

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم

گروه شیمی

گرایش تجزیه

مطالعه اسپکتروفتومتری کمپلکس های انتقال بار ید با چند کراون اتر در

حلال های غیرمائی

از:

صادق دهقانی خواه

استاد راهنما:

دکتر نینا علیزاده

استاد مشاور:

دکتر عبدالله فلاح شجاعی

مهر ۱۳۸۹

تقدیم به

دو موجود مقدس،

آنان که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم

و عاشقانه سوختند تا روغن سحر را بهم و کربان بخش وجودم باشند

پدر و مادرم

سپاس و ستایش خداوند متعال را که توفیق یافتم تا نسبت به انجام این پروژه بهت کلام.

راهبانی با و آموزه های ارزنده استاد راهبانی که انقدرم سرکار خانم دکترینا علینزاده راساس که آموزگار مدارا، ممانت و آرامش من بودند. ریزبینی و نکته سنجی ایشان در همه جای مسیر انجام این پایان نامه شایسته ستایش است.

بچنین از استاد محترم، جناب آقای دکتر عبدالمند فلاح شجاعی برای مشاوره ارزشمندشان در اجرای این پژوهش قدردانی می کنم.

از اساتید محترم آقایان دکتر محمد علی زنجانی و دکتر علی محمد خواه بخاطر داوری این پایان نامه کمال تشکر را دارم.

از نماینده محترم تحصیلات تکلیمی جناب آقای دکتر خورشیدی سپاسگزارم.

از مدیر گروه محترم شیعی آقای دکتر قلمی و کارمندان گروه شیعی قدردانی می کنم.

از دوستان بزرگوارم آقایان، کوثری، زرجی، فلاح، لطفی، صفیان، غفیمی، هاشمی، غیاثی، فرزین، شیر، سلیمانی، شجاعی، رومیانی و همه کسانی که بیماری آنان بیمودن این راه را بر من آسان نمودند قدردانی می کنم.

در پایان از پدر و مادر عزیزم، نخستین آموزگاران زندگی ام، برادران و خواهران نازنینم که محطت شیرین زندگی ام در کنار آنها شکل گرفته است قدردانی می کنم.

صلاح دهبانی خواه

مهرماه ۱۳۸۹

چکیده فارسی .....	ذ
چکیده انگلیسی .....	ر

## فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه .....	۲
۱-۲- کمپلکس‌های انتقال بار .....	۳
۱-۲-۱- تاریخچه کمپلکس‌های انتقال بار .....	۵
۱-۲-۲- تئوری پیوند در کمپلکس‌های انتقال بار .....	۷
۱-۲-۳- خصوصیات مشترک کمپلکس‌های دهنده - پذیرنده الکترون .....	۹
۱-۲-۴- طبقه بندی کمپلکس‌های انتقال بار .....	۱۰
۱-۲-۵- پیشرفت‌هایی در زمینه کمپلکس‌های انتقال بار .....	۱۱
۱-۲-۶- پایداری کمپلکس‌های انتقال بار و عوامل موثر بر آن .....	۱۲
۱-۲-۷- اهمیت بیولوژیکی کمپلکس‌های انتقال بار .....	۱۵
۱-۲-۸- سایر کاربردهای کمپلکس‌های انتقال بار .....	۱۶
۱-۳- ید و اهمیت آن .....	۱۸
۱-۴- ۱- ۱-۴-۱- کمپلکس شدن کراون اترها .....	۱۸
۱-۴-۲- کاربرد کراون اترها .....	۲۰
۱-۴-۳- کاربرد کراون اترها .....	۲۱
۱-۵- ۱-۵-۱- مروری بر کمپلکس‌های انتقال بار ید .....	۲۳
۱-۶- ۱-۶-۱- مروری بر کمپلکس‌های انتقال بار کراون اترها .....	۳۰

## فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- بخش تجربی .....	۳۶
----------------------	----

۳۶	۱-۱-۲- مواد شیمیایی
۳۶	۱-۱-۱-۲- (لیگاند)
۳۷	۲-۱-۱-۲- (ید)
۳۷	۳-۱-۱-۲- (حلال‌ها)
۳۷	۲-۱-۲- وسایل و تجهیزات
۳۸	۳-۱-۲- تهیه محلول‌ها
۳۸	۴-۱-۲- روش تجربی
۳۸	۵-۱-۲- روش تهیه کمپلکس انتقال بار جامد DB18C6-I <sub>2</sub>

## فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۰	۱-۳- مقدمه
۴۱	۲-۳- بحث و نتیجه گیری
۴۱	۱-۲-۳- طیف جذبی
۵۱	۲-۲-۳- تعیین استوکیومتری کمپلکس‌ها
	۳-۲-۳- بررسی ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس انتقال بار ید با DB18C6, NB15C5 و B15C5 در
۵۶	حلال‌های کلروفرم و دی کلرومتان
۶۰	۴-۲-۳- بررسی سینتیک کمپلکس‌های انتقال بار L-I <sub>2</sub>
۷۰	۵-۲-۳- طیف IR کمپلکس DB18C6 - I <sub>2</sub>
۷۳	۴-۳- نتیجه گیری نهایی
۷۴	۵-۳- پیشنهاد برای کارهای آینده
۷۶	مراجع

- جدول ۱-۱ اندازه حفره و قطر کراون اترها و فلزات ..... ۲۱
- جدول ۱-۲ خواص فیزیکی حلال‌های مورد استفاده ..... ۳۷
- جدول ۱-۳ داده‌های جذب - کسر مولی لیگاند برای کمپلکس ید با غلظت ( $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) و لیگاندهای DB18C6، NB15C5 و B15C5 در حلال‌های کلروفرم و دی کلرومتان در طول موج‌های انتخاب شده در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۲
- جدول ۲-۳ داده‌های جذب - نسبت مولی لیگاند DB18C6 برای کمپلکس ید ( $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$  در حلال کلروفرم در طول موج ۳۶۱ نانومتر ..... ۵۴
- جدول ۳-۳ داده‌های مربوط به نمودارهای هیلدبرند در کلروفرم و دی کلرومتان با DB18C6 در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۷
- جدول ۴-۳ داده‌های مربوط به نمودارهای هیلدبرند در کلروفرم و دی کلرومتان با B15C5 در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۸
- جدول ۵-۳ داده‌های مربوط به نمودارهای هیلدبرند در کلروفرم و دی کلرومتان با NB15C5 در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۹
- جدول ۶-۳ داده‌های جذب - زمان برای محلول ید ( $6/3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) و لیگاند DB18C6 در کلروفرم و دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۲
- جدول ۷-۳ داده‌های جذب - زمان برای محلول ید ( $4/73 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) و لیگاند B15C5 در کلروفرم و دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۴
- جدول ۸-۳ داده‌های جذب - زمان برای محلول ید ( $7/52 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) و لیگاند NB15C5 در کلروفرم و دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۶
- جدول ۹-۳ مقادیر ثابت سرعت ( $k$ ) و مقادیر ثابت پایداری ( $K_{CT}$ ) برای کمپلکس‌های  $\text{NB15C5} - \text{I}_2$  ..... ۷۰
- جدول ۱۰-۳ تغییرات فرکانس حاصل از تشکیل کمپلکس  $\text{DB18C6} - \text{I}_2$  در مقایسه با لیگاند DB18C6 ..... ۷۱
- در طیف IR ..... ۷۱

- شکل ۱-۱ روش‌های فیزیکی برای بررسی برهمکنش دهنده‌ها و پذیرنده‌ها در فرآیند تشکیل کمپلکس انتقال بار ..... ۵
- شکل ۲-۱ انتقال بار از دهنده به پذیرنده و تشکیل یون رادیکال ..... ۸
- شکل ۳-۱ دیاگرام سطح انرژی اربیتال برای یک کمپلکس CT ..... ۹
- شکل ۴-۱ مثال‌هایی از دهنده‌های الکترون ..... ۱۱
- شکل ۵-۱ مثال‌هایی از پذیرنده‌های الکترون ..... ۱۱
- شکل ۶-۱ دیاگرام سطوح انرژی اربیتال های  $\pi$ ،  $\pi^*$  و  $n$  در حلال قطبی و غیر قطبی ..... ۱۴
- شکل ۷-۱ کروماتوگرام N، N-دی متیل بنزیل آمین و مخلوط آن با ید ..... ۱۷
- شکل ۸-۱ ساختمان فرمولی دی بنزو-۱۸-کراون-۶ (DB18C6) ..... ۱۹
- شکل ۱-۲ ساختار لیگاندهای استفاده شده ..... ۳۶
- شکل ۱-۳ طیف جذبی ید (A)  $(3/6 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، DB18C6 (B)  $(1/26 \times 10^{-3} \text{ M})$  و مخلوط آنها (C) در کلروفرم در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۲
- شکل ۲-۳ طیف جذبی ید (A)  $(3/6 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، DB18C6 (B)  $(4/47 \times 10^{-3} \text{ M})$  و مخلوط آنها (C) در دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۲
- شکل ۳-۳ طیف جذبی ید (A)  $(3/39 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، B15C5 (B)  $(3/22 \times 10^{-3} \text{ M})$  و مخلوط آنها (C) در کلروفرم در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۳
- شکل ۴-۳ طیف جذبی ید (A)  $(3/39 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، B15C5 (B)  $(3/22 \times 10^{-3} \text{ M})$  و مخلوط آنها (C) در دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۳
- شکل ۵-۳ طیف جذبی ید (A)  $(3 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، NB15C5 (B)  $(1/52 \times 10^{-3} \text{ M})$  و مخلوط آنها (C) در کلروفرم در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۴
- شکل ۶-۳ طیف جذبی ید (A)  $(3 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، NB15C5 (B)  $(1/52 \times 10^{-3} \text{ M})$  و مخلوط آنها (C) در دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۴



شکل ۷-۳ طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 2/36$ ) در کلروفورم در حضور غلظت‌های متغیر از لیگاند DB18C6:

(۱) ید به تنهایی؛ (۲)  $M \times 10^{-3} \times 1/12$ ؛ (۳)  $M \times 10^{-3} \times 2/33$ ؛ (۴)  $M \times 10^{-3} \times 2/88$ ؛ (۵)  $M \times 10^{-3} \times 3/49$ ؛ (۶)  $M \times 10^{-3} \times 4/67$ ؛

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۵

شکل ۸-۳ طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 3/39$ ) در دی کلرومتان در حضور غلظت‌های متغیر از لیگاند DB18C6:

(۱) ید به تنهایی؛ (۲)  $M \times 10^{-3} \times 1/18$ ؛ (۳)  $M \times 10^{-3} \times 2/37$ ؛ (۴)  $M \times 10^{-3} \times 2/96$ ؛ (۵)  $M \times 10^{-3} \times 3/55$ ؛ (۶)  $M \times 10^{-3} \times 4/74$ ؛

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۶

شکل ۹-۳ طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 2/53$ ) در کلروفورم در حضور غلظت‌های متغیر از لیگاند B15C5:

(۱) ید به تنهایی؛ (۲)  $M \times 10^{-3} \times 1/23$ ؛ (۳)  $M \times 10^{-3} \times 2/31$ ؛ (۴)  $M \times 10^{-3} \times 2/82$ ؛ (۵)  $M \times 10^{-3} \times 3/53$ ؛ (۶)  $M \times 10^{-3} \times 4/55$ ؛

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۶

شکل ۱۰-۳ طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 2/53$ ) در دی کلرومتان در حضور غلظت‌های متغیر از لیگاند B15C5:

(۱) ید به تنهایی؛ (۲)  $M \times 10^{-3} \times 1/27$ ؛ (۳)  $M \times 10^{-3} \times 2/39$ ؛ (۴)  $M \times 10^{-3} \times 2/88$ ؛ (۵)  $M \times 10^{-3} \times 3/58$ ؛ (۶)  $M \times 10^{-3} \times 4/65$ ؛

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۷

شکل ۱۱-۳ طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 3$ ) در کلروفورم در حضور غلظت‌های متغیر از لیگاند NB15C5:

(۱) ید به تنهایی؛ (۲)  $M \times 10^{-3} \times 1/52$ ؛ (۳)  $M \times 10^{-3} \times 3/17$ ؛ (۴)  $M \times 10^{-3} \times 3/85$ ؛ (۵)  $M \times 10^{-3} \times 4/32$ ؛ (۶)  $M \times 10^{-3} \times 4/78$ ؛

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۷

شکل ۱۲-۳ طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 3$ ) در دی کلرومتان در حضور غلظت‌های متغیر از لیگاند NB15C5:

(۱) ید به تنهایی؛ (۲)  $M \times 10^{-3} \times 1/62$ ؛ (۳)  $M \times 10^{-3} \times 3/22$ ؛ (۴)  $M \times 10^{-3} \times 3/91$ ؛ (۵)  $M \times 10^{-3} \times 4/12$ ؛ (۶)  $M \times 10^{-3} \times 4/81$ ؛

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۸

شکل ۱۳-۳ طیف UV-Vis مربوط به (۱) ید ( $M \times 10^{-3} \times 1/89$ )، (۲) مخلوط ید و DB18C6 ( $M \times 10^{-3} \times 4/77$ )

در زمان (۲) ۰ دقیقه، (۳) ۵ دقیقه، (۴) ۳۰ دقیقه و (۵) ۶۰ دقیقه ..... ۴۹

شکل ۱۴-۳ شکل ۱۵-۳ طیف UV-Vis مربوط به (۱) ید ( $M \times 10^{-3} \times 2/53$ )، (۲) مخلوط ید و B15C5 ( $M \times 10^{-3} \times 3/22$ )

در زمان (۲) ۰ دقیقه، (۳) ۵ دقیقه، (۴) ۳۰ دقیقه و (۵) ۶۰ دقیقه ..... ۴۹

- شکل ۳-۱۵ طیف UV-Vis مربوط به (۱) ید ( $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ )، (۲) مخلوط ید و NB15C5 ( $1/17 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) در زمان (۲) ۰ دقیقه، (۳) ۵ دقیقه، (۴) ۳۰ دقیقه و (۵) ۶۰ دقیقه ..... ۵۰
- شکل ۳-۱۶ نمودار جذب برحسب کسر مولی B15C5 در حلال‌های (a) دی‌کلرومتان و (b) کلروفرم در ۳۶۲nm در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۱
- شکل ۳-۱۷ نمودار جذب برحسب کسر مولی NB15C5 در حلال‌های (a) کلروفرم و (b) دی‌کلرومتان در ۳۶۳nm در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۱
- شکل ۳-۱۸ نمودار جذب برحسب کسر مولی DB18C6 در حلال‌های (a) کلروفرم و (b) دی‌کلرومتان در ۳۶۳nm در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۲
- شکل ۳-۱۹ نمودار جذب برحسب نسبت مولی ( $\text{DB18C6/I}_2$ ) در حلال‌های (a) کلروفرم و (b) دی‌کلرومتان در ۳۶۱nm در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۴
- شکل ۳-۲۰ نمونه فیت کامپیوتری داده‌های جذب - نسبت مولی  $\text{DB18C6/I}_2$  در طول موج جذب کمپلکس در حلال کلروفرم در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۵
- شکل ۳-۲۱ نمونه فیت کامپیوتری داده‌های جذب - نسبت مولی  $\text{DB18C6/I}_2$  در طول موج جذب کمپلکس در حلال دی‌کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۵
- شکل ۳-۲۲ نمودار هیلدبرند برای کمپلکس  $\text{DB18C6-I}_2$  در (a) کلروفرم و (b) دی‌کلرومتان ..... ۵۷
- شکل ۳-۲۳ نمودار هیلدبرند برای کمپلکس برای کمپلکس  $\text{B15C5-I}_2$  در (a) کلروفرم و (b) دی‌کلرومتان ..... ۵۸
- شکل ۳-۲۴ نمودار هیلدبرند برای کمپلکس برای کمپلکس  $\text{NB15C5-I}_2$  در (a) کلروفرم و (b) دی‌کلرومتان ..... ۵۹
- شکل ۳-۲۵ نمودار جذب - زمان برای محلول ید ( $6/3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) و لیگاند DB18C6 نسبت مولی ( $L/I_2=20$ ) در کلروفرم در ۳۶۲ نانومتر در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۲۶ نمودار جذب - زمان برای محلول ید ( $6/3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) و لیگاند DB18C6 نسبت مولی ( $L/I_2=20$ ) در دی‌کلرومتان در ۳۶۱ نانومتر دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۳

- شکل ۳-۲۷ نمودار جذب - زمان برای محلول ید ( $M \times 10^{-4} \text{ (} \frac{4}{73} \text{)}$ ) و لیگاند B15C5 نسبت مولی ( $L/I_2=20$ ) در کلروفورم در ۳۶۱ نانومتر در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۵
- شکل ۳-۲۸ نمودار جذب - زمان برای محلول ید ( $M \times 10^{-4} \text{ (} \frac{6}{73} \text{)}$ ) و لیگاند B15C5 نسبت مولی ( $L/I_2=20$ ) در دی کلرومتان در ۳۶۲ نانومتر در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۵
- شکل ۳-۲۹ نمودار جذب - زمان برای محلول ید ( $M \times 10^{-4} \text{ (} \frac{7}{52} \text{)}$ ) و لیگاند NB15C5 نسبت مولی ( $L/I_2=20$ ) در کلروفورم در ۳۶۳ نانومتر در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۷
- شکل ۳-۳۰ نمودار جذب - زمان برای محلول ید ( $M \times 10^{-4} \text{ (} \frac{6}{73} \text{)}$ ) و لیگاند NB15C5 نسبت مولی ( $L/I_2=20$ ) در دی کلرومتان در ۳۶۲ نانومتر در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۷
- شکل ۳-۳۱ منحنی  $\ln(A_\infty - A_t)$  بر حسب زمان برای محلول ید ( $M \times 10^{-4} \text{ (} \frac{6}{73} \text{)}$ ) و لیگاند DB18C6 ( $M \times 10^{-3} \text{ (} \frac{2}{17} \text{)}$ ) در (a) کلروفورم و (b) دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۳۲ منحنی  $\ln(A_\infty - A_t)$  بر حسب زمان برای محلول ید ( $M \times 10^{-4} \text{ (} \frac{4}{73} \text{)}$ ) و لیگاند B15C5 ( $M \times 10^{-3} \text{ (} \frac{3}{22} \text{)}$ ) در (a) کلروفورم و (b) دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۳۳ منحنی  $\ln(A_\infty - A_t)$  بر حسب زمان برای محلول ید ( $M \times 10^{-4} \text{ (} \frac{7}{52} \text{)}$ ) و لیگاند NB15C5 ( $M \times 10^{-3} \text{ (} \frac{1,52}{1} \text{)}$ ) در (a) کلروفورم و (b) دی کلرومتان در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۹
- شکل ۳-۳۴ طیف مادون قرمز (A) لیگاند DB18C6 و (B) کمپلکس DB18C6 -  $I_2$  ..... ۷۲

## چکیده

مطالعه اسپکتروفوتومتری کمپلکس های انتقال بار ید با چند کراون اتر در حلال های غیرمائی  
صادق دهقانی خواه

واکنش تشکیل کمپلکس های انتقال بار بین ید و کراون اترهای دی بنزو-۱۸-کراون-۶ (DB18C6)، بنزو-۱۵-کراون-۵ (B15C5) و ۴'-نیتروبنزو-۱۵-کراون-۵ (NB15C5) با روش اسپکتروفوتومتری در حلال های کلروفرم و دی کلرومتان در دمای ۲۵ °C مورد مطالعه قرار گرفت. برای DB18C6، کمپلکس مولکولی ۲:۱ (ماکروسیکل به ید) حاصل شده بصورت  $I_3^- \cdot (DB18C6 \dots I^+)$  فرمول بندی شد. در مورد B15C5 و NB15C5، کمپلکس های مولکولی ۱:۱ تشکیل شده بصورت  $I_3^- \cdot (macrocycle \dots I^+)$  معرفی می شوند. بررسی سینتیکی روی سیستم های لیگاند-ید وابستگی زمانی نوارهای جذبی کمپلکس ها را نشان می دهد. وابستگی نوار انتقال بار به زمان و تشکیل یون  $I_3^-$  احتمالاً از تبدیل کمپلکس بیرونی تشکیل شده اولیه به یک کمپلکس درونی الکترون دهنده-پذیرنده (EDA) حاصل می شود سپس به دنبال آن واکنش کمپلکس درونی با مولکول ید اتفاق می افتد و یون  $I_3^-$  تشکیل می شود. نتایج اسپکتروفوتومتری نشان داد که آزاد شدن تدریجی یون تری یدید مرحله تعیین کننده سرعت واکنش می باشد. ثابت های سرعت شبه مرتبه اول از داده های جذب-زمان توسط روش Guggenheim محاسبه شدند. ثابت های پایداری کمپلکس های تشکیل شده توسط روش بنسی هیلدبرند تعیین گردیدند و ترتیب پایداری کمپلکس ها در هر دو حلال بصورت  $DB18C6 > B15C5 > NB15C5$  می باشد. اثر خواص حلال بر روی سینتیک و پایداری کمپلکس های تشکیل شده بررسی شد.

**کلیدواژه:** کمپلکس انتقال بار، ید، اسپکتروفوتومتری، کراون اتر.

## Abstract

Spectrophotometric study of charge transfer complexes of iodine with some crown ethers in non aqueous solvents.

Sadegh dehghanykhah

The charge transfer complexation reaction between iodine and dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), 4'-nitrobenzo-15-crown-5 (NB15C5) and benzo-15-crown-5 (B15C5) have been studied spectrophotometrically in chloroform and dichloromethane solutions at 25 °C. For DB18C6, the resulting 1:2 (macrocycle to iodine) molecular complex was formulated as (DB18C6...I<sup>+</sup>).I<sub>3</sub><sup>-</sup>. In the case of NB15C5 and B15C5 a 1:1 molecular complex of (macrocycle... I<sup>+</sup>).I<sub>3</sub><sup>-</sup> type was formed. Kinetic studies on ligand-iodine system showed the time dependence of absorption band of the complexes. The observed time dependence of the charge-transfer band and subsequent formation of I<sub>3</sub><sup>-</sup> in solution were related to the slow transformation of the initially formed outer complex to an inner electron donor-acceptor (EDA) complex, followed by fast reaction of the inner complex with iodine to form triiodide ion. The spectrophotometric results revealed that the gradual release of triiodide ion from its contact ion paired form, in the molecular complex, into the solution is the rate determining step of the reaction. The pseudo-first-order rate constants were evaluated from the absorbance–time data by Guggenheim method. The formation constants of the resulting molecular complexes were evaluated from the Benesi–Hillebrand equation and found in two solvent to vary in the order of DB18C6 > B15C5 > NB15C5. The influence of solvent properties on the kinetics and stability of the resulting charge-transfer complexes are discussed.

**Keywords:** Charge-transfer complex, Iodine, Spectrophotometry, Crown ether.

# فصل اول

## مقدمه و تئوری

## ۱-۱- مقدمه

کمپلکس‌های انتقال بار از برهمکنش بین دهنده‌های الکترون و پذیرنده‌های الکترون تشکیل می‌شود. دهنده‌ها و پذیرنده‌ها در این کمپلکس‌ها می‌توانند یون‌ها یا مولکول‌های خنثی باشند. این کمپلکس‌ها توسط انتقالات الکترونی به یک حالت برانگیخته مشخص می‌شوند در این حالت برانگیخته، انتقال جزئی بار از دهنده الکترون به پذیرنده الکترون صورت می‌گیرد این انتقال جزئی تنها عامل پایداری کمپلکس‌های انتقال بار نمی‌باشد بلکه نیروهای الکترواستاتیک نیز وجود دارند این نیروهای الکترواستاتیک از نیروهای کوالانسی و هیدروژنی ضعیف‌ترند اما برای پایداری این کمپلکس‌ها ضروری هستند. این ترکیبات به دلیل خواص جالب و کاربردهای مهم خود یکی از زمینه‌های مهم در تحقیقات جاری می‌باشند.

کراون اترها که شامل گروه بزرگی از ماکروسیکل‌های حلقوی می‌باشند یکی از مهمترین ترکیبات در شیمی می‌باشند. مهمترین ویژگی این ماکروسیکل‌ها تشکیل کمپلکس به صورت انتخابی با یون‌های فلزی است. کراون اترها توانایی تشکیل کمپلکس با مولکول‌های خنثی مانند ید و همچنین ترکیبات آلی را دارند. مطالعه بر روی برهمکنش کراون اترها با مولکول‌های خنثی کمتر از برهمکنش کاتیون - ماکروسیکل صورت گرفته است. امروزه علاقه به تحقیقات در زمینه کمپلکس‌های انتقال بار چنین ماکروسیکل‌هایی بیشتر شده است. این علاقه به دلیل کاربردهای احتمالی این ترکیبات در زمینه‌هایی مانند واکنش‌های شیمیایی کاتالیزوری، تبدیل واکنش‌های شیمیایی به سیگنال‌های نوری یا الکترونی و سیستم‌های بیولوژی می‌باشد. تکنیک اسپکتروفتومتری UV - Vis یکی از مهمترین و متداولترین روش‌های مطالعه کمپلکس‌های انتقال بار می‌باشد. ترکیبات معدنی و آلی می‌توانند تشکیل کمپلکس انتقال بار دهند، این نوع کمپلکس‌ها دارای ضریب جذب مولی بسیار بالا می‌باشند در نتیجه تکنیک اسپکتروفتومتری UV - Vis یک وسیله بسیار حساس برای آشکارسازی و تعیین این گونه‌های جاذب می‌باشد.

در این مطالعه برهمکنش بین ید با چند کراون اتر به روش اسپکتروفتومتری UV - Vis در حلال‌های کلروفرم و دی-کلرومتان در دمای ۲۵°C بررسی شده است. ثابت‌های تشکیل و ثابت‌های سرعت برای برهمکنش هرکدام از کراون اترها با ید در هر دو حلال تعیین شد. همچنین استوکیومتری برهمکنش‌ها و اثر حلال بر روی سینتیک و پایداری این برهمکنش‌ها بررسی شد.

## ۱-۲- کمپلکس‌های انتقال بار

کمپلکس‌هایی که در آنها انتقال الکترون می‌تواند در تشکیل پیوند نقش به‌سزایی داشته باشد کمپلکس‌های انتقال بار (CTC)<sup>۱</sup> نامیده می‌شوند. پدیده انتقال بار نخستین بار توسط مولیکن<sup>۲</sup> ارائه شد [۱]. بر اساس تئوری مولیکن یک کمپلکس انتقال بار از یک پذیرنده الکترون (A) و یک دهنده الکترون (D) تشکیل شده است. برای این کمپلکس‌ها عبارت کمپلکس-های دهنده \_ پذیرنده الکترون (EDA)<sup>۳</sup> نیز بکار می‌رود. این مولکول‌ها به دلیل کاربردهای گسترده در زمینه‌هایی مانند بیولوژی، الکترونیک و کاتالیزورها، زمینه مورد علاقه در تحقیقات علمی جاری می‌باشند.

کمپلکس‌های انتقال بار از انتقال جزئی یک الکترون از یک مولکول یا بندرت یک اتم دهنده<sup>۴</sup> به یک پذیرنده<sup>۵</sup> ایجاد می‌شوند. چنین انتقال جزئی به‌تنهایی عامل پایداری کمپلکس CT نمی‌باشد. منظور از انتقال جزئی این است که الکترون انتقال یافته زمان نسبتاً بیشتری را در نزدیکی مولکول پذیرنده (A) نسبت به مولکول دهنده (D) سپری می‌کند. اگر انتقال بار به صورت کامل انجام گیرد پیوند یونی تشکیل می‌شود به‌عنوان مثال در نمک NaCl که انتقال کامل بار از اتم Na به اتم Cl صورت می‌گیرد. چنین نمک‌هایی می‌توانند به‌عنوان حالتی از کمپلکس‌های انتقال بار در نظر گرفته شوند اما در مطالعه حاضر و بسیاری از مطالعات دیگر منظور از کمپلکس‌های انتقال بار محصولات افزایشی حاصل شده از انتقال جزئی الکترون از دهنده به پذیرنده می‌باشد.

کمپلکس انتقال بار تفاوت‌هایی با کمپلکس‌های کئوردیناسیون<sup>۶</sup> دارند. در کمپلکس‌های کئوردیناسیون، پذیرنده‌ها اغلب اتم‌های فلزی عناصر واسطه هستند. اما در کمپلکس انتقال بار پذیرنده‌ها، فلزاتی مانند فلزات قلیایی خاکی، مولکول‌های خنثی مانند ید و بسیاری از ماکروسیکل‌ها می‌باشند. همچنین ضریب جذب مولی (ε) کمپلکس‌های انتقال بار نسبت به کمپلکس‌های کئوردیناسیون بزرگتر است بنابراین تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار با ایجاد رنگ شدید همراه می‌باشد.

مولیکن بیان کرد که هر ماده‌ای تمایل به مبادله بار دارد و نشان داد که برهمکنش انتقال بار (CT) در یک کمپلکس معمولی حاوی یک الکترون دهنده (D) و یک الکترون گیرنده (A)، شامل رزونانس انتقال بار از D به A می‌باشد:



<sup>1</sup> Charge Transfer Complex

<sup>2</sup> Muliken

<sup>3</sup> Electron Donor Acceptor

<sup>4</sup> Donor

<sup>5</sup> Acceptor

<sup>6</sup> Coordination complex



پایداری ناشی از رزونانس انتقال بار بستگی به همپوشانی دهندها و پذیرندهها دارد و زمانی که بیشترین همپوشانی بین دهنده و پذیرنده الکترون وجود داشته باشد بیشترین پایداری حاصل می‌شود (اصل همپوشانی مولیکن)<sup>۱</sup>.

تئوری مولیکن برای توصیف طیف‌های انتقال بار و تغییر رنگ ایجاد شده در اثر تشکیل کمپلکس مفید بود. همچنین مولیکن فرض کرد که برهمکنش انتقال بار عامل مهمی در پایداری کمپلکس‌های انتقال بار در حالت پایه می‌باشد. در آن زمان امکان محاسبات معتبر برای تأیید این فرضیه وجود نداشت. در سال ۱۹۶۶ دوار<sup>۲</sup> و تامسون<sup>۳</sup> این فرضیه مولیکن را رد کردند و بیان کردند که در بسیاری از این سیستم‌ها برهمکنش‌های الکترواستاتیک عامل پایداری این کمپلکس‌ها می‌باشد [۲].

درجه انتقال بار ( $Z$ ) از دهنده به پذیرنده ( $0 \leq Z \leq 1$ )، کمیتی مهم در بررسی کمپلکس‌های انتقال بار می‌باشد. بعضی خواص این کمپلکس‌ها مانند انرژی شبکه (پایداری کمپلکس‌ها)، هدایت و طیف‌های ESR<sup>۴</sup> به  $Z$  بستگی دارند. درجه انتقال بار به پتانسیل یونش دهنده و الکترون خواهی پذیرنده بستگی دارد و توسط روش‌های فیزیکی مانند X-Ray و IR اندازه‌گیری می‌شود. هر چه  $Z$  بزرگتر باشد کمپلکس پایدارتر می‌باشد.

برهمکنش دهنده با پذیرنده الکترون در کمپلکس‌ها CT، نیروی جاذبه بین مولکولی را افزایش داده و باعث کوتاه تر شدن فاصله دهنده – پذیرنده نسبت به آنچه که از شعاع واندروالسی انتظار داریم می‌شود. در نتیجه برهمکنش انتقال بار بین دهنده و پذیرنده از برهمکنش واندروالسی قویتر است. این بر همکنش زمانی که شرایط زیر برقرار باشد بیشترین پایداری را برای کمپلکس‌های انتقال بار ایجاد می‌کند:

۱- کوچک بودن انرژی یونش در جزء الکترون دهنده و الکترون خواهی زیاد در مولکول‌های گیرنده.

۲- همپوشانی کافی اوربیتال‌های درگیر در برهمکنش.

۳- تقارن مشابه اوربیتال‌های درگیر در برهمکنش.

طیف‌های جذبی و ارتعاشی کمپلکس‌های انتقال بار با اجزاء سازنده خود تفاوت دارد. تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار سبب ظهور باندهای جذبی مشخص و قوی می‌باشد که در هیچ یک از مولکول‌های اولیه (دهنده و پذیرنده) به‌تنهایی مشاهده نمی‌شود. همچنین طیف‌های ارتعاشی این کمپلکس‌ها نسبت به اجزاء سازنده خود همراه با ایجاد باندهای ارتعاشی جدید، جابجایی بعضی باندها و تضعیف برخی باندهای ارتعاشی می‌باشد.

<sup>1</sup> Mulliken's overlap principle

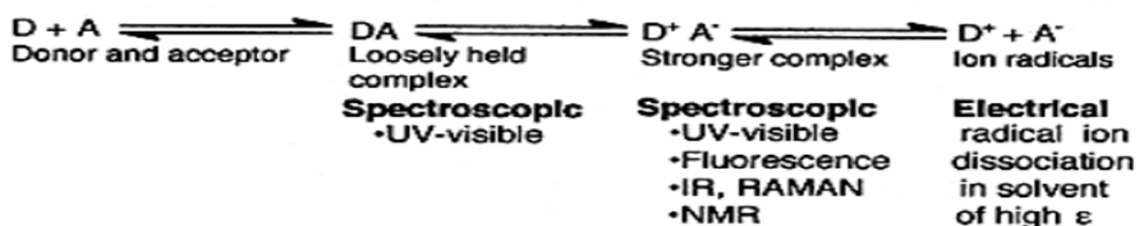
<sup>2</sup> Dewar

<sup>3</sup> Thampson

<sup>4</sup> Electron Spin Resonance

برهمکنش دهنده با پذیرنده با ایجاد یک نوار انتقال بار همراه است. این نوار انتقال بار را می‌توان از طریق رنگ، اثر حلال و ضریب جذب مولی شناسایی کرد. کمپلکس‌های CT اغلب دارای رنگ شدیدی هستند. ضریب جذب مولی این کمپلکس‌ها نسبت به انتقالات دیگر بزرگتر بوده و با تغییر حلال تغییر می‌کند.

تشکیل کمپلکس انتقال بار تاکنون با استفاده از روش‌های مختلف فیزیکی مانند اسپکتروفوتومتری مرئی و فرابنفش [۳-۵]، اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته [۶]، اسپکتروسکوپی مادون قرمز [۳ و ۶]، اسپکتروسکوپی رامان [۷]، اندازه گیری‌های هدایت سنجی [۵]، روش‌های الکتروشیمی [۸]، اسپکتروسکوپی رزونانس اسپین الکترون، ESR [۹]، روش‌های گرمایی [۴] و اسپکتروسکوپی جرمی و XPS<sup>۱</sup> [۱۰]، روش فراصوتی<sup>۲</sup> [۱۱]، روش تئوری [۱۲]، STM<sup>۳</sup> [۱۳] و روش عددی غیر خطی<sup>۴</sup> [۱۴] بررسی شده‌اند. شکل ۱-۱ روش‌های فیزیکی برای بررسی برهمکنش دهنده‌ها و پذیرنده‌ها در فرآیند تشکیل کمپلکس انتقال بار را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱ روش‌های فیزیکی برای بررسی برهمکنش دهنده‌ها و پذیرنده‌ها در فرآیند تشکیل کمپلکس انتقال بار [۱۵].

## ۱-۲-۱- تاریخچه کمپلکس‌های انتقال بار

نخستین بررسی‌ها بر روی کمپلکس‌های انتقال بار توسط فیفر<sup>۵</sup> انجام شد. وی بررسی‌ها را روی رنگ ایجاد شده از این نوع کمپلکس‌ها انجام داد [۱۶]. سپس سودبرگ<sup>۶</sup> پایداری غیر معمول این کمپلکس‌ها را نتیجه مستقیم یک پیوند کوالانسی می‌دانست. اما بنت<sup>۷</sup> و وایل<sup>۸</sup> این نظریه را برای توجیه نسبت‌های استوکیومتری و رنگ غیر عادی مشاهده شده نادرست شمردند. در آن سالها پدیده جذب نور در سیستم‌های مولکولی به درستی شناخته نشده بود و نظریه‌های موجود توجیه کننده

<sup>1</sup> X-Ray Photoelectron Spectroscopy

<sup>2</sup> Ulterasonic

<sup>3</sup> Scanning Tunneling Microscopy

<sup>4</sup> Non-linear numerical method

<sup>5</sup> Pfeiffer

<sup>6</sup> Sudborough

<sup>7</sup> Bennet

<sup>8</sup> While

سرعت بالای رسیدن به حالت تعادل در این کمپلکس‌ها نبود [۱۷]. بعدها با اندازه‌گیری و محاسبات بلورشناسی مشخص شد که فواصل اجزاء در کمپلکس‌های انتقال بار از فاصله واندروالسی کمتر است و این نتایج پیوند واندروالسی را غیر معقول می‌ساخت.

ویس<sup>۱</sup> نیروهای الکترواستاتیک و ماهیت یونی نیروهای تشکیل دهنده کمپلکس‌ها را عامل مهمی در پایداری کمپلکس‌های انتقال بار می‌دانست [۱۸]. این ماهیت یونی در نتیجه انتقال کامل الکترون بین اجزاء سازنده بوجود می‌آید. دلایل ویس برای توجیه ماهیت یونی عبارتند از:

۱- اغلب مشاهدات، بیانگر این واقعیت اند که انرژی‌های پیوند میان اجزاء سازنده در کمپلکس‌های CT بیشتر از انرژی مورد انتظار در برهمکنش‌های ناشی از دو قطبی‌های القایی و دائمی است.

۲- اغلب کمپلکس‌های CT با سرعت‌های بالا تشکیل می‌شوند.

۳- کوچک بودن انرژی یونش در جزء الکترون دهنده و الکترون خواهی زیاد در مولکول‌های الکترون گیرنده توانایی تشکیل را بالا می‌برد.

۴- رنگ‌های ایجاد شده ناشی از انتقالات الکترونی در زوج یون - رادیکال آزاد است که در تشکیل کمپلکس شرکت کرده‌اند. در نتیجه رنگ‌های مشاهده شده در این کمپلکس‌ها به رادیکال‌های آزاد نسبت داده می‌شوند.

۵- فواصل اتمی حدود  $3/5 - 3$  آنگستروم است که این فواصل برای اعمال نیروی یونی منطقی به نظر می‌رسد.

در نظریه ویس ماهیت یون - رادیکالی نقش مهمی ایفا می‌کند و طبق آن رسانایی الکتریکی قابل توجیه می‌باشد. وی در چندین آزمایش که از طریق هدایت سنجی انجام داد، متوجه شد که رسانایی در این ترکیبات بسیار کمتر از مقدار مورد نظر است. همچنین اغلب کمپلکس‌های انتقال بار در آب غیر قابل حل بوده و با تجزیه شدن در آب ماهیت کمپلکس بودن خود را از دست می‌دهند. بنابراین نسبت دادن ماهیت یونی به این کمپلکس‌ها منطقی به نظر نمی‌رسید.

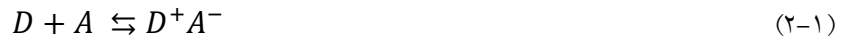
بنسی<sup>۲</sup> و هیلدبرند<sup>۳</sup> در سال ۱۹۴۹، در مطالعه کمپلکس بنزن با ید یک باند جذبی را در ناحیه فرابنفش نزدیک، مشاهده کردند کردند که نمی‌توانست مربوط به بنزن یا ید تنها باشد. آنها نتیجه گرفتند که این جذب در نتیجه انتقال بار از بنزن به ید می‌باشد [۱۹]. مولیکن در سال ۱۹۵۰ مدل انتقال بار خود را برای توجیه خواص کمپلکس‌های انتقال بار ارائه کرد. مولیکن در خلال تفسیر طیف‌های ثبت شده توسط هیلدبرند، علت انتقالات را جهش الکترونی از دهنده به گیرنده الکترون دانست. مولیکن

<sup>1</sup> Weiss

<sup>2</sup> Bensi

<sup>3</sup> Hildebrand

نشان داد که برهمکنش انتقال بار در یک کمپلکس حاوی یک دهنده،  $D$  و یک پذیرنده،  $A$  شامل رزونانس انتقال بار از  $D$  به  $A$  می باشد [۱]:

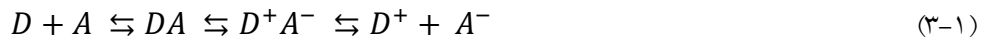


این مدل توجیه بسیار خوبی برای نوارهای انتقال بار مشاهده شده در طیف های الکترونی را پیشنهاد می کرد، اما بعدها نشان داده شد که برهمکنش های انتقال بار عامل موثر مهمی برای انرژی برهمکنش حالت پایه نیست و عوامل دیگری مانند قطبش پذیری<sup>۱</sup> الکترواستاتیک و پاشندگی<sup>۲</sup>، مسئول پایداری این کمپلکس ها می باشد [۲].

در سال ۱۹۶۸ هانا<sup>۳</sup> بیان کرد که نیروهای الکترونی کلاسیک شامل نیروهای دوقطبی - دوقطبی دائمی و نیروهای دوقطبی القایی در کمپلکس های انتقال بار مورد توجه هستند. همچنین نیروهای الکترواستاتیک در پایداری و ممان دوقطبی کمپلکس- های انتقال بار سهیم هستند [۲۰].

### ۱-۲-۲- تئوری پیوند در کمپلکس های انتقال بار [۱]

بر اساس نظریه مولیکن، کمپلکس های دهنده - پذیرنده الکترون حاصل از برهمکنش یک الکترون دهنده ( $D$ ) با یک الکترون گیرنده ( $A$ ) می باشند:



بر اساس مکانیک کوانتومی، تابع موج<sup>۴</sup> حالت پایه<sup>۵</sup> با فرمول زیر بیان می شود:

$$\Psi_N = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+, A^-) \quad (4-1)$$

$\Psi_0(D, A)$  مربوط به ساختار ناشی از نیروهای الکترواستاتیک یا پیوند هیدروژنی و  $\Psi_1(D^+, A^-)$  مربوط به ساختار ناشی از انتقال یک الکترون از دهنده،  $D$  به پذیرنده،  $A$  می باشد. در کمپلکس های ضعیف،  $a^2 \geq b^2$  است. همچنین تابع موج حالت برانگیخته<sup>۶</sup>،  $\Psi_E$  با فرمول زیر بیان می شود:

$$\Psi_E = a^*\Psi_1(D^+, A^-) - b^*\Psi_0(D, A) \quad (5-1)$$

<sup>1</sup>Polarization

<sup>2</sup>Dispersion

<sup>3</sup>Hanna

<sup>4</sup>Wave function

<sup>5</sup>Ground state

<sup>6</sup>Excited state