

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
(کرایش شیمی فیزیک)

عنوان

اثرات غلظت و افزودنی‌ها بر خواص طیفی و تجمع‌ی تعدادی از رنگین‌های اکزازین

از:

سحر سکری

استاد راهنما:

پروفور علی قناده کیلانی

دی ۱۳۹۲

تقدیم به پدرم

کوهی استوار و حامی من در تمام طول زندگی

تقدیم به مادرم

سنگ صبور و کی که الفبای زندگی به من آموخت

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم چرا که پس از پروردگار مایه هستی ام

بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب را به من آموختند.

تقدیم به همسرم

که در سایه همیاری و همدلی، همیشگی او به این منظور نائل شدم.

خدا را شکر میکنم که تنها با لطف او توانستم این مرحله از زندگی را با موفقیت پشت سر بگذارم.

با شکر از خانواده عزیزم که همواره مشوق و حامی من در تمام مراحل زندگیم بوده اند.

از استاد راهنمای گرامر آقای پروفسور علی قنادزاده کیلانی که در طول این دوره از حمایت های بی دریغ و راهنمایی های ارزشمندشان بهره مند بوده ام، شکر و قدر دانی ویژه می نمایم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر حمید ذم پناه و دکتر حسین روحی که زحمات داورمی این پایان نامه را بر عهده گرفتند، کمال تشکر را دارم. از جناب آقای دکتر شیخان نماینده محترم تحصیلات تکمیلی سپاسگذارم.

از کلیه دوستانی که در طول دوره کارشناسی ارشد از مساعدتشان بهره مند بوده ام سپاسگذارم.

عنوان	صفحه
فهرست جدول ها	ح
فهرست شکل ها	خ
چکیده فارسی	ژ
چکیده انگلیسی	س
فصل اول: مقدمه و تئوری	۱
مقدمه.....	۲
هدف پروژه.....	۵
۱-۱ انحلال و نیروهای بین مولکولی	۶
۱-۱-۱ نیروهای بین مولکولی.....	۸
۱-۱-۱-۱ نیروهای یون - یون	۹
۱-۱-۱-۲ نیروهای یون - دوقطبی	۹
۱-۱-۱-۳ نیروهای دوقطبی - دوقطبی	۱۱
۱-۱-۱-۴ نیروهای دوقطبی - دوقطبی القائی	۱۲
۱-۱-۱-۵ نیروهای دوقطبی لحظه‌ای - دوقطبی القائی	۱۳
۱-۱-۱-۶ پیوند هیدروژنی.....	۱۵
۱-۱-۱-۷ برهم کنش های حلال گریزی.....	۱۶
۲-۱ بررسی اثر pH	۱۷
۱-۲-۱ بافر.....	۱۷
۲-۲-۱ تعیین ثابت تعادل تفکیک با استفاده از روش اسپکتروسکوپی.....	۱۸
۱-۳ تئوری اکسایتون	۲۱
۱-۳-۱ تئوری برانگیختگی در طیف سنجی مولکولی.....	۲۱
۲-۳-۱ پارامترهای اکسایتونی.....	۲۳
۳-۳-۱ نمودارهای انرژی برانگیختگی در تجمع های مولکولی.....	۲۵
۱-۳-۳-۱ دوقطبی های انتقالی موازی (دیمر ساندویچی: تجمع نوع H).....	۲۵
۲-۳-۳-۱ دوقطبی های انتقالی هم راستا (دیمر سر به دم: تجمع نوع J).....	۲۶

۲۷.....	۳-۳-۳-۱ دوقطبی‌های انتقالی مورب.....
۲۸.....	۴-۳-۱ توصیف کمی تعادل مونومر-دیمر.....
۳۰.....	۱-۴-۳-۱ تعیین ثابت تعادل مونومر -دیمر: روش خطی.....
۳۱.....	۲-۴-۳-۱ تعیین ثابت تعادل مونومر _دیمر: روش غیر خطی.....
۳۲.....	فصل دوم: مواد و روش‌ها
۳۳.....	۱-۲ حل‌شونده (رنگینه‌ها).....
۳۴.....	۱-۱-۲ رنگینه بریلیانت کریزل بلو.....
۳۴.....	۲-۱-۲ رنگینه نیل بلو A.....
۳۵.....	۲-۲ مواد افزودنی.....
۳۵.....	۱-۲-۲ آمینواتیل اتانول آمین.....
۳۶.....	۲-۲-۲ دی اتانول آمین.....
۳۶.....	۳-۲-۲ تیواوره.....
۳۸.....	۳-۲ تهیه محلول‌های رنگینه‌ها.....
۳۸.....	۱-۳-۲ تهیه محلول‌های رنگینه‌ی بریلیانت کریزل بلو.....
۳۹.....	۲-۳-۲ تهیه محلول‌های رنگینه‌ی نیل بلو A.....
۳۹.....	۳-۳-۲ اضافه کردن افزودنی‌ها.....
۴۰.....	۱-۳-۳-۲ آمینواتیل اتانول آمین.....
۴۰.....	۲-۳-۳-۲ دی اتانول آمین.....
۴۰.....	۳-۳-۳-۲ تیواوره.....
۴۰.....	۴-۳-۲ تهیه محلول‌های بافر.....
۴۰.....	۱-۴-۳-۲ تهیه محلول بافر با $pH = ۳/۵$
۴۱.....	۲-۴-۳-۲ تهیه محلول بافر با $pH = ۹$
۴۱.....	۳-۴-۳-۲ تهیه محلول بافر با $pH = ۱۱$
۴۱.....	۴-۴-۳-۲ تهیه محلول بافر با $pH = ۱۲$
۴۱.....	۵-۴-۳-۲ تهیه محلول بافر با $pH = ۱۳$
۴۲.....	۴-۲ ابزارها و روش‌های مورد استفاده برای ثبت و پردازش داده‌های طیفی.....

۴۹.....	۵-۲ محاسبه‌ی پارامترهای داده‌های طیفی
۵۰.....	۶-۲ اندازه‌گیری pH محلول‌ها.....
۵۱.....	فصل سوم: نتایج تجربی
۵۲	۱-۳ اثر آمینواتیل‌اتانول‌آمین بر طیف جذبی رنگینه‌ها.....
۵۲	۱-۱-۳ اثر آمینواتیل‌اتانول‌آمین خالص بر طیف جذبی بریلیانت کریزل‌بلو.....
۵۳.....	۲-۱-۳ اثر آمینواتیل‌اتانول‌آمین بر طیف جذبی محلول آبی بریلیانت کریزل‌بلو.....
۵۴.....	۳-۱-۳ اثر آمینواتیل‌اتانول‌آمین خالص بر طیف جذبی نیل‌بلو.....
۵۶.....	۴-۱-۳ اثر آمینواتیل‌اتانول‌آمین بر طیف جذبی محلول آبی نیل‌بلو.....
۵۸.....	۲-۳ اثر دی‌اتانول‌آمین بر طیف جذبی رنگینه‌ها.....
۵۸.....	۱-۲-۳ اثر دی‌اتانول‌آمین خالص بر طیف جذبی بریلیانت کریزل‌بلو.....
۵۹.....	۲-۲-۳ اثر دی‌اتانول‌آمین بر طیف جذبی محلول آبی بریلیانت کریزل‌بلو.....
۶۲.....	۱-۲-۲-۳ تعیین مقدار pK_a مربوط به بریلیانت کریزل‌بلو در محلول آبی دی‌اتانول‌آمین.....
۶۴.....	۳-۲-۳ اثر دی‌اتانول‌آمین خالص بر طیف جذبی نیل‌بلو.....
۶۵.....	۴-۲-۳ اثر دی‌اتانول‌آمین بر طیف جذبی محلول آبی نیل‌بلو.....
۶۷.....	۳-۳ اثر تیواوره بر طیف جذبی بریلیانت کریزل‌بلو.....
۷۱.....	۴-۳ اثر pH
۷۱.....	۱-۴-۳ اثر pH بر طیف جذبی بریلیانت کریزل‌بلو.....
۷۲.....	۲-۴-۳ اثر pH بر طیف جذبی نیل‌بلو.....
۷۴.....	فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری
۷۵.....	۱-۴ اثر تیواوره بر روی طیف جذبی بریلیانت کریزل‌بلو.....
۷۶.....	۲-۴ اثر آمینواتیل‌اتانول‌آمین و دی‌اتانول‌آمین بر روی طیف جذبی رنگینه‌های آگزازین.....
۷۸.....	پیشنهاد برای کارهای آینده
۷۹.....	مراجع

- جدول ۱-۲ مشخصات عمومی رنگینه‌های کاتیونی به کار رفته ۳۳
- جدول ۲-۲ مشخصات مواد افزودنی..... ۳۷
- جدول ۳-۲ مشخصات مواد بکاررفته در تهیه بافر..... ۴۲
- جدول ۱-۳ اثر غلظت دی‌اتانول‌آمین بر روی میزان pH و جذب گونه‌های کاتیونی و خنثی بریلیانت کریزل بلو..... ۶۳
- جدول ۱-۴ پارامترهای اکسایتونی مربوط به رنگینه بریلیانت کریزل بلو در محلول‌های تیواوره با غلظت‌های متفاوت..... ۷۶

- شکل ۱-۱ نمایشی از پیوندهای درون و بین مولکولی ۸
- شکل ۲-۱ نمایشی از نیروهای بین دو یون با بار مخالف و موافق ۹
- شکل ۳-۱ برهمکنش یونها با مولکولهای قطبی ۱۰
- شکل ۴-۱ نمایش انحلال نمک در آب ۱۰
- شکل ۵-۱ برهمکنش دو قطبی-دو قطبی ۱۱
- شکل ۶-۱ جهت‌گیری مولکول‌های قطبی به دو صورت الف) ضد موازی ، ب) سر به دم ۱۱
- شکل ۷-۱ نمایشی از نیروهای دو قطبی-دو قطبی در جامدات (سمت چپ) و مایعات (سمت راست) ۱۲
- شکل ۸-۱ نیروهای الف) دو قطبی- دو قطبی القائی ب) یون- دو قطبی القائی ۱۳
- شکل ۹-۱ نیروی پخش بین دو مولکول ۱۴
- شکل ۱۰-۱ اثر شکل مولکول بر نیروی لاندن ۱۴
- شکل ۱۱-۱ نمایشی از پیوندهای هیدروژنی ۱۶
- شکل ۱۲-۱ برهم‌کنش آب‌گریزی بین دو مولکول هیدروکربن A و B ۱۷
- شکل ۱۳-۱ اثر pH بر طیف جذبی ۱۹
- شکل ۱۴-۱ وابستگی جذب HIn و In^- به pH ۱۹
- شکل ۱۵-۱ رابطه‌ی بین pH و $\log \left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right)$ ۲۰
- شکل ۱۶-۱ شکافتگی ترازهای انرژی الکترونی مولکول‌ها در حالت‌های مونومر، دایمر، تریمر و تترامر ۲۳
- شکل ۱۷-۱ طیف الکترونی نمونه تجزیه شده به دو نوار گوسینی ۲۳
- شکل ۱۸-۱ طیف الکترونی رنگینه ۲۴
- شکل ۱۹-۱ آرایش موازی ممان‌های انتقالی ۲۶
- شکل ۲۰-۱ آرایش هم راستای ممان‌های انتقالی ۲۶
- شکل ۲۱-۱ آرایش مورب ممان‌های انتقالی ۲۷
- شکل ۲۲-۱ نمایی از حالت تعادل بین مونومر و دایمر ۲۹
- شکل ۱-۲ ساختار کلی رنگینه‌های خانواده آگزازین ۳۳
- شکل ۲-۲ ساختار مولکولی بریلیانت کریزل بلو ۳۴
- شکل ۳-۲ ساختار مولکولی نیل بلو A ۳۵
- شکل ۴-۲ ساختار مولکولی آمینواتیل اتانول آمین ۳۵

- شکل ۲-۵ ساختار مولکولی دی اتانول آمین..... ۳۶
- شکل ۲-۶ ساختار مولکولی تیواوره..... ۳۷
- شکل ۲-۷ فرم‌های توتومری تیواوره..... ۳۷
- شکل ۲-۸ ترازوی دیجیتالی تجزیه‌ای..... ۳۸
- شکل ۲-۹ محلول استوک آبی بریلیانت کریزل بلو..... ۳۸
- شکل ۲-۱۰ محلول آبی نیل بلو در دو غلظت مختلف..... ۳۹
- شکل ۲-۱۱ سل‌های شیشه‌ای (۱۰، ۵ و ۱ میلیمتری)..... ۳۹
- شکل ۲-۱۲ از راست: پتاسیم هیدروژن فتالات، بوراکس، سدیم بی کربنات، دی سدیم هیدروژن فسفات، پتاسیم کلرید، سدیم هیدروکسید..... ۴۱
- شکل ۲-۱۳ Cary 100 UV/Vis..... ۴۳
- شکل ۲-۱۴ الف) افزونه Decom در حال پردازش داده‌ها و ب) نمایش خروجی حاوی نتایج بدست آمده..... ۴۴
- شکل ۲-۱۵ فرم افزونه Decom..... ۴۵
- شکل ۲-۱۶ نمودار ضریب جذب مولی بر حسب α (بریلیانت کریزل بلو در محیط آبی تیواوره)..... ۴۶
- شکل ۲-۱۷ طیف‌های تجربی و تئوری (بریلیانت کریزل بلو در محیط آبی تیواوره)..... ۴۶
- شکل ۲-۱۸ تعیین ثابت تعادل بهینه با استفاده از افزونه‌ی Decom (بریلیانت کریزل بلو در محیط آبی تیواوره)..... ۴۷
- شکل ۲-۱۹ طیف‌های تفکیک شده مونومر و دایمر (بریلیانت کریزل بلو در محیط آبی تیواوره)..... ۴۸
- شکل ۲-۲۰ روند تغییر غلظت گونه‌های مونومر و دایمر (بریلیانت کریزل بلو در محیط آبی تیواوره)..... ۴۸
- شکل ۲-۲۱ pH متر دیجیتال Genway مدل ۳۵۰۵..... ۵۰
- شکل ۳-۱ محلول بریلیانت کریزل بلو در غلظت متفاوت، در آمینواتیل اتانول آمین خالص (بدون آب)..... ۵۲
- شکل ۳-۲ طیف جذبی بریلیانت کریزل بلو در ۳ غلظت مختلف ۲۰ میکرومولار، ۲۰۰ میکرومولار و ۴۰۰ میکرومولار در آمینواتیل اتانول آمین خالص..... ۵۳
- شکل ۳-۳ محلول آبی رنگینه ی بریلیانت کریزل بلو با غلظت ۰.۲ میکرو مولار در غلظت های مختلف آمینواتیل اتانول آمین از سمت چپ ۰/۴ تا ۶/۰ مولار..... ۵۴
- شکل ۳-۴ شکل ۳-۴ طیف جذبی محلول آبی رنگینه ی بریلیانت کریزل بلو با غلظت ۲۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف آمینواتیل اتانول آمین (۱) ۰/۴ مولار، (۲) ۰/۸ مولار، (۳) ۱/۵ مولار، (۴) ۳/۰ مولار، (۵) ۶/۰ مولار..... ۵۴
- شکل ۳-۵ طیف جذبی محلول آبی رنگینه ی بریلیانت کریزل بلو با غلظت ۲۰۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف آمینواتیل اتانول آمین (۱) ۰/۴ مولار، (۲) ۰/۸ مولار، (۳) ۱/۵ مولار، (۴) ۳/۰ مولار، (۵) ۶/۰ مولار..... ۵۵

- شکل ۳-۶ محلول نیل‌بلو در غلظت متفاوت در آمینواتیل‌اتانول‌آمین خالص (بدون آب)..... ۵۵
- شکل ۳-۷ طیف جذبی نیل‌بلو در ۳ غلظت مختلف ۲۰ میکرومولار، ۲۰۰ میکرومولار و ۴۰۰ میکرومولار، در آمینواتیل‌اتانول‌آمین خالص..... ۵۶
- شکل ۳-۸ محلول آبی نیل‌بلو ۲۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف آمینواتیل‌اتانول‌آمین از سمت چپ ۰/۴ تا ۶/۰ مولار..... ۵۷
- شکل ۳-۹ طیف جذبی محلول آبی نیل‌بلو با غلظت ۲۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف آمینواتیل‌اتانول‌آمین (۱) ۰/۴ (مولار، ۲) ۰/۸ (مولار، ۳) ۱/۵ (مولار، ۴) ۳/۰ (مولار، ۵) ۶/۰ (مولار)..... ۵۷
- شکل ۳-۱۰ طیف جذبی رنگینه‌ی نیل‌بلو با غلظت ۲۰۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف آمینواتیل‌اتانول‌آمین (۱) ۰/۴ (مولار، ۲) ۰/۸ (مولار، ۳) ۱/۵ (مولار، ۴) ۳/۰ (مولار، ۵) ۶/۰ (مولار)..... ۵۸
- شکل ۳-۱۱ محلول بریلیانت کریزلبلو در دی‌اتانول‌آمین خالص (بدون آب)..... ۵۸
- شکل ۳-۱۲ طیف جذبی بریلیانت کریزلبلو در ۳ غلظت مختلف ۲۰ میکرومولار، ۲۰۰ میکرومولار و ۴۰۰ میکرومولار در دی‌اتانول‌آمین خالص..... ۵۹
- شکل ۳-۱۳ محلول آبی بریلیانت کریزلبلو ۲۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف دی‌اتانول‌آمین از سمت چپ ۰/۲ تا ۶/۰ مولار..... ۶۰
- شکل ۳-۱۴ طیف جذبی محلول آبی رنگینه‌ی بریلیانت کریزلبلو با غلظت ۲۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف دی‌اتانول‌آمین (۱) ۰/۴ (مولار، ۲) ۱/۵ (مولار، ۳) ۳/۰ (مولار، ۴) ۴/۰ (مولار، ۵) ۶/۰ (مولار، ۶) ۷/۰ (مولار، ۷) ۸/۰ (مولار)..... ۶۰
- شکل ۳-۱۵ طیف جذبی محلول آبی رنگینه‌ی بریلیانت کریزلبلو با غلظت ۲۰۰ میکرومولار در غلظت‌های دی‌اتانول‌آمین (۱) ۰/۴ (مولار، ۲) ۱/۵ (مولار، ۳) ۳/۰ (مولار، ۴) ۴/۰ (مولار، ۵) ۶/۰ (مولار، ۶) ۷/۰ (مولار، ۷) ۸/۰ (مولار)..... ۶۱
- شکل ۳-۱۶ محلول آبی بریلیانت کریزلبلو با غلظت‌های مختلف رنگینه از ۴ میکرومولار تا ۶۰۰ میکرومولار در دی‌اتانول‌آمین با غلظت ثابت ۰.۳/۰ M..... ۶۱
- شکل ۳-۱۷ طیف جذبی محلول آبی رنگینه‌ی بریلیانت کریزلبلو در غلظت (a) ۶/۰ میکرومولار تا (b) ۳۰۰ میکرومولار در غلظت ثابت ۳/۰ مولار دی‌اتانول‌آمین..... ۶۲
- شکل ۳-۱۸ رابطه‌ی بین $\log[\text{dye}]/[\text{dye}^+]$ و مقدار pH برای بریلیانت کریزلبلو موجود در محلول آبی دی‌اتانول‌آمین..... ۶۳

- شکل ۳-۱۹ محلول نیل‌بلو در دی‌اتانول آمین خالص (بدون آب)..... ۶۴
- شکل ۳-۲۰ طیف جذبی نیل‌بلو در ۳ غلظت مختلف ۲۰ میکرومولار، ۲۰۰ میکرومولار و ۴۰۰ میکرومولار در دی‌اتانول آمین خالص ۶۴
- شکل ۳-۲۱ طیف جذبی محلول آبی رنگینه‌ی نیل‌بلو با غلظت ۲۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف دی‌اتانول آمین (۱) ۰/۴ مولار، (۲) ۱/۵ مولار، (۳) ۳/۱۰ مولار، (۴) ۴/۱۰ مولار، (۵) ۶/۱۰ مولار، (۶) ۷/۱۰ مولار، (۷) ۸/۱۰ مولار ۶۵
- شکل ۳-۲۲ طیف جذبی محلول آبی رنگینه‌ی نیل‌بلو با غلظت ۲۰۰ میکرومولار در غلظت‌های مختلف دی‌اتانول آمین (۱) ۰/۴ مولار، (۲) ۱/۵ مولار، (۳) ۳/۱۰ مولار، (۴) ۴/۱۰ مولار، (۵) ۶/۱۰ مولار، (۶) ۷/۱۰ مولار، (۷) ۸/۱۰ مولار ۶۶
- شکل ۳-۲۳ محلول آبی نیل‌بلو با غلظت‌های مختلف از ۸ میکرومولار تا ۳۰۰ میکرومولار در دی‌اتانول آمین با غلظت ثابت ۳/۰M ۶۶
- شکل ۳-۲۴ طیف جذبی محلول آبی رنگینه‌ی نیل‌بلو در غلظت (a) ۶/۱۰ میکرومولار تا (b) ۳۰۰ میکرومولار در غلظت ثابت ۳/۰ مولار دی‌اتانول آمین ۶۷
- شکل ۳-۲۵ طیف جذبی رنگینه بریلیانت کریزل‌بلودر محیط آبی و محلول‌های تیواوره آبی با غلظت‌های متفاوت (a) ۰/۲ مولار تا (b) ۱/۶ مولار تیواوره ۶۷
- شکل ۳-۲۶ طیف تفکیک شده‌ی مونومر و دایمر بریلیانت کریزل‌بلودر محیط آبی تیواوره با غلظت ۰/۲ مولار ۶۸
- شکل ۳-۲۷ طیف تفکیک شده‌ی مونومر و دایمر بریلیانت کریزل‌بلودر محیط آبی تیواوره با غلظت ۰/۴ مولار ۶۹
- شکل ۳-۲۸ طیف تفکیک شده‌ی مونومر و دایمر بریلیانت کریزل‌بلودر محیط آبی تیواوره با غلظت ۱/۰ مولار ۶۹
- شکل ۳-۲۹ طیف تفکیک شده‌ی مونومر و دایمر بریلیانت کریزل‌بلودر محیط آبی تیواوره با غلظت ۱/۶ مولار ۷۰
- شکل ۳-۳۰ نمودار غلظت مونومر و دایمر بر حسب غلظت کل در محیط آبی تیواوره با غلظت‌های (۱) ۰/۲، (۲) ۰/۴، (۳) ۱/۰، (۴) ۱/۶ مولار تیواوره ۷۰
- شکل ۳-۳۱ طیف جذبی بریلیانت کریزل‌بلو با غلظت ۲۰ میکرومولار در محلول‌های بافر با pH مختلف (۱) ۳/۵، (۲) ۹، (۳) ۱۱، (۴) ۱۲، (۵) ۱۳ ۷۱
- شکل ۳-۳۲ طیف جذبی بریلیانت کریزل‌بلو با غلظت ۲۰۰ میکرومولار در محلول‌های بافر با pH مختلف (۱) ۳/۵، (۲) ۹، (۳) ۱۱، (۴) ۱۲، (۵) ۱۳ ۷۲
- شکل ۳-۳۳ ساختار (a) کاتیونی، (b) خنثی رنگینه بریلیانت کریزل‌بلو ۷۲
- شکل ۳-۳۴ طیف جذبی نیل‌بلو با غلظت ۲۰ میکرومولار در محلول‌های بافر با pH مختلف (۱) ۳/۵، (۲) ۹، (۳) ۱۱، (۴) ۱۲، (۵) ۱۳ ۷۳
- شکل ۳-۳۵ طیف جذبی نیل‌بلو با غلظت ۲۰۰ میکرومولار در محلول‌های بافر با pH مختلف (۱) ۳/۵، (۲) ۹، (۳) ۱۱، (۴) ۱۲، (۵) ۱۳ ۷۳
- شکل ۴-۱ طیف جذبی نیل‌بلو و بریلیانت کریزل‌بلو ۲۰۰ میکرومولار در آمینواتیلن‌اتانول آمین خالص ۷۷
- شکل ۴-۲ طیف جذبی نیل‌بلو و بریلیانت کریزل‌بلو ۲۰۰ میکرومولار در دی‌اتانول آمین خالص ۷۷

چکیده

اثر غلظت و افزودنی‌ها بر خواص طیفی و تجمعی تعدادی از رنگینه‌های آگزازین

سحر شکری

در کار حاضر، طیف جذبی دو رنگینه‌ی آگزازین بنام نیل‌بلو (NB) و بریلیانت کریزل‌بلو (BCB) در محلول‌های آبی با افزودنی (۰/۲-۸/۰M) بر حسب غلظت رنگینه در دمای اتاق مطالعه شد. افزودنی‌های مورد استفاده، تیواوره (TU)، آمینواتیل‌تانول‌آمین (AEEA) دی‌تانول‌آمین (DEA) بوده‌اند. طیف‌های جذبی رنگینه‌ها بر حسب pH (تنظیم شده توسط اضافه کردن محلول آبی افزودنی) مطالعه شد. همچنین رفتار طیفی رنگینه‌ها بدون افزودنی در محلول بافر با pH های مختلف بررسی و مقایسه شد. به دلیل خواص چندگانه مواد افزودنی (داشتن گروه‌های عاملی مختلف) ویژگی‌های طیفی متفاوتی در افزودنی خالص و محلول آبی مشاهده شد. ماهیت دپروتونه شدن در محیط قلیایی آبی بر اساس مکانیسم انتقال مستقیم و غیر مستقیم پروتون تفسیر شد. ثابت تفکیک pK_a در محلول آبی DEA در دمای اتاق تعیین گردید. سرانجام رفتار دایمر شدن BCB در محلول آبی تیواوره بر حسب تعادل مونومر-دایمر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ساختار تجمع و ماهیت جفت‌های برهم-کنش کننده در این رنگینه با استفاده از تئوری برانگیختگی بحث شد.

کلید واژه: رنگینه‌های آگزازین، نیل‌بلو، بریلیانت کریزل‌بلو، اثر افزودنی.

Abstract

Effect of concentration and additives on the spectral and aggregative properties of some oxazine dyes

Sahar Shokri

In this work, absorption spectra of two oxazine dyes, Nile blue (NB), and Brilliant Cresyl Blue (BCB), in aqueous additive solutions (0.2-8.0 M) were studied as a function of the dye concentration at room temperature. The added additives were thiourea (TU), aminoethyl ethanolamine (AEEA) and diethanolamine (DEA). The absorption spectra of the dyes as a function of pH (adjusted by addition of additive aqueous solution) were studied. The spectral behavior of the studied dyes without additive in buffer solutions at different pH was also investigated and compared. Due to the multiple properties of the additives (having different functional groups), different absorption characteristics were observed for these dyes in the pure additive and in their aqueous solutions. The nature of deprotonation in the aqueous alkaline media was interpreted in terms of direct and indirect mechanisms of proton transfer process. Dissociation constant, pK_a , for BCB in aqueous DEA solutions was determined at room temperature. Finally, the dimerization behavior of the investigated BCB in aqueous thiourea solutions was analyzed in terms of monomer-dimer equilibria. The aggregate structure and the nature of the interacting pairs in this dye were discussed using the exciton theory.

Keywords: Oxazine dyes; Nile blue; Brilliant Cresyl Blue; Additive effect.

فصل اول :

مقدمه و تئوری

مقدمه

رنگینه‌ها گروهی از مواد هستند که برخی از انتقالات الکترونی آن‌ها در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیس قرار می‌گیرند، بنابراین رنگی به نظر می‌رسند و برای رنگ‌آمیزی مواد مختلف استفاده می‌شوند. رنگینه‌ها دارای کاربردهای گسترده و متنوعی هستند از جمله می‌توان به کاربرد آن‌ها در پزشکی، الکترونیک، و به ویژه صنایع چاپ به عنوان مثال در الکتروفوتوگرافی (فتوکپی و چاپ لیزری)، شیمی، رنگرزی، عکاسی، زیست‌شناسی، در لیزرها، الیاف، مواد خوراکی و به عنوان شناساگر اشاره کرد، اخیراً رنگینه‌ای با خواص الکتریکی ویژه جهت استفاده در سیستم های الکتریکی-نوری یافت شده است [۱ و ۲]. کاربردهای گسترده و متنوع رنگینه‌ها سبب شده است که بررسی خواص فتوفیزیکی و فتوشیمیایی رنگینه‌ها مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گیرد. اثر محیط بر طیف‌های جذبی دهه‌ها است که مورد مطالعه قرار گرفته است. رفتار فتوفیزیکی رنگینه‌ها از جمله شدت، شکل و ماکزیمم طیف‌های جذبی به عوامل مختلفی مانند محیط، برهم‌کنش‌های حلال-رنگینه، رنگینه-رنگینه، ماهیت و قطبیت حلال، دما، فشار، ساختار و غلظت رنگینه، ویسکوزیته^۱ و خاصیت دی‌الکتریک^۲ بستگی دارد. همچنین جابه‌جایی طیف‌های جذبی به خاصیت دهندگی^۳ و گیرندگی پروتون^۴ توسط محیط وابسته است. تغییر pH محیط با تاثیر بر روی جابه‌جایی پروتون می‌تواند باعث جابه‌جایی طیف‌ها شود [۳ و ۴]. رنگینه‌های یونی در یک حلال می‌توانند تجمع^۵ مولکولی داشته باشند این تجمعات بر روی خواص طیفی رنگینه‌ها تاثیرگذار است، عوامل مختلفی از جمله غلظت رنگینه، دما، قدرت یونی، ماهیت محیط و ... بر روی پایداری تجمعات مولکولی موثر است [۵ و ۶]. تجمع مولکولی توسط روش‌های مختلفی از جمله طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مورد بررسی قرار گرفته است [۷]. انواع مختلف تجمعات از جمله دایمر و تریمر توسط تئوری برانگیختگی مورد مطالعه قرار گرفته است [۸]. از این تجمعات در صنایع عکاسی، وسایل فتوولتایی، مبدل پالس‌های متوالی به موازی، سوئیچ‌های نوری و ... استفاده می‌گردد [۹-۱۱]. آنتونوف^۶ و همکارانش بررسی طیفی تعادل دایمریزاسیون نیل بلو، آزیروسین اورنج، نیوترال رد، رودامین ۶G و سافارین را توسط طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش به چاپ رساندند. ثابت تعادل با دو روش محاسبه شد، نتایج توافق بسیار خوبی با یکدیگر داشتند [۱۲]. در سال ۲۰۰۰ توسط گونیم^۷ خواص طیفی نیل رد در حلال‌های آلی و محیط دوگانه حلالی مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات قابل توجه در موقعیت باند نشری به عنوان تابعی از قطبیت حلال مشاهده شده است [۱۳].

¹ Viscosity

² Dielectric

³ Proton donor

⁴ Proton acceptor

⁵ Aggregation

⁶ L. Antonov

⁷ Ghoneim

. در سال ۲۰۰۶ نیازی و همکاران تعادل مونومر-دیمر و ویژگی‌های ترمودینامیکی تعدادی از رنگیته‌های یونی از جمله نیل‌بلو، سافارین، و رودامین ۶G و تایونین را با استفاده از روش‌های کمومتری و اسپکتروسکوپی بررسی کردند، و در نهایت آنتالپی و آنتروپی واکنش نیز محاسبه شد [۱۴]. در همین سال توسط زانینی^۱ و همکاران پیوند بین رنگینه‌ی اگزازین و هومیک اسید در محدوده pH ۱۰-۴ مورد بررسی قرار گرفت [۱۵]. در سال ۲۰۰۷ قنادزاده و همکاران اثر غلظت بر طیف جذبی متیلن بلو و اکسازین ۱ را در محلول‌های آبی و الکلی مورد بررسی قرار دادند و ویژگی‌های نوری این دو رنگینه را به علت شباهت ساختاریشان مقایسه نمودند و مشاهده کردند که اکسازین ۱ در محلول آبی در غلظتی زیر حدود 10^{-4} M در فرم مونومر وجود دارد در حالیکه متیلن بلو در غلظت‌های کم نیز تمایل شدیدی به تشکیل تجمع از خود نشان می‌دهد. همچنین در محلول‌های الکلی هیچ نوع تجمعی مشاهده نشد که به علت حلالیت بالاتر رنگینه‌ها در محیط‌های آلی است. ماهیت برهمکنش در این رنگینه‌ها با بکارگیری تئوری برانگیختگی بیان شد [۱۶]. در سال ۲۰۰۹ آربه‌لونا^۲ و همکاران، اثر سورفکتانت مولکولی^۳ C12TMA را روی خود تجمعی رنگینه‌ی R6G^۴ در غشاء نازکی از رس لاپونیت^۵ با اسپکتروسکوپی جذبی و فلئورسانس مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که در حضور سورفکتانت مربوطه که باعث به وجود آمدن محیط آلی‌دوست برای رنگینه می‌شود، تجمع از نوع J^۶ افزایش یافته و در نتیجه توانایی فلئورسانس سیستم بهبود می‌یابد [۱۷]. در همین سال قنادزاده و همکاران، اثر آنیزوتروپی و قطبش‌پذیری حلال روی رفتار فوتوفیزیکی اگزازین ۱ را بررسی کردند و توانستند ماهیت انتقال طیفی را با بررسی طیف جذبی رنگینه در محیط‌های ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک حدس زده و نتیجه‌گیری کردند که قطبیت حلال اثر چندانی بر روی طیف جذبی ندارد در حالیکه ارتباط خطی مناسبی بین انتقال طیفی و قطبش‌پذیری حلال‌ها مشاهده شد، بنابراین به عنوان رنگینه‌ای مناسب برای سنجش قطبش‌پذیری حلال می‌تواند بکار گرفته شود. همچنین طیف جذبی و نشری رنگینه در حلال‌های نماتیک با دوضرب شکستگی بالا مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ی بالا در این مورد نیز مورد تأیید قرار گرفت [۱۸]. در سال ۲۰۱۰ چاکرابورتی^۷ و همکاران برهم‌کنش‌های مولکولی رنگینه اگزازین بریلیات کریزل بلو، کریزل ویولت و نیل بلو را در محلول آبی با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند و اثر دما بر ساختار هندسی دیمر از لحاظ برهم‌کنش‌های آگریزی و الکتروستاتیکی بررسی نمودند. با افزایش دما از 20°C به 60°C زاویه‌ی بین مولکول‌های مونومر در دیمر به مقدار $1/94$ ، $4/32$ و $1/73$ درجه برای بریلیانت کریزل بلو، کریزل ویولت و نیل بلو به ترتیب افزایش می‌یابد [۱۹].

¹ P. Zanini

² F. Lopez Arbeloa

³ Surfactant dodecyltrimethyl ammonium

⁴ Rhodamine 6G

⁵ Laponite clay

⁶ J- aggregate

⁷ A. Chakraborty

در سال ۲۰۱۱ قنادزاده و همکاران رفتار طیفی دو رنگینه نیل بلو و بریلیانت کریزل بلو را در محلول آبی و آبی اوره بر پایه‌ی غلظت بررسی کردند و ثابت تعادل دیمریزاسیون را محاسبه نموده و کاهش دیمریزاسیون را برای هر دو رنگینه خانواده اگزازین مشاهده کردند [۲۰]. در سال ۲۰۱۱ طیف جذبی و فلورئورسانس رنگینه‌ی لیزری اکسازین ۱ در محیط کریستال‌های مایع توسط قنادزاده و همکاران در دمای اتاق بررسی شد. روش سولواتوکرومیسم برای تعیین ممان دوقطبی‌های پایه و برانگیخته استفاده شد. قطبیت حلال چندان بزرگ نبوده و بررسی‌ها نشان داد که اثر منظمی بر روی رفتار طیفی اکسازین ۱ داشته است [۲۱]. در سال ۲۰۱۲ قنادزاده و همکاران طیف جذبی و فلورئورسانس رنگینه‌ی لیزری نیل‌رد را در حلال‌های نماتیک و مایع‌های ایزوتروپیک به عنوان تابعی از قطبیت حلال بررسی کردند [۲۲]. در همین سال تعادل مونومر-دایمر و ویژگی‌های ترمودینامیکی رنگینه‌های یونی توسط روش‌های اسپکتروفوتومتری و کمومتری^۱ توسط قاسمی و همکاران [۲۳] بررسی شد و ثابت تعادل دیمریزاسیون با توجه به غلظت سورفاکتانت و قدرت یونی و افزایش حلال محاسبه و اثر آنتروپی^۲ و آنتالپی^۳ بر روی تعادل دیمریزاسون بررسی شد. در سال‌های اخیر بررسی خواص فتوفیزیکی و فتو شیمیایی رنگینه‌ها مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است و این خواص با روش‌های مختلف و در محیط‌های مختلف بسیاری مورد مطالعه واقع شده و یافته‌های جدیدی توسط دانشمندان ارائه شده است [۲۴-۲۹].

¹ Chemometric

² Entropy

³ Enthalpy

هدف پروژه

هدف از این پروژه بررسی خواص فتوفیزیکی و فتوشیمیایی دو رنگینه‌ی بریلیانت کریزل بلو و نیل بلو A می‌باشد. این رنگینه‌ها به عنوان رنگینه‌های کاتیونی خانواده اگزازین با ساختار مسطح کاربردهای مختلفی در علوم و تکنولوژی دارند و خواص منحصر به فرد آن‌ها باعث شده تا پیشنهاد شود از این رنگینه‌ها در وسایل نوری مختلف استفاده شود. تا کنون تاثیر افزودنی‌ها بر روی خواص طیفی این رنگینه‌ها کمتر مورد توجه بوده است. در این کار به بررسی اثر افزودنی بر روی خواص این رنگینه‌ها می‌پردازیم. افزودنی‌های به کار برده شده در این کار آمینواتیلن‌اتانول‌آمین، دی‌اتانول‌آمین و تیواوره می‌باشد. برای این منظور طیف‌های جذبی این دو رنگینه در محلول آبی آمینواتیلن‌اتانول‌آمین با دامنه‌ی غلظت $M = 0.2-6.0 \times 10^{-4}$ ، دی‌اتانول‌آمین با دامنه غلظت $M = 0.4-8.0 \times 10^{-4}$ و تیواوره با دامنه غلظت $M = 0.2-1.6 \times 10^{-4}$ و نیز غلظت‌های مختلف رنگینه ثبت شد. نظر به اینکه محلول افزودنی‌ها در آب دارای خاصیت بازی هستند برای این منظور با استفاده از بافرها اثر pH محیط بر روی خواص طیفی این رنگینه‌ها بررسی گردید. با توجه به اینکه افزودنی‌ها دارای چندین گروه عاملی هستند عواملی که می‌تواند بر روی ویژگی‌های طیفی موثر باشد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

تاثیر افزودنی‌ها بر روی میزان تجمع بررسی شد و میزان ثابت تعادل دیمریزاسیون رنگینه‌ی بریلیانت کریزل بلو در محلول آبی تیواوره بدست آمده و رفتار آن بر اساس تعادل مونومر-دیمر تجزیه و تحلیل شده است. ساختار تجمعی و ماهیت جفت‌های برهم‌کنش‌کننده در این رنگینه با استفاده از تئوری برانگیختگی^۱ مورد بحث و بررسی واقع شده است. از برنامه DECOM جهت آنالیز و تفکیک طیف‌های مونومر و دیمر استفاده شد [۳۰].

برای درک بهتر رفتار رنگینه‌ها در محیط‌های مختلف و اثر مواد مختلف بر روی خواص طیفی آن‌ها فرایند انحلال، برهم‌کنش‌ها، نیروهای بین‌مولکولی، ویژگی بافرها و اثرات آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

¹ Exciton theory

۱-۱ انحلال و نیروهای بین مولکولی

یک مایع و یا یک جامد را می‌توان با تعلیق کردن یا با حل کردن در یک مایع، پراکنده ساخت و به صورت محلول^۱ درآورد. مشخصات کیفی یک محلول عبارتند از : همگنی و عدم تمایل ماده حل‌شونده برای ته‌نشین شدن مجدد. بر اساس این معیارها، با تعلیقی از ذرات بسیار ریز (تعلیق کلوئیدی) یک ماده‌ی شیمیایی خالص نیز مانند محلول‌ها رفتار می‌شود. بنابراین بهتر است محلول را به صورت مخلوط همگنی از مواد تعریف کنیم که با تغییر حالت یکی از اجزاء (منجمد کردن یا تبخیر یک جزء) به اجزای خود تفکیک می‌شود، و خواص آن به طور پیوسته، بین کران‌های معینی، به نسبت اجزای تشکیل‌دهنده، در تغییر است. محلول‌ها به مایع‌ها و جامدها محدود نیستند. جزئی که دارای کسر مولی بیشتر است حلال^۲ نامیده می‌شود که ممکن است مخلوطی از چند جزء باشد و به طور متفاوت از دیگر اجزاء که حل‌شونده^۳ نامیده می‌شوند بررسی می‌شوند. محلول ایده‌آل محلولی است که مولکول‌های گونه‌های مختلف چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن مولکول‌های یک جز به جای جز دیگر در محلول بدون تغییر ساختار فضایی محلول و بدون تغییر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در محلول اتفاق می‌افتد. یک حالت حدی این است که کسر مولی حلال به سمت یک میل کند به طوری که غلظت حل‌شونده بسیار کم باشد. چنین محلولی به محلول رقیق ایده‌آل موسوم است. به علت رقت زیاد حل‌شونده، مولکول‌های حل‌شونده در محلول رقیق ایده‌آل اساساً فقط با مولکول‌های حلال برهم‌کنش دارند. به عبارت دیگر هنگامی که جمع کسر مولی حل‌شونده‌ها در مقایسه با واحد خیلی کمتر باشد و ضرایب فعالیت حل‌شونده برابر با یک باشد آن را محلول رقیق ایده‌آل می‌گوییم که در این مورد حلال از قانون راول^۴ و حل‌شونده از قانون هنری^۵ پیروی می‌کند. یک حلال را نباید به عنوان یک ساختار ماکروسکوپی یکنواخت که تنها توسط ثابت‌های فیزیکی مانند دانسیته، ثابت دی‌الکتریک، ضریب شکست و ... مشخص می‌گردد، در نظر گرفت بلکه باید آن را به عنوان یک ساختار ناپیوسته از اجزاء مولکولی منفرد که دارای برهم‌کنش‌های متقابل هستند، تعریف نمود. بر اساس میزان قدرت این برهم‌کنش‌ها، حلال‌ها می‌توانند دارای یک ساختار داخلی قابل توجه باشند (مانند آب). فرایند برهم‌کنش یک حلال با یک ماده‌ی حل‌شونده حلالپوشی^۶ است. یون‌ها (و بسیاری از اجزای دیگر) در محلول‌های آبی به وسیله‌ی آب پوشانیده می‌شوند و گفته می‌شود که آبپوش شده‌اند. در محلول آبی به طور کلی، پروتون را به صورت $[H_3O]_{aq}^+$ در نظر می‌گیرند و سه تا چهار مولکول دیگر آب نیز همراه با پروتون هستند. آبپوشی^۶ با برهم‌کنش زوج‌های تنهای الکترون آب با یک کاتیون یا با پیوند هیدروژنی با آنیون‌ها صورت می‌گیرد. پوسته‌های دوم آبپوش نیز وجود دارند.

¹ Solution

² Solvent

³ Solute

⁴ Raoult's law

⁵ Henry's law

⁶ Hydration