طراحی شده و نقش حیاتی یا تخریبی خود را بروز می‌دهند [۱۵]. علاوه بر این بعضی کمپلکس‌های انتقال بار خصوصیات فیزیکی خاصی پیدا کرده‌اند، که باعث شده آنها در صنایع و علوم الکترونیک مانند ساخت لیزرهای مایع، غشاهای نازک، الکتروگرافی، ابررساناها و پردازش‌گرهای کوچک کاربرد ویژه‌ای پیدا کنند [۱۶، ۱۷].

۱- ۲- انواع دهنده‌ها و پذیرنده‌های الکترون

گونه‌های الکترون دهنده شامل مولکول‌های دارای اتم‌هایی مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد که دارای الکترون‌ها در اوربیتال‌های غیر پیوندی یا مولکول‌های دارای اوربیتال پیوندهای دوگانه هستند [۱۷، ۱۸، ۱۹]. در بررسی‌های شیمیایی این گونه‌ها را به ترتیب دهنده نوع- n ($D-n$) و دهنده نوع- π ($D-\pi$) می‌گویند.

تعدادی از مولکول‌های الکترون‌دهنده مشهور شامل:

۱- دهنده نوع- π : هیدروکربن‌های آروماتیک و استخلاف‌های آنها [۱] .

۲- دهنده نوع- n : بازهای حلقوی پلی نیتروژن و انواع آمین‌ها [۳]. کراون اترها^۱ با استخلاف آمین [۲۰].

۳- دهنده‌های نوع n - و نوع- π : ترکیباتی که هم از طریق الکترون غیر پیوندی و هم از طریق اوربیتال پیوندهای غیر اشباع به پذیرنده‌ها الکترون منتقل کنند. داروها نمونه‌ای مهم از این نوع ترکیبات هستند. ترکیب عنصری عوامل دارویی جالب است. مثلاً از ۱۰۰۰ ماده دارویی ۹۱ درصد حاوی نیتروژن ۲۵ درصد حاوی گوگرد و ۶۲ درصد حاوی یک ناجور حلقه‌اند. از میان این عوامل ناجور حلقه ۹۵ درصد نیتروژن، ۲۴ درصد گوگرد و ۱۶/۵ درصد اکسیژن را به عنوان عنصری از حلقه شامل می‌شوند. از آنجایی که این ارقام معادل ۱۰۰ درصد نمی‌شود، روشن است که بسیاری از ترکیبات دارویی نه تنها حاوی نیتروژن‌اند بلکه گوگرد و اکسیژن را نیز در مولکول دارند [۲۱] .

الکترون پذیرنده‌ها دارای اوربیتال مولکولی خالی در سطح انرژی قابل دسترس برای الکترون-دهنده‌ها هستند [۲۲]. با توجه به نوع اوربیتال الکترون پذیرنده انواعی از پذیرنده‌های معروف عبارت هستند از:

۱- پذیرنده σ : ید، SnX_4, BX_3

۲- پذیرنده σ^* : الکیل هالیدها

۳- پذیرنده π : تتراکلرو پارا بنزوکینون^۲ (P-CL) . ۸،۸،۷،۷-تتراسیانو کینون دی‌متان^۳ (TCNQ).

تتراسیانواتیلن^۴ (TCNE) . ۳،۲- دی کلرو-۵،۶- دی سیانو-۴،۱- بنزوکینون^۵ (DDQ) [۲۳،۲۴] .

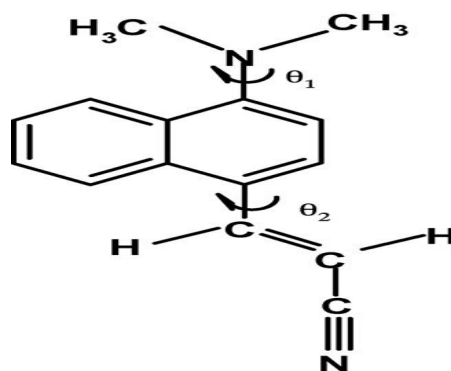
۴- پذیرنده π^* : متا- دی نیتروبنزن^۶

1. Crown ethers
2. Tetrachloro-p-benzoquinone
3. 7,7,8,8-tetracyanoquinondimethane
4. Tetracyanoethylene
5. 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
6. Meta-dinitrobenzene

۳-۱- کمپلکس‌های انتقال بار درون مولکولی

ترکیباتی که واکنش‌های انتقال بار درون مولکولی^۱ (ICT) را انجام می‌دهند، نوع مهمی از مولکول‌هایی هستند که در آنها گروه‌های دهنده (D) و گروه‌های پذیرنده (A) الکترون در دو طرف پیوندهای مزدوج دوگانه π قرار دارند (A- π -D). مولکول‌های با ساختار A- π -D الکترواکتیو و فوتوآکتیو هستند و در دیودهای نشری آلی و سلول‌های خورشیدی^۲ [۲۵] کاربرد پیدا کرده‌اند.

N,N-دی‌متیل‌آمینونفتیل- (آکریل)-نیتریل^۳ (DMANAN) یک نوع مولکول با فعالیت ICT می‌باشد (شکل ۱-۱) که نشر انتقال بار مولکول وابسته به قطبیت حلال می‌باشد. از این نوع مولکول می‌توان برای ردیابی مولکول‌های زیستی استفاده کرد [۲۶]. مولکول DMANAN دارای فلورسانس دوگانه، یکی مربوط به فلورسانس کروموفور آروماتیک (فلورسانس ناشی از پیوندهای موجود در حلقه-های آروماتیک) و دیگری فلورسانس انتقال بار (فلورسانسی ناشی از پیوند ایجاد شده در اثر واکنش انتقال بار) می‌باشد.



شکل (۱-۱) مولکول DMANAN

1. Intramolecular Charge Transfer
2. Solar Cell
3. N,N-dimethylaminonaphthyl-(acrylo)-nitrile

طیف فلورسانس مربوط به انتقال بار^۱ (CT) با افزایش قطبیت حلال به سمت طول موجهای بالاتر جابه‌جا می‌شود و شدت آن هم تغییر می‌کند. با افزایش پروتئین‌های آلبومین سرم خون انسانی^۲ (HSA) و آلبومین سرم خون حیوانی^۳ (BAS) به محیط حاوی DMANAN طیف جذبی و نشری مولکول تغییر می‌کند. می‌توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش پروتئین به محیط DMANAN مولکول فوق در حفره‌های غیر قطبی پروتئین قرار گرفته در نتیجه سطح انرژی اوربیتال‌های دخیل در واکنش انتقال بار تغییر کرده و نوار CT حساس به قطبیت جابه‌جا می‌شود. افزایش شدت نشر CT احتمالاً به علت کاهش آسایش غیر نوری مولکول ردیاب DMANA در محیط پروتئین نسبت به محیط آزاد و قطبی است. ثابت تشکیل اتصال پروتئین به DMANAN و محاسبات کمی با استفاده از قوانین بنسی هیلد براند^۴ و منحنی‌های معیارگیری امکان پذیر است [۲۶]

یک نوع مولکول دیگر که متحمل انتقال بار درون مولکولی و ایجاد فلوروسانس دو تایی ناشی از واکنش انتقال بار می‌باشد (E) - ۳ - (۴-دی‌متیل‌آمینو-نفتالن-۱-ایل)-آکریلیک‌اسید^۵ (DMANAA) است. نشر CT مولکول کاملاً وابسته به خصوصیات حلال و محیط مولکول است. از این مولکول به عنوان ردیاب و حس‌گر یون‌های فلزی مثل Cu^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} استفاده می‌شود [۲۷]. با کاهش PH محیط نوارهای جذب و نشر CT مولکول ضعیف و ناپدید شده و نوارهای طیفی جدیدی ایجاد می‌شود چون امکان دارد یون‌های H^+ الکترون‌های مربوط به واکنش انتقال بار را درگیر کرده و واکنش انتقال بار ممکن است اتفاق نیافتد. افزایش PH محیط برعکس با افزایش شدت باند CT متناسب است. که این امر به دلیل آزاد شدن کامل الکترون‌های موجود در اوربیتال غیر پیوندی و شرکت در واکنش انتقال بار است. افزایش یون‌های فلزی هم باعث ضعیف شدن و ناپدید شدن باندهای جذب و فلوروسانس CT است. [۲۷].

1. Charge Transfer
2. Human Serum Albumin
3. Bovine Serum Albumin
4. Bensi-Hildebrand
5. (E)-3-(4-dimethylamino-naphtalen-1-yl)-acrylic acid

۴-۱- بررسی‌های اساسی روی کمپلکس‌های انتقال بار

اولین مطالعات برای بررسی ثابت‌های فیزیکی و شیمیایی واکنش‌های انتقال بار توسط بنسی و هیلدبراند در سال ۱۹۴۹ انجام شد [۲۸]. آنها محاسبه ثابت تشکیل واکنش افزایش ید به بنزن را در محلول بنزن و در حلال تتراکلریدکربن با استفاده از روابط ثابت تعادل، موازنه جرم و قانون بیر بررسی کردند. برهمکنش بین باز لوئیس و مولکول ید سیستم ایده‌آلی را برای کسب اطلاعات در مورد قدرت بازی الکترون دهنده‌ها فراهم می‌کند، با افزایش ید به این ترکیبات در حلال‌های غیر قطبی می‌توان گرمای تشکیل این ترکیبات را بدون حضور اثر شبکه کریستالی محاسبه کرد. این اطلاعات معمولاً از طیف UV-Vis این ترکیبات در حضور ید در محلول بدست می‌آید. ثابت تعادل واکنش اغلب از روش پیشنهاد شده توسط بنسی و هیلدبراند یا روش‌های مشتق شده از آن بدست می‌آید. واکنش معمولی بین یک الکترون‌دهنده D و یک الکترون‌گیرنده A شامل تعادل موجود در رابطه (۱-۱) است.



رابطه (۱-۱) را می‌توان برای سیستم ید - الکترون‌دهنده به صورت رابطه (۲-۱) نوشت.



ثابت تعادل واکنش فوق از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$K_C = \frac{[C_C]}{[C_D - C_C][C_{I_2} - C_C]} \quad (3-1)$$

در رابطه (۳-۱) عبارت $[C_C]$ غلظت کمپلکس (DI_2) در حالت تعادل، C_D غلظت اولیه الکترون‌دهنده (باز) و C_{I_2} غلظت اولیه ید رانشان می‌دهند.

دو ناحیه در طیف UV-Vis وجود دارد که غلظت کمپلکس مستقیماً با جذب رابطه دارد: (۱) جذب ناشی از انتقال بار (۳۰۰-۲۴۰ nm) و (۲) جذب ناشی از جابه‌جایی آبی^۱ ید (۴۸۰-۴۶۰ nm).