

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



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

عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس داروهای سیتالوپرام و  
گاباپنتین با ید و ۳،۲-دی‌کلرو-۶،۵-دی‌سیانو-پارا-بنزوکینون (DDQ) در  
حلال‌های آلی

استاد راهنما:

دکتر معصومه حسنی موسوی

استاد مشاور:

دکتر مسعود شریعتی راد

نگارش:

مهرداد گردکانه

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 و 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 بوعلی سینا

دانشکده شیمی

گروه آموزشی شیمی تجزیه

پایان نامه ارائه شده جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی  
(گرایش تجزیه)

عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس داروهای سیتالوپرام  
و گاباپنتین با ید و ۲،۳-دی کلرو-۵،۶-دی سیانو- پارا- بنزوکینون (DDQ) در  
حلال‌های آلی

استاد راهنما:

دکتر معصومه حسنی موسوی

استاد مشاور:

دکتر مسعود شریعتی راد

نگارش:

مهرداد گردکانه

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: معصومه حسنی موسوی.....دانشیار شیمی تجزیه

۲- استاد مدعو: عباس افخمی.....استاد شیمی تجزیه

۳- استاد مدعو: داود نعمت‌الهی.....استاد شیمی تجزیه

صورت جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

با عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس داروهای سیتالوپرام و گاباپنتین  
با ید و ۳،۲-دی کلرو-۵،۶-دی سیانو- پارا- بنزوکینون (DDQ) در حلال های آلی

جلسه دفاع از پایان نامه آقای مهرداد گردکانه به ارزش ۶ واحد در  
روز یک شنبه مورخ ۱۳۹۲/۰۷/۰۸ ساعت ۱۶ در محل آمفی تئاتر ۲ دانشکده شیمی در  
حضور هیأت داوران برگزار گردید که پس از بررسی های لازم، پایان نامه نامبرده  
با نمره به عدد  به حروف  و با درجه  مورد ارزیابی قرار  
گرفت.

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت	مرتبه علمی	امضاء
۱	معصومه حسینی موسوی	استاد راهنما	دانشیار	
۲	عباس افخمی	داور داخلی	استاد	
۳	داود نعمت الهی	داور داخلی	استاد	
۴	طیبه مدرکیان	★ مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده	استاد	

\* بدون حق رای

برک سبزی تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم چشمه‌های گذشت و مهرورزی، آنان که وجودشان همه برکت و نگاهشان همه امید و دعای خیرشان  
همه کثایش و شمع وجودشان روشنائی زندگانیست.  
خواهران و برادرانم، بهرامان همیشگی زندگیم

شایسته‌ترین پاس و قدردانی خودم را به استاد راهنمای بزرگوارم، سرکار خانم دکتر حسنی که صبورانه در انجام این تحقیق و با دقت نظر تمام  
مرار راهنمایی و همراهی فرمودند و همیشه از لطف افزون و بی‌دینشان بهره‌مند بودم تقدیم می‌نمایم.  
از جناب آقای دکتر شریعتی که زحمت مشاوره پروژه را بر عهده داشتند، قدران و سپاسگذارم.  
از اساتید ارجمند جناب آقای پروفسور انجمنی و جناب آقای پروفسور نعمت‌الهی به پاس همکاری‌شان در ارزیابی و داوری این پایان‌نامه و به  
پاس حضور در کلاس درس این بزرگواران تشکر می‌کنم.  
همچنین از تمامی اساتید محترم گروه شیمی تجزیه که در طی دوران تحصیل در این دانشکده مرهمون زحمات آنان بوده‌ام کمال تشکر و قدرانی را  
دارم.

از تمامی دوستانم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی گروه شیمی و بهکلاسی‌هایم، که دوره‌ای شیرین و خاطره‌انگیزه را با آنان سپری کردم و عزیزانی که  
در دوران حضور در این دانشگاه افتخار آشنایی با آنها را داشتم قدران و سپاسگذارم، موفقیت این عزیزان آرزوی من است.



دانشگاه بوعلی سینا  
مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس داروهای سیتالوپرام و گاباپنتین با ید و ۲،۳-دی کلرو-۵،۶-دی سیانو- پارا- بنزوکینون (DDQ) در حلال های آلی

نام نویسنده: مهرداد گردکانه

نام استاد راهنما: دکتر معصومه حسنی موسوی

نام استاد مشاور: دکتر مسعود شریعتی راد

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی تجزیه

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی تجزیه

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب پروپوزال: ۹۰/۰۸/۲۹

تاریخ دفاع: ۱۳۹۲/۰۷/۰۸

تعداد صفحات: ۱۲۲

چکیده:

در این مطالعه، کمپلکس انتقال بار گاباپنتین به عنوان الکترون دهنده با ید به عنوان پذیرنده- $\sigma$  و DDQ به عنوان پذیرنده- $\pi$  به روش اسپکتروفوتومتری در حلال های کلروفرم، دی کلرومتان و ۲،۱-دی کلرواتان مورد بررسی قرار گرفت. نوار انتقال بار وابسته به زمان مشاهده شده برای سیستم گاباپنتین: ید و سپس تشکیل  $I_3^-$  در محلول از تبدیل آهسته کمپلکس اولیه بیرونی دارو: ید تشکیل شده به کمپلکس داخلی الکترون دهنده-پذیرنده (EDA) ربط داده می شود که از طریق واکنش سریع کمپلکس داخلی با ید برای تشکیل یون تری یدید دنبال می شود. در مورد DDQ، کمپلکس EDA تشکیل شده، به وسیله دو واکنش متوالی دنبال می شود. ثابت های سرعت شبه مرتبه اول با استفاده از داده های جذب - زمان مربوطه در طول موج های ۳۶۴ و ۴۹۰ نانومتر به ترتیب برای ید و DDQ ارزیابی گردیدند. تفکیک منحنی چند متغیره حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS) برای آنالیز داده های سینتیکی با اعمال محدودیت های مختلف بکار رفت. استوکیومتری کمپلکس-ها در سه حلال مطالعه شده با روش تغییرات پیوسته جاب تعیین شد. ثابت های تشکیل و ضرایب جذب مولار برای کمپلکس های گاباپنتین: ید با استفاده از معادله بنسی- هیلدبراند و برای کمپلکس های گاباپنتین: DDQ با استفاده از روش نسبت مولی تعیین شدند.

همچنین کمپلکس انتقال بار سیتالوپرام با ید به روش اسپکتروفوتومتری در حلال های آلی مورد بررسی قرار گرفت. استوکیومتری کمپلکس با استفاده از روش تغییرات پیوسته جاب ۱:۱ بدست آمد. آنالیز فاکتوری کاهش مرتبه برای تفکیک کامل داده های اسپکتروفوتومتری استفاده شد و ثابت های تشکیل کمپلکس در حلال های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر خواص حلال روی ثابت تشکیل کمپلکس انتقال بار بدست آمده مورد بحث قرار گرفت. پایداری کمپلکس با افزایش قطبیت حلال بطور معنی داری افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: گاباپنتین، سیتالوپرام، ید، ۲،۳-دی کلرو-۵،۶-دی سیانو- پارا- بنزوکینون، کمپلکس انتقال بار، اسپکتروفوتومتری، سینتیک، ترمودینامیک.

## فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱-۱- مقدمه	۳
۲-۱- خصوصیات کمپلکس‌های انتقال بار	۴
۳-۱- تقسیم‌بندی کمپلکس‌های انتقال بار	۵
۴-۱- بررسی ساختمانی کمپلکس‌های انتقال بار	۶
۵-۱- عوامل موثر بر پایداری کمپلکس‌های انتقال بار	۶
۱-۵-۱- اثر حلال	۷
۲-۵-۱- اثر فشار	۷
۳-۵-۱- اثرات فضایی	۸
۶-۱- کاربردهای کمپلکس‌های انتقال بار	۸
۷-۱- مقدمه‌ای بر کمومتری	۱۰
۸-۱- داده‌های چند متغیره و قانون بیر- لامبرت	۱۰
۹-۱- طبقه‌بندی داده‌ها	۱۲
۱۰-۱- تفکیک منحنی چند متغیره- حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS)	۱۲
۱۱-۱- قیدهای مورد استفاده در MCR-ALS	۱۴
۱۲-۱- تجزیه‌ی عامل نموکنده (EFA)	۱۵
۱۳-۱- تفکیک مقادیر ویژه (SVD)	۱۶
۱۴-۱- آزمون F برای تعیین تعداد عامل‌ها	۱۷
۱۵-۱- آنالیز فاکتوری کاهش مرتبه (RAFA)	۱۷
۱۶-۱- ید و کمپلکس‌های انتقال بار آن	۱۸
۱۷-۱- ۳،۲- دی کلرو- ۶،۵- دی سیانو- پارا- بنزوکینون (DDQ) و کمپلکس‌های انتقال بار آن	۲۶
۱۸-۱- گاباپنتین به عنوان مولکول الکترون‌دهنده	۳۰



۱۹-۱- سیتالوپرام به عنوان مولکول الکترون دهنده ..... ۳۱

۲۰-۱- هدف از انجام این پروژه ..... ۳۱

### فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی ..... ۳۵

۱-۱-۲- گونه‌های الکترون دهنده ..... ۳۵

۲-۱-۲- گونه‌های الکترون گیرنده ..... ۳۵

۳-۱-۲- حلال‌ها و تجهیزات ..... ۳۶

۴-۱-۲- تهیه محلول‌ها ..... ۳۶

۵-۱-۲- روش انجام کار ..... ۳۷

۲-۲- روش محاسبه پارامترها ..... ۳۹

۱-۲-۲- محاسبه ثابت سرعت تک مرحله‌ای ..... ۳۹

۲-۲-۲- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس انتقال بار به روش بنسی- هیلدبراند ..... ۳۹

۳-۲-۲- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار با نسبت استوکیومتری ۱:۱ ..... ۴۱

۴-۲-۲- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار با نسبت استوکیومتری ۲:۱ ..... ۴۱

۵-۲-۲- استفاده از روش RAFA برای محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار ..... ۴۲

### فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳- نتایج و بحث ..... ۴۷

۱-۱-۳- بررسی‌های طیفی و سینتیکی کمپلکس‌های انتقال بار گاباپنتین با ید ..... ۴۷

۲-۱-۳- تعیین مرتبه واکنش به طور تجربی ..... ۵۶

۳-۱-۳- تعیین نسبت استوکیومتری و محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس گاباپنتین با ید ..... ۵۸

۴-۱-۳- اعمال تفکیک منحنی چند متغیره- حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS) بر روی داده‌های

سینتیکی کمپلکس انتقال بار بین گاباپنتین و ید ..... ۶۴

۷۴	۳-۱-۵- نتیجه گیری
۷۵	۳-۲- بررسی های طیفی و سینتیکی کمپلکس های انتقال بار گاباپنتین با DDQ
۷۵	۳-۲-۱- بررسی سینتیک تشکیل کمپلکس انتقال بار DDQ با گاباپنتین در حلال های آلی
۸۱	۳-۲-۲- تعیین نسبت استوکیومتری و محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس گاباپنتین با DDQ
۸۷	۳-۲-۳- اعمال MCR-ALS بر روی داده های سینتیکی کمپلکس انتقال بار بین گاباپنتین و DDQ
۹۴	۳-۲-۴- نتیجه گیری
۹۵	۳-۳- بررسی تشکیل کمپلکس انتقال بار بین سیتالوپرام و ید در حلال های آلی
۹۸	۳-۳-۲- محاسبه نسبت استوکیومتری بین سیتالوپرام و ید
۱۰۰	۳-۳-۳- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس سیتالوپرام و ید
۱۱۱	۳-۳-۳- نتیجه گیری

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: خواص فیزیکی حلال‌های مورد استفاده ..... ۳۶
- جدول ۱-۳: داده‌های جذب بر حسب زمان برای مخلوط ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) و گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) در طول موج ۳۶۴ نانومتر در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۵۱
- جدول ۲-۳: مقادیر ثابت‌های سرعت مربوط به واکنش انتقال بار ید با گاباپنتین در حلال‌های کلروفرم، دی-کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۵۳
- جدول ۳-۳: اثر غلظت‌های گاباپنتین روی ثابت سرعت کمپلکس ید با گاباپنتین در طول موج ۳۶۴ نانومتر در حلال کلروفرم ..... ۵۷
- جدول ۳-۴: داده‌های جذب بر حسب کسر مولی گاباپنتین در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان در طول موج ۳۶۴ نانومتر ..... ۵۹
- جدول ۳-۵: داده‌های جذب بر حسب غلظت اولیه گاباپنتین در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان در طول موج ۳۶۴ نانومتر ..... ۶۲
- جدول ۳-۶: مقادیر ثابت تشکیل و ضرایب جذب مولار کمپلکس گاباپنتین با ید در حلال‌های کلروفرم، دی-کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۶۳
- جدول ۳-۷: نتایج حاصل از تفکیک مقادیر ویژه و آزمون-F برای مخلوط گاباپنتین و ید در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۶۵
- جدول ۳-۸: نتایج آماری برای تشکیل کمپلکس بین گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) و ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۷۳
- جدول ۳-۹: داده‌های جذب بر حسب زمان برای مخلوط DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) و گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) در طول موج ۴۹۰ نانومتر در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان در دمای آزمایشگاه ..... ۷۸
- جدول ۳-۱۰: مقادیر ثابت‌های سرعت مربوط به واکنش انتقال بار DDQ با گاباپنتین در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۸۰
- جدول ۳-۱۱: داده‌های جذب بر حسب کسر مولی DDQ در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و

- ۲،۱- دی‌کلرواتان در طول موج ۴۹۰ نانومتر..... ۸۲
- جدول ۳-۱۲: داده‌های جذب بر حسب غلظت اولیه گاباپنتین  $[D_0]$  در نسبت‌های مولی مختلف گاباپنتین به  $DDQ (M \times 10^{-4} \times 1/92)$  در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱- دی‌کلرواتان..... ۸۵
- جدول ۳-۱۳: مقادیر ثابت تشکیل و ضرایب جذب مولار کمپلکس گاباپنتین با ید در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱- دی‌کلرواتان..... ۸۶
- جدول ۳-۱۴: ده مقدار ویژه برای ماتریس‌های  $(A_3, A_2, A_1)$  به تنهایی و ماتریس الحاق شده  $([A_1; A_2; A_3])$  در حلال کلروفرم..... ۸۸
- جدول ۳-۱۵: ده مقدار ویژه برای ماتریس‌های  $(A_3, A_2, A_1)$  به تنهایی و ماتریس الحاق شده  $([A_1; A_2; A_3])$  در حلال دی‌کلرومتان..... ۹۰
- جدول ۳-۱۶: ده مقدار ویژه برای ماتریس‌های  $(A_3, A_2, A_1)$  به تنهایی و ماتریس الحاق شده  $([A_1; A_2; A_3])$  در حلال ۲،۱- دی‌کلرواتان..... ۹۲
- جدول ۳-۱۷: نتایج آماری برای تشکیل کمپلکس بین گاباپنتین  $(M \times 10^{-3} \times 4/8)$  و  $DDQ (M \times 10^{-5} \times 7/69)$  در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱- دی‌کلرواتان..... ۹۴
- جدول ۳-۱۸: داده‌های جذب بر حسب کسر مولی سیتالوپرام در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱- دی‌کلرواتان در طول موج ۴۲۵ نانومتر..... ۹۹
- جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از PCA برای تشکیل کمپلکس بین سیتالوپرام و ید در حلال‌های کلروفرم، دی-کلرومتان و ۲،۱- دی‌کلرواتان..... ۱۰۰
- جدول ۳-۲۰: داده‌های جذب بر حسب نسبت‌های مولی مختلف سیتالوپرام  $[D_0]$  به ید  $(M \times 10^{-4} \times 5/0)$  در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱- دی‌کلرواتان در طول موج ۴۲۵ نانومتر..... ۱۰۸
- جدول ۳-۲۱: مقادیر ثابت تشکیل و ضرایب جذب مولار کمپلکس سیتالوپرام با ید در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان و ۲،۱- دی‌کلرواتان به روش RAFA و روش نسبت مولی..... ۱۱۰

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۳-۱: a) طیف جذبی ید ( $7/23 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) b) طیف جذبی گاباپنتین ( $2/25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) و نیز طیف جذبی مخلوط ید با گاباپنتین در حلال کلروفرم..... ۴۸
- شکل ۳-۲: a) طیف جذبی ید ( $7/23 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) b) طیف جذبی گاباپنتین ( $2/25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) و نیز طیف جذبی مخلوط ید با گاباپنتین در حلال دی‌کلرومتان..... ۴۸
- شکل ۳-۳: a) طیف جذبی ید ( $7/23 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) b) طیف جذبی گاباپنتین ( $2/25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) و نیز طیف جذبی مخلوط ید با گاباپنتین در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان..... ۴۹
- شکل ۳-۴: نمودار جذب بر حسب زمان برای مخلوط ید ( $7/23 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) و گاباپنتین ( $2/25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) در طول موج ۳۶۴ نانومتر..... ۵۰
- شکل ۳-۵: نمودار برازش کامپیوتری جذب بر حسب زمان برای مخلوط ید ( $7/23 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) و گاباپنتین ( $2/25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان..... ۵۳
- شکل ۳-۶: نمودار هدایت - زمان برای مخلوط گاباپنتین ( $2/25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) و ید ( $7/23 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) در دمای آزمایشگاه..... ۵۴
- شکل ۳-۷: نمودار لگاریتم سرعت در برابر غلظت‌های مختلف گاباپنتین در طول موج ۳۶۴ نانومتر در حلال کلروفرم..... ۵۷
- شکل ۳-۸: نمودار جذب بر حسب کسر مولی گاباپنتین در حلال‌های a) کلروفرم b) دی‌کلرومتان c) ۲،۱-دی‌کلرواتان در طول موج ۳۶۴ نانومتر..... ۵۸
- شکل ۳-۹: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول ید ( $1/25 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) در حضور نسبت‌های مولی مختلف گاباپنتین به ید در دمای آزمایشگاه در حلال کلروفرم..... ۶۰
- شکل ۳-۱۰: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول ید ( $1/25 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) در حضور نسبت‌های مولی مختلف گاباپنتین به ید در دمای آزمایشگاه در حلال دی‌کلرومتان..... ۶۰
- شکل ۳-۱۱: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول ید ( $1/25 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) در حضور نسبت‌های مولی مختلف گاباپنتین به ید در دمای آزمایشگاه در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان..... ۶۱

- شکل ۳-۱۲: نمودار بنسی- هیلدبراند برای گاباپنتین و ید ( $M \times 10^{-4} \times 1/25$ ) در حلال‌های (a) کلروفورم (b) دی‌کلرومتان (c) ۲،۱-دی‌کلرواتان در دمای آزمایشگاه ..... ۶۲
- شکل ۳-۱۳: نمودار برازش کامپیوتری جذب بر حسب غلظت اولیه گاباپنتین با ید ( $M \times 10^{-4} \times 1/25$ ) در حلال کلروفورم ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۴: نمودار EFA مربوط به تشکیل کمپلکس گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) و ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) در حلال کلروفورم ..... ۶۶
- شکل ۳-۱۵: نیمرخ‌های الف) غلظتی (ب) طیفی بدست آمده از اعمال MCR-ALS برای تشکیل کمپلکس انتقال بار گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) با ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) در حلال کلروفورم ..... ۶۸
- شکل ۳-۱۶: نمودار EFA مربوط به تشکیل کمپلکس گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) و ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) در حلال دی‌کلرومتان ..... ۶۹
- شکل ۳-۱۷: نیمرخ‌های الف) غلظتی (ب) طیفی بدست آمده از اعمال MCR-ALS برای تشکیل کمپلکس انتقال بار گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) با ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) در حلال دی‌کلرومتان ..... ۷۰
- شکل ۳-۱۸: نمودار EFA مربوط به تشکیل کمپلکس گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) و ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۷۱
- شکل ۳-۱۹: نیمرخ‌های الف) غلظتی (ب) طیفی بدست آمده از اعمال MCR-ALS برای تشکیل کمپلکس انتقال بار گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 2/25$ ) با ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/23$ ) در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۷۲
- شکل ۳-۲۰: (a) طیف جذبی DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) (b) طیف جذبی گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) و نیز طیف جذبی مخلوط DDQ با گاباپنتین در حلال کلروفورم ..... ۷۵
- شکل ۳-۲۱: (a) طیف جذبی DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) (b) طیف جذبی گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) و نیز طیف جذبی مخلوط DDQ با گاباپنتین در حلال دی‌کلرومتان ..... ۷۶
- شکل ۳-۲۲: (a) طیف جذبی DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) (b) طیف جذبی گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) و نیز طیف جذبی مخلوط DDQ با گاباپنتین در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۷۶
- شکل ۳-۲۳: نمودار جذب بر حسب زمان برای مخلوط DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) و گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) در طول موج ۴۹۰ نانومتر در دمای آزمایشگاه ..... ۷۷

- شکل ۳-۲۴: نمودار برآزش کامپیوتری جذب بر حسب زمان برای مخلوط ید ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) و گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) در حلال دی‌کلرومتان ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۵: نمودار جذب بر حسب کسر مولی DDQ در حلال‌های (a) کلروفرم (b) دی‌کلرومتان (c) ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۸۱
- شکل ۳-۲۶: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول DDQ ( $M \times 10^{-4} \times 1/92$ ) در حضور نسبت-های مولی مختلف (D/A) ..... ۸۳
- شکل ۳-۲۷: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول DDQ ( $M \times 10^{-4} \times 1/92$ ) در حضور نسبت-های مولی مختلف (D/A) در حلال دی‌کلرومتان ..... ۸۳
- شکل ۳-۲۸: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای محلول DDQ با غلظت  $M \times 10^{-4} \times 1/92$  در حضور نسبت‌های مولی مختلف (D/A) در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۸۴
- شکل ۳-۲۹: نمودار تغییرات جذب بر حسب نسبت‌های مولی مختلف گاباپنتین به DDQ ( $M \times 10^{-4} \times 1/92$ ) در حلال‌های (a) کلروفرم (b) دی‌کلرومتان (c) ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۸۴
- شکل ۳-۳۰: نمودار برآزش کامپیوتری جذب بر حسب نسبت‌های مولی مختلف گاباپنتین به DDQ ( $M \times 10^{-4} \times 1/92$ ) در حلال کلروفرم ..... ۸۶
- شکل ۳-۳۱: نیمرخ‌های الف) غلظتی (ب) طیفی بدست آمده از اعمال MCR-ALS برای تشکیل کمپلکس انتقال بار گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) با DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) در حلال کلروفرم ..... ۸۹
- شکل ۳-۳۲: نیمرخ‌های الف) غلظتی (ب) طیفی بدست آمده از اعمال MCR-ALS برای تشکیل کمپلکس انتقال بار گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) با DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) در حلال دی‌کلرومتان ..... ۹۱
- شکل ۳-۳۳: نیمرخ‌های الف) غلظتی (ب) طیفی بدست آمده از اعمال MCR-ALS برای تشکیل کمپلکس انتقال بار گاباپنتین ( $M \times 10^{-3} \times 4/8$ ) با DDQ ( $M \times 10^{-5} \times 7/69$ ) در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۹۳
- شکل ۳-۳۴: طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 5/0$ ) به تنهایی (b) سیتالوپرام به تنهایی ( $M \times 10^{-4} \times 1/44$ ) و طیف جذبی مخلوط ید با سیتالوپرام در محدوده غلظتی ( $M \times 10^{-4} \times 1/44$  تا  $M \times 10^{-3} \times 2/02$ ) ..... ۹۷
- شکل ۳-۳۵: طیف جذبی ید ( $M \times 10^{-4} \times 5/0$ ) به تنهایی (b) سیتالوپرام به تنهایی ( $M \times 10^{-4} \times 1/44$ ) و طیف جذبی مخلوط ید با سیتالوپرام در محدوده غلظتی ( $M \times 10^{-4} \times 1/44$  تا  $M \times 10^{-3} \times 2/02$ ) ..... ۹۷

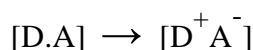
- شکل ۳-۳۶: (a) طیف جذبی ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) به تنهایی (b) سیتالوپرام به تنهایی ( $1/44 \times 10^{-4} M$ ) و طیف جذبی مخلوط ید با سیتالوپرام در محدوده غلظتی ( $1/44 \times 10^{-4} M$  تا  $2/02 \times 10^{-3} M$ ) ..... ۹۸
- شکل ۳-۳۷: نمودار جذب بر حسب کسر مولی سیتالوپرام در حلال‌های (a) کلروفرم (b) دی‌کلرومتان (c) ۲،۱-دی‌کلرواتان در طول موج ۴۲۵ نانومتر ..... ۹۹
- شکل ۳-۳۸: نیمرخ‌های الف (غلظتی ب) طیفی بدست آمده از روش RAFA برای کمپلکس انتقال بار ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) و سیتالوپرام در محدود غلظتی ( $1/44 \times 10^{-4} M$  تا  $2/02 \times 10^{-3} M$ ) ..... ۱۰۲
- شکل ۳-۳۹: ارتباط بین RSD و مقادیر ثابت تشکیل  $K_f$  برای کمپلکس انتقال بار بین ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) و سیتالوپرام در حلال کلروفرم ..... ۱۰۳
- شکل ۳-۴۰: نیمرخ‌های الف (غلظتی ب) طیفی بدست آمده از روش RAFA برای کمپلکس انتقال بار ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) و سیتالوپرام در محدود غلظتی ( $1/44 \times 10^{-4} M$  تا  $2/02 \times 10^{-3} M$ ) ..... ۱۰۴
- شکل ۳-۴۱: ارتباط بین RSD و مقادیر ثابت تشکیل  $K_f$  برای کمپلکس انتقال بار بین ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) و سیتالوپرام در حلال دی‌کلرومتان ..... ۱۰۵
- شکل ۳-۴۲: نیمرخ‌های الف (غلظتی ب) طیفی بدست آمده از روش RAFA برای کمپلکس انتقال بار ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) و سیتالوپرام در محدود غلظتی ( $1/44 \times 10^{-4} M$  تا  $2/02 \times 10^{-3} M$ ) ..... ۱۰۶
- شکل ۳-۴۳: ارتباط بین RSD و مقادیر ثابت تشکیل  $K_f$  برای کمپلکس انتقال بار بین ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) و سیتالوپرام در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۱۰۷
- شکل ۳-۴۴: نمودار تغییرات جذب در برابر نسبت‌های مولی مختلف سیتالوپرام به ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) در حلال‌های (a) کلروفرم (b) دی‌کلرومتان (c) ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۱۰۸
- شکل ۳-۴۵: نمودار برازش کامپیوتری جذب بر حسب نسبت‌های مولی مختلف سیتالوپرام به ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) در حلال کلروفرم ..... ۱۰۹
- شکل ۳-۴۶: نمودار برازش کامپیوتری جذب بر حسب نسبت‌های مولی مختلف سیتالوپرام به ید ( $5/0 \times 10^{-4} M$ ) در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان ..... ۱۱۰



# فصل اول

مقدمه و مروری بر کارهای  
گذشته

بنسی<sup>۱</sup> و هیلدبران<sup>۲</sup> در سال ۱۹۴۹، در مطالعه کمپلکس بنزن با ید یک نوار جذبی در ناحیه فرابنفش نزدیک مشاهده کردند که نمی‌توانست مربوط به مولکول‌های بنزن یا ید به تنهایی باشد آنها نتیجه گرفتند که این جذب مربوط به کمپلکس انتقال بار است که بنزن به عنوان گونه الکترون‌دهنده و ید به عنوان گونه الکترون‌گیرنده عمل می‌کند [۱]. مولیکن<sup>۳</sup> یکسال بعد، مدل انتقال بار خود را برای توجیه خواص این کمپلکس‌ها ارائه داد. بر اساس این نظریه، رنگ کمپلکس انتقال بار از ارتقاء یک الکترون از یک اوربیتال پر دهنده به یک اوربیتال خالی گیرنده ناشی می‌شود. بنابراین، برانگیختگی یک کمپلکس انتقال بار ضعیف (D.A) یک حالت یونی را ایجاد می‌کند [۲].



حالت یونی حاصل از کمپلکس انتقال بار  $[D^+A^-]$  به وسیله طیف‌سنجی با تفکیک زمانی<sup>۴</sup> مشاهده و به وسیله جذب‌های خاص کاتیون دهنده ( $D^+$ ) و آنیون گیرنده ( $A^-$ ) شناسایی شده است [۳،۴]. برای ارزیابی برهمکنش‌های انتقال بار بین دهنده‌ی الکترون و گیرنده‌ی الکترون در محلول از ظهور نوارهای طیفی ناشی از گذارهای الکترونی استفاده می‌شود.

در سال ۱۹۱۶ هانا<sup>۵</sup> بیان کرد که نیروهای الکترونی کلاسیک شامل نیروهای دوقطبی- دوقطبی دائمی و نیروهای دوقطبی القایی در کمپلکس‌های انتقال بار مورد توجه هستند. همچنین نیروهای الکترواستاتیک در انرژی تشکیل (پایداری کمپلکس) و ممان دوقطبی کمپلکس‌های الکترون‌دهنده-گیرنده (EDA) سهیم هستند [۵،۶].

در حال حاضر می‌دانیم که کمپلکس‌های انتقال بار به طور معمول به عنوان حدواسط در

<sup>1</sup> Benesi

<sup>2</sup> Hildebrand

<sup>3</sup> Mulliken

<sup>4</sup> Time- resolved spectroscopy

<sup>5</sup> Hana

بسیاری از واکنش‌های شیمیایی حاوی گونه‌های غنی از الکترون مثل بازها و هسته‌دوست‌ها با گیرنده-هایی با کمبود الکترون یافت می‌شود [۷].

#### ۱-۲- خصوصیات کمپلکس‌های انتقال بار

کمپلکس‌های انتقال بار، کمپلکس‌های مولکولی هستند که توسط برهمکنش‌های ضعیف بین الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده تشکیل می‌شوند، الکترون‌دهنده (D) به عنوان مولکولی که دارای دانسیته الکترونی بالا است، تعریف می‌شود و الکترون‌گیرنده (A) مولکولی است که دارای دانسیته الکترونی پایینی است.

بر اساس نظریه مولیکن گونه‌های الکترون‌دهنده دارای الکترون‌هایی در اوربیتال غیرپیوندی یا اوربیتال پیوندی دوگانه است. گونه‌های الکترون‌گیرنده دارای اوربیتال خالی در ترازهای اوربیتال مولکولی است که می‌تواند با اوربیتال‌های پر الکترون‌دهنده همپوشانی کرده و اوربیتال‌های جدید پیوندی و ضدپیوندی را بین مولکول‌ها به وجود آورد. اوربیتال پیوندی مشترک مرکز استقرار الکترون-هایی است که قبلاً در اوربیتال مولکول‌دهنده قرار داشتند و باعث می‌شود کمپلکس پایدار و اجزای سازنده در کنار هم باقی بمانند. اوربیتال پیوندی کمپلکس در سطح انرژی پایین‌تری نسبت به اوربیتال سازنده و اوربیتال ضدپیوندی در سطح انرژی بالاتری از آنها قرار دارد [۸]. بنابراین یک ممان دوقطبی انتقال<sup>۱</sup> 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 نام کمپلکس انتقال بار اطلاق شده است. در صورتی که پرتو الکترومغناطیس دارای انرژی برابر با انرژی بین دو تراز پیوندی و ضدپیوندی 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 [۹].

<sup>1</sup> Transition dipole moment

## ۳-۱- تقسیم‌بندی کمپلکس‌های انتقال بار

کمپلکس‌های انتقال بار بر طبق انواع الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده که با هم برهم‌کنش دارند طبقه‌بندی می‌شوند.

الکترون‌دهنده‌ها به طور متداول به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- دهنده‌های  $\sigma^1$ : الکترون‌ها را از اوربیتال‌های پیوندی منتقل می‌کنند که شامل هیدروکربن‌ها، هیدروکربن‌های حلقوی کوچک می‌باشند.
- دهنده‌های  $\pi^2$ : شامل هیدروکربن‌های آروماتیک و استخلاف‌های آنها می‌باشند.
- دهنده‌های  $R^3$ : دهنده‌های رادیکالی هستند که الکترون را از اوربیتال‌های  $\sigma$  یا  $\pi$  می‌دهند.

الکترون‌گیرنده‌ها به طور متداول به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- گیرنده‌های  $\sigma^4$ : شامل هالیدهای هیدروژن، هالوژن‌ها و مشتقات هالوژن‌دار می‌باشند.
- گیرنده‌های  $\nu^5$ : مربوط به فلزاتی است که دارای اوربیتال خالی با انرژی پایین هستند که الکترون را در اوربیتال خالی می‌پذیرند از جمله آنها می‌توان به  $Ag^+$  اشاره کرد.
- گیرنده‌های  $\pi^{*6}$ : دسته وسیع‌تری از گیرنده‌ها هستند که شامل سیستم‌های آروماتیک حامل گروه‌های الکترون کشنده (گروه‌های نیترو)، تتراکلروبنزوکینون، ۲،۳-دی‌کلرو-۵،۶-دی‌سیانو-پارا-بنزوکینون (DDQ)، تتراکلروپارابنزوکینون (P-cl)<sup>۷</sup> و تتراسیانواتیلن<sup>۸</sup> (TCNE) می‌باشند [۵].

باید توجه داشت که بین این تقسیم‌بندی‌ها نمی‌توان مرز مشخصی قائل شد. تعدادی از

<sup>1</sup>  $\sigma$ -donor

<sup>2</sup>  $\pi$ -donor

<sup>3</sup> R-donor

<sup>4</sup>  $\sigma$ -acceptor

<sup>5</sup>  $\nu$ -acceptor

<sup>6</sup>  $\pi$ -acceptor

<sup>7</sup> Tetrachloro-p-benzoquinone

<sup>8</sup> Tetracyanoethylene