



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان

مطالعه‌ی پدیده حلال رنگی در برخی کمپلکس‌های آهن پورفیرین و باز شیف در حضور دهنده‌های نیتروژنی

استاد راهنما

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

استاد مشاور

دکتر غلامرضا کاردان مقدم

نگارش

عالیه فقهی

بهمن ۱۳۹۰

چکیده:

سه کمپلکس جدید باز شیف آهن از مشتقات اتانول آمین (L^1-L^3) سنتز و ساختار آنها با استفاده از روش‌های طیف سنجی، و تجزیه عنصری شناسایی شد. خواص حلال‌رنگی این کمپلکس‌ها در غیاب و در حضور دهنده‌های نیتروژنی در مقایسه با کمپلکس‌های آهن پورفیرینی بررسی شد. تغییرات طیف‌های الکترونی کمپلکس‌ها در حلال‌های مختلف بر اساس عدد پذیرندگی (AN) و عدد دهنده‌گی (DN) حلال‌ها بررسی و رفتارهای حلال‌رنگی متفاوتی مشاهده شد. کمپلکس‌های باز شیف نسبت به انواع پورفیرینی رفتار مشخص‌تری داشته و در این میان FeL^2 و FeL^3 رفتار حلال‌رنگی واضح‌تری در مقایسه با FeL^1 نشان می‌دهند.

در حضور باز نیتروژنی دی اتیل آمین به عنوان یک دهنده سیگمای قوی هر دو نوع کمپلکس باز شیف و پورفیرین خاصیت حلال‌رنگی خود را از دست می‌دهند. در حضور بازهای پیریدین و ایمیدازول تنها کمپلکس FeL^3 رفتار حلال‌رنگی خود را حفظ می‌کند. این مشاهدات به همراه نتایج هدایت سنجی تشکیل کمپلکس‌های آهن (III) را برای پورفیرین‌ها و کمپلکس‌های FeL^1 و FeL^2 تأیید می‌کند در حالیکه عدد اکسایش برای FeL^3 دو نتیجه شد.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پدیده‌ی کروموتروپیسیم^۱ و انواع آن:

تعداد زیادی از مواد تحت شرایط شیمیایی و فیزیکی مختلفی از قبیل: دما، فشار، نور، حلال و ... تغییر رنگ برگشت‌پذیری را از خود نشان می‌دهند. چنین تغییر رنگ‌های برگشت‌پذیری به طور کلی "کروموتروپیسیم" نامیده می‌شوند [۱]. متداول‌ترین انواع این پدیده‌ها که کاربردهای بسیاری را در زمینه‌های مختلف به خود اختصاص داده‌اند [۱۰-۲]، عبارتند از: دما رنگی^۲، حلال‌رنگی^۳، پیزوکرومیسیم^۴، فوتوکرومیسیم^۵، الکتروکرومیسیم^۶ و یونوکرومیسیم^۷ که به ترتیب در اثر تغییر دما، قطبیت حلال، فشار، نور UV، جریان الکتریکی و یون‌ها بوجود می‌آیند.

همچنین می‌توان از اسیدوکرومیسیم^۸ (هالوکرومیسیم^۹)، گازوکرومیسیم^{۱۰} (وپوکرومیسیم^{۱۱})، متالوکرومیسیم^{۱۲} و تریبوکرومیسیم^{۱۳} به عنوان کرومیسیم‌هایی یاد کرد که هنوز کاربردهای خاصی برای آن‌ها گزارش نشده است و به ترتیب در اثر تغییر pH، گاز، فلز و اصطحکاک مکانیکی بوجود می‌آیند.

¹ Chromotropism
² Thermochromism
³ Solvatochromism
⁴ Piezochromism
⁵ Photochromism
⁶ Electrochromism
⁷ Ionochromism
⁸ Acidochromism
⁹ Halochromism
¹⁰ Gasochromism
¹¹ Vapochromism
¹² Metallochromism
¹³ Tribochromism

۱-۲-حلال رنگی

۱-۲-۱-مقدمه

این پدیده تغییر در رنگ جسم حل شده به دلیل تغییر حلال می‌باشد که به قطبیت حلال بستگی دارد و اغلب با تغییر در شدت و یا مکان طیف‌های الکترونی جذبی یا نشری ترکیب حل شده، همراه می‌باشد. حلال-رنگی یکی از قدیمی‌ترین انواع کروموتروپیسیم‌هاست که برای اولین بار در بیش از صد سال پیش گزارش شد [۱۱] و در سال ۱۹۲۲ توسط هانس^{۱۴} حلال‌رنگی نامیده شد [۱۲]. با این حال کمپلکس‌های معدنی تا مدت‌ها بعد مورد مطالعه قرار نگرفتند [۱۳]. مطالعه بر روی این کمپلکس‌ها توسط بوس^{۱۵} آغاز شد [۱۴] و سپس گسترش یافت. در سال ۱۹۵۰ ریچارد^{۱۶} حلال‌رنگی را به عنوان پدیده‌ای تعریف کرد که به سبب تفاوت پایداری حالت‌های پایه و برانگیخته رخ می‌دهد، که این تفاوت به سبب نیروهای درون مولکولی بوجود می‌آید. اما امروزه مفهوم حلال گسترش یافته است و شامل جامدات، مایسل‌ها و فیلم‌ها نیز می‌شود.

۱-۲-۲-قطبیت حلال و جابجایی‌های حلال‌رنگی

در حلال‌رنگی، جابجایی‌های مشاهده شده در ماکزیمم جذب طیف‌های نشری یا جذبی مولکول‌ها ناشی از تفاوت در انرژی‌های حلال‌پوشی حالت پایه (E_S^0) و حالت برانگیخته (E_S^1) در اثر تغییر ماهیت حلال می‌باشد. که منجر به مشاهده‌ی دو پدیده می‌شود:

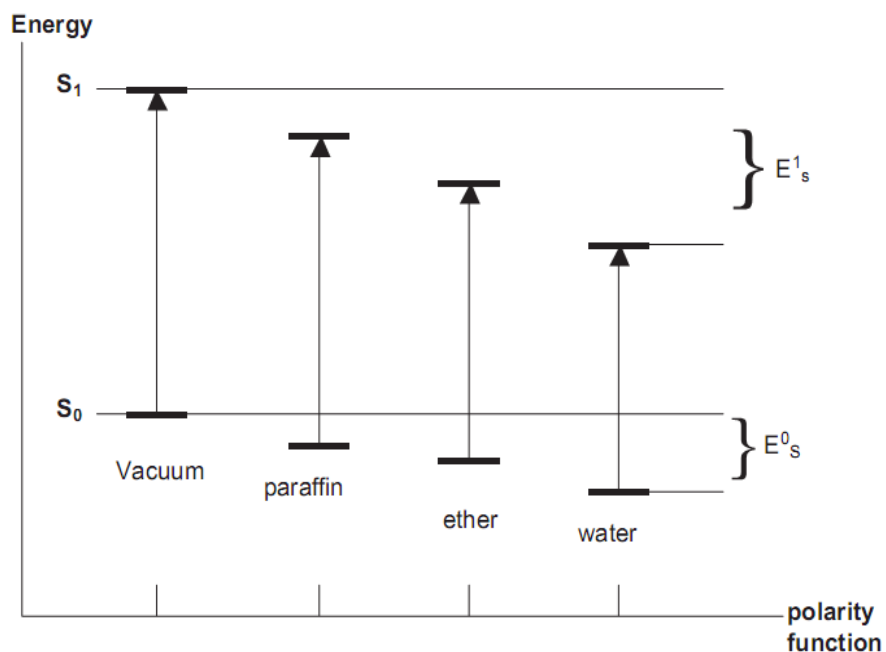
¹⁴ Hantzsch

¹⁵ Bos

¹⁶ Reichardt

الف) زمانی که حالت برانگیخته از حالت پایه قطبی تر است، حالت برانگیخته در حلال‌های قطبی‌تر بیشتر از حالت پایه پایدار می‌شود. یعنی کاهش در انرژی انتقال را داریم و جابجایی باثوکرومیک^{۱۷} در طیف مشاهده می‌شود (حلال‌رنگی مثبت) (شکل ۱-۱).

ب) زمانی که حالت پایه قطبی‌تر از حالت برانگیخته است، حلال‌های قطبی‌تر حالت پایه را بیشتر از حالت برانگیخته پایدار می‌کنند و در نتیجه افزایش در انرژی انتقال الکترونی را خواهیم داشت به عبارت دیگر جابجایی هیپسوکرومیک^{۱۸} در طیف مشاهده خواهد شد (حلال‌رنگی منفی).



شکل ۱-۱ دیاگرام ساده شده‌ی انرژی مربوط به جابجایی‌های حلال‌رنگی (حلال‌رنگی مثبت)

¹⁷ Bathochromic
¹⁸ Hypsochromic

۱-۲-۳- منشأ پدیده‌ی حلال‌رنگی در محلول کمپلکس‌های فلزی

از آنجایی که تغییر رنگ در برخی کمپلکس‌ها، حاصل برهم‌کنش جسم حل‌شده و حلال می‌باشد که کم و بیش متأثر از فرآیندهای دمایی است لذا پدیده‌های حلال‌رنگی و دما رنگی می‌توانند به نوعی به یکدیگر وابسته باشند. دو نوع مکانیسم برای بروز پدیده‌ی حلال‌رنگی در محلول کمپلکس‌های فلزی وجود دارد:

۱- حلال‌رنگی ناشی از تغییرات ساختاری در فضای کوئوردیناسیون داخلی، که در این صورت مرکز فلزی تعیین‌کننده‌ی موقعیت پیک انتقال d-d مرئی است و به هسته دوستی حلال حساس می‌باشد.

فوکودا^{۱۹} و سون^{۲۰} کمپلکس $\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})$ را مورد بررسی قرار داده و گزارش کردند که موقعیت پیک انتقال d-d به عدد دهندگی^{۲۱} حلال حساس می‌باشد [۱۵]. به این ترتیب این کمپلکس می‌تواند به عنوان یک شناساگر رنگ برای تعیین قدرت بازی حلال مورد استفاده قرار گیرد.

۲- حلال‌رنگی ناشی از تأثیر متقابل حلال-جسم حل‌شده در فضای کوئوردیناسیون خارجی که بستگی به عدد پذیرندگی^{۲۲} حلال دارد.

شیف^{۲۳} کمپلکس $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ را مورد بررسی قرار داد و بیان نمود که بواسطه‌ی پیوند هیدروژنی بین پروتون‌های مولکول حلال و نیتروژن گروه آزومتین (یا در لیگاندهای دیگر، اکسیژن گروه کربونیل) موقعیت پیک انتقال d-d به AN حلال حساس می‌باشد [۱۶].

¹⁹ Fukeda

²⁰ Sone

²¹ Donor Number (DN)

²² Acceptor Number (AN)

²³ Schiff

۱-۲-۴- علل وقوع حلال‌رنگی

انرژی یک گونه به چگونگی برهم‌کنش آن با محیط اطرافش وابسته است [۱۷]. برای مثال برای یک کمپلکس فلزی که در فاز محلول قرار دارد، ممکن است سایر یون‌ها، یک و یا چند نوع از مولکول‌های حلال موجود در محلول به عنوان محیط آن کمپلکس در نظر گرفته شوند. مولکول‌های حلال و یون‌ها ممکن است تا حدودی بصورت تصادفی در اطراف کمپلکس قرار گیرند، و یا امکان دارد تحت تأثیر میدان الکتریکی ناشی از مولکول‌های حل‌شده تا اندازه‌ای به خود نظم بگیرند. همچنین ممکن است این نظم بوسیله‌ی برهم‌کنش با قسمت‌های خاصی از کمپلکس بوجود آمده باشد برای مثال، گروه‌هایی با قطبیت زیاد و یا پیوندهای هیدروژنی می‌توانند سبب تولید نظم در محیط اطراف کمپلکس شوند (لیگاند‌هایی مانند آمین‌ها و سیانیدها این خاصیت را دارا هستند). برهم‌کنش‌های حل‌شونده-حلال، با برهم‌کنش‌های حلال-حلالی که به دلیل وجود حل‌شونده‌ها از هم گسیخته شده‌اند، با یکدیگر رقابت می‌کنند [۱۸].

دراگو^{۲۴} مدل حفره‌ی پویا^{۲۵} را پیشنهاد داد که در این مدل مولکول‌های حلال برای تشکیل حفره‌هایی که مولکول‌های حل‌شونده می‌توانند در آن‌ها جای گیرند، دوباره نوآرایی می‌کنند که این سبب می‌شود برهم-کنش‌های غیر معمول حلال-حل‌شونده به حداکثر مقدار خود برسد [۱۹]. انواع گوناگونی از برهم‌کنش‌هایی که بین حلال و حل‌شونده رخ می‌دهد سال‌ها پیش بوسیله بیلیس^{۲۶} و مک‌را^{۲۷} توصیف شد [۲۰] و اخیراً این برهم-کنش‌ها بصورت محاسباتی مورد بررسی قرار گرفته است.

²⁴ Drago
²⁵ Dynamic cavity model
²⁶ Bayliss
²⁷ McRae

با توجه به میزان قطبیت حلال و حل‌شونده، در غیاب برهم‌کنش‌های خاص (مانند پیوندهای هیدروژنی و ...)، سه عامل اصلی برای جابجایی ناشی از حلال (در مقایسه با فاز گازی)، در انرژی برانگیختگی وجود دارد:

۱- نیروهای پراکندگی

که در همه‌ی گونه‌ها وجود دارد، اما برای مولکول‌های بزرگتر و قطبش پذیرتر قابل توجه‌تر است.

۲- نیروهای دوقطبی ناشی از القای دوقطبی

که معمولاً در برخی گونه‌ها که حل‌شونده قطبی است رخ خواهد داد، بدون توجه به اینکه حلال قطبی یا غیرقطبی باشد.

۳- نیروهای دوقطبی-دوقطبی

این نیروها زمانی دارای نقش می‌شوند که هم حلال و هم حل‌شونده هر دو قطبی باشند. حتی ممکن است حلال‌های قطبی سبب القای دوقطبی لحظه‌ای در حل‌شونده‌ی غیرقطبی شوند، که البته سهم این اثر معمولاً نادیده گرفته می‌شود.

در طول تحریک الکترونی، که زمان آن چیزی در حدود 10^{-14} ثانیه محاسبه شده است، مولکول‌های حلال نوآرایی دوباره ندارند (اصل فرانک-کاندن^{۲۸}). بنابراین محیط حلال در حالت پایه و برانگیخته یکی خواهد بود. بطور طبیعی حالت برانگیخته از حالت پایه قطبش پذیرتر است، و بنابراین نیروهای پراکندگی در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه افزایش می‌یابند. در غیاب سایر برهم‌کنش‌ها این عامل منجر به جابجایی قرمز^{۲۹} انتقالات می‌شود، که بوسیله‌ی بیلِس و مِکِرا به عنوان قطبش پذیری قرمز یا بطور کلی جابجایی قرمز نامیده شده است [۲۰].

²⁸ Franck – Condon principle

²⁹ Red shift

همان گونه که جابجایی قرمز به قطبش پذیری حلال و قدرت نوسانگر انتقال وابسته است، به برخی از انتقالات با انرژی‌های بالاتر نیز وابسته می‌باشد. برای حل‌شونده‌های غیرقطبی این عامل دلیل اصلی حلال‌رنگی خواهد بود. که البته تعداد معدودی از ترکیبات کوئوردینانسی مناسب این شرایط هستند. در حالت کلی، بیشتر کمپلکس‌ها یا باردار و یا قطبی هستند، که در نتیجه برهم‌کنش‌های شدیدی با حلال خواهند داشت. اندازه‌ی این برهم‌کنش‌های اضافی معمولاً بزرگ می‌باشد و اثرات آن‌ها به جابجایی قرمز کلی افزوده خواهد شد.

برای حل‌شونده‌های قطبی در حلال‌های غیرقطبی، نیروهای دوقطبی-دوقطبی القا شده یک اثر را در پی خواهند داشت: جایی که این نیروها بزرگ باشند، سبب پایداری حالت پایه می‌شوند. اگر ممان دوقطبی حل‌شونده در حین انتقال کاهش یابد، بزرگی نیروهای دوقطبی-دوقطبی القا شده در حالت برانگیخته نسبت به مقدارش در حالت پایه کوچک‌تر خواهد شد. این پدیده منجر به جابجایی آبی می‌شود که این جابجایی با افزایش ضریب شکست حلال افزایش می‌یابد و ممکن است سبب حذف جابجایی قرمز کلی شود (یعنی در کل جابجایی آبی در پیک خواهیم داشت).

اگر ممان دوقطبی حل‌شونده در حالت برانگیخته افزایش یابد، اختلاف در پراکندگی‌های دوقطبی-دوقطبی القا شده سبب جابجایی قرمز با افزایش ضریب انکساری حلال می‌شود.

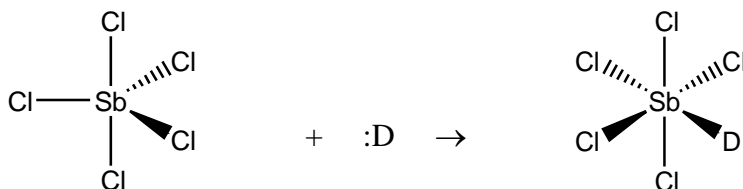
برای یک حل‌شونده‌ی قطبی در حلال‌های قطبی، برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی، حالت پایه‌ی حل‌شونده را پایدار خواهد کرد. در این مورد مولکول‌های حلال در اطراف دوقطبی حالت پایه جهت‌گیری خواهند کرد و اگر ممان دوقطبی بوسیله‌ی انتقال افزایش یافته باشد، حالت برانگیخته بوسیله‌ی حلال‌های قطبی بیشتر پایدار خواهد شد و در نتیجه جابجایی قرمز حاصله به جابجایی قرمز کلی اضافه خواهد شد (در مقایسه با حالت گازی).

اما اگر همان گونه که رایج تر است در حین انتقال، ممان دوقطبی در حالت برانگیخته کاهش یابد، منجر به جابجایی آبی می شود که این جابجایی با افزایش قطبیت حلال افزایش می یابد به گونه ای که نسبت به فاز گازی یک جابجایی آبی کلی در انتقالات خواهیم داشت. در برخی از کمپلکس ها در حین برانگیختگی جهت گیری ممان دوقطبی تغییر می کند که این پدیده منجر به افزایش حلال رنگی منفی می شود [۲۱ و ۲۲].

ممکن است برهم کنش های حلال-حل شونده قوی تر و موثرتر از نیروهای دوقطبی ساده باشند، که در این حالت امکان وجود آرایشی از مولکول های حلال در اطراف قسمت های خاصی از مولکول حل شونده وجود دارد که به سبب دوقطبی های موضعی و یا وجود پیوندهای هیدروژنی (بویژه در کمپلکس های سیانید و آمین) بوجود آمده است.

۱-۳- عدد دهنده‌گی و عدد پذیرنده‌گی حلال‌ها

عدد دهنده‌گی، قدرت دهنده‌گی یا بازیسته لوئیس یک مولکول حلال می‌باشد که با اندازه‌گیری مقدار گرمای آزاد شده از افزایش این حلال به محلول $SbCl_5$ در ۱ و ۲-دی‌کلرواتان (DCE) بدست می‌آید. ترکیب $SbCl_5$ یک مولکول با ساختار دو هرمی مثلثی (TBP) می‌باشد. از آنجایی که امکان ایجاد یک پیوند کوئوردینه بین این مولکول و حلال DCE بطور قابل قبولی وجود ندارد، پس انتظار داریم $SbCl_5$ در DCE همان ساختار اولیه خود را داشته باشد. وقتی یک حلال قطبی (D) به چنین محلولی اضافه می‌شود، حلال از طریق جفت الکترون خود به اتم آنتیموان کوئوردینه می‌شود و تشکیل یک کمپلکس شش کوئوردینه شامل حلال را می‌دهد. که این تغییر ساختار در (شما ۱-۱) ارائه شده است.



شما ۱-۱ تغییر ساختار $SbCl_5$ در یک حلال با قدرت دهنده‌گی ($:D =$ حلال)

گرمای آزاد شده از این واکنش ($-\Delta H$) در واحد $Kcal.mol^{-1}$ اندازه‌گیری می‌شود و عدد دهنده‌گی گاتمن نامیده می‌شود ($۱Kcal = ۴/۱۸KJ$). این عدد قدرت دهنده‌گی (DN) حلال می‌باشد و توانایی حلال را در تشکیل یک پیوند کوئوردینه شده از نوع سیگما با گونه‌ی باردار مثبت نشان می‌دهد (جدول ۱-۱).

جدول ۱-۱ اعداد پذیرندگی AN، دهندگی DN، ثابت دی الکتریک D و ممان دوقطبی μ در حلال‌های مختلف (۲۵ درجه سانتی گراد)

Solvent	AN	DN	D	μ
Acetic acid	59.2	20	6.2	1.75
Acetic anhydride	-	10.5	20.7	2.82
Acetone	12.5	17.0	20.7	2.86
Acetonitrile	18.9	14.1	36.0	3.44
Acetyl chloride	-	0.7	15.8	2.71
Benzene	8.2	0.1	2.3	0.00
Benzonitrile	15.5	11.9	25.2	4.05
Benzoyl chloride	-	2.3	23.0	3.26
Benzyl cyanide	-	15.1	18.4	3.50
n-Butyl alcohol	36.8	-	17.5	1.75
tert-Butyl alcohol	27.1	-	12.5	1.66
Carbon tetrachloride	8.6	0.0	2.2	0.00
Chloroform	25.1	-	4.7	1.15
1,2-Dichloroethane (DCE)	16.7	0.0	10.1	1.75
Dichloroethylene Carbonate	-	3.2	31.6	3.47
Dichloromethane	20.4	-	8.9	1.57
N,N-Diethylacetamide	-	32.2	-	3.75
Diethylamine	9.4	-	3.6	1.11
Diethylene glycol dimethyl ether (Diglyme)	9.9	-	-	-
Diethyl ether	3.9	19.2	4.2	1.25
N,N-Diethylformamide (DEF)	-	30.9	-	-
N,N-Dimethylacetamide (DMA)	13.6	27.8	37.8	3.81
N,N-Dimethylformamide (DMF)	16.0	26.6	36.7	3.86
Dimethylsulfoxide (DMSO)	19.3	29.8	46.7	3.90
N,N-Dimethylthioformamide	18.8	-	47.5	4.37
Dioxane	10.8	-	2.2	0.45
Ethanol	37.9	-	24.3	1.70

2-Aminoethanol	33.7	-	37.7	2.27
Ethyl acetate	9.3	17.1	6.0	1.88
Ethylene carbonate	-	16.4	89.6	4.87
Ethylenediamine (en)	20.9	55.0	14.2	1.90
Ethylene glycol dimethyl ether (Glyme)	10.2	-	7.0	-
Formamide	39.8	24	109.5	3.37
Formic acid	83.6	-	58.5	1.52
Hexamethylphosphotriamide (HMPA)	10.6	38.8	29.6	4.48
n-Hexane	0.0	0.0	1.9	0.00
Methanesulfonic acid	126.3	-	-	-
Methanol	41.5	19.1	32.6	1.70
Methyl acetate	10.7	16.5	6.7	1.69
N-Methylformamide (NMF)	32.1	-	182.4	3.86
N-Methyl-2-pyrrolidone	13.3	27.3	33.0	4.10
N-Methyl-2-thiopyrrolidone	17.7	-	47.5	-
Morpholine	17.5	-	7.3	1.58
Nitrobenzene	14.8	4.4	34.7	4.03
Nitromethane (NM)	20.5	2.7	36.7	3.57
n-propyl alcohol	37.3	19.6	20.1	1.67
Propionitrile	-	16.1	27.7	4.03
Pyridine (py)	14.2	33.1	12.3	2.37
Tetrachloroethylene carbonate	-	0.8	9.2	-
Tetrahydrofuran (THF)	8.0	20.0	7.4	1.75
Tetramethylurea (TMU)	-	29.6	23.5	-
Tributyl phosphate	9.9	23.7	6.8	3.07
Triethylamine	1.4	61.0	2.4	0.79
Trifluoroacetic acid	105.3	-	8.3	2.28
Trifluoroethanol	53.3	-	26.7	2.03
Trimethylphosphate	16.3	23.0	20.6	3.02
Water	54.8	16.4	78.5	1.84

اگر تعدادی از این حلال‌های قطبی را در لوله‌های آزمایش به ترتیب افزایش مقادیر DN بریزیم و مقدار کمی از کمپلکس $[Ni(diam)(dike)]X$, ($X=BPh_4^-$, ClO_4^-) را به هر لوله اضافه کنیم، طیفی از رنگ‌ها را از قرمز به آبی یا سبز مشاهده می‌کنیم. جالب‌تر این است که اگر همه‌ی لوله‌های آزمایش را در یک حمام بزرگ آب گرم قرار دهیم، رنگ آبی و قرمز ابتدا و انتها بدون تغییر باقی می‌ماند اما رنگ‌های میانی هرچه بیشتر به قرمز متمایل می‌شوند. با کاهش دما تغییرات معکوس مشاهده می‌شود.

این مشاهدات عمدتاً توسط فوکودا و سون گزارش شده اما سوکاپ^{۳۰} همین آزمایش را با بکارگیری کمپلکس $[Ni(tmen)(acac)]B(C_6H_5)_4$ در ۱۱ حلال مختلف انجام داد. او بیان کرد که این کیلیت می‌تواند به عنوان معرف مناسبی برای تعیین DN حلال بکار برود. اگر DN زیر ۶ باشد، محلول قرمز است در حالیکه اگر بالای ۲۵ باشد محلول آبی متمایل به سبز می‌باشد و تغییرات رنگی ترموکرومیک بین این دو حد اتفاق می‌افتد.

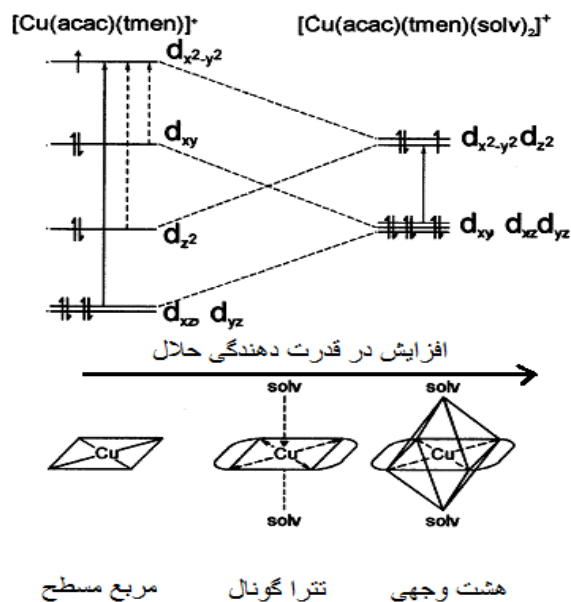
عدد پذیرندگی، مقیاسی برای مقدار جابجایی شیمیایی $^{31}P-NMR$ ، Et_3PO در یک حلال معین می‌باشد. و قدرت حلال در احاطه کردن یک گونه‌ی منفی، یک آنیون یا پایانه‌ی منفی یک مولکول حل‌شده‌ی قطبی می‌باشد. اتم فسفر در ترکیب Et_3PO بطور موثری بوسیله‌ی سه گروه حجیم اتیل از اثرات خارجی محافظت می‌شود و بدین ترتیب فسفر از طریق اتم اکسیژن تحت تأثیر محیط خارجی قرار می‌گیرد پس طبیعی است که فرض کنیم جابجایی شیمیایی اتم فسفر، انعکاس دهنده‌ی توزیع الکترونی اطرافش می‌باشد و با قدرت سولواته کردن حلال تغییر می‌کند. از آنجایی که مولکول‌های حلال به عنوان پذیرنده‌هایی برای جفت الکترون اکسیژن می‌باشند، این خاصیت عدد پذیرندگی (AN) نامیده می‌شود [۲۳ و ۲۴].

³⁰ Soukup

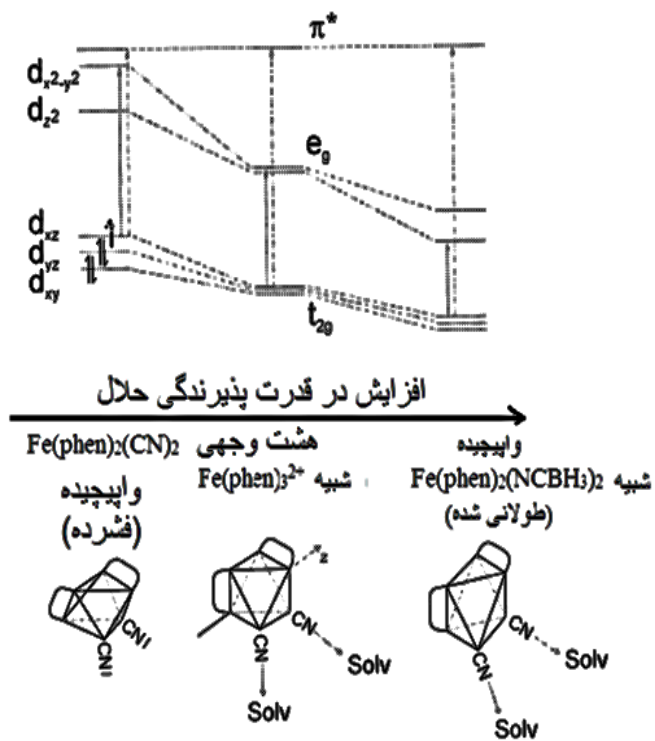
۴-۱- بررسی علل مختلف وقوع پدیده‌ی حلال‌رنگی با استفاده از مثال‌های ویژه

اثر حلال‌های دهنده را بر ساختار الکترونی کمپلکس فلزی از طریق نظریه‌ی اوربیتال مولکولی متوجه می‌شویم (شکل ۱-۲). برای مثال کمپلکس کاتیونی $[Cu(tmen)(acac)]^+$ ، بر اساس قدرت حلال‌پوشی گونه‌ی کمپلکس مربع مسطح موجود به ساختار تتراگونال و یا به یک آرایش تقریباً هشت وجهی تبدیل می‌شود. زمانی که حلال به فلز مرکزی کمپلکس کوئوردینه می‌شود، در حقیقت محور Z نیز درگیر شده و سطح انرژی آن بالاتر می‌رود از طرفی سطح انرژی اوربیتال‌های شامل X و Y کمی پایین‌تر می‌آید بطوری که در نهایت یک ساختار اکتاهدرال واپیچیده خواهیم داشت (شکل ۱-۲) و به همین علت در اثر افزایش بازیسیته لیگاند Z ، اختلاف انرژی بین دو تراز کمتر می‌شود (جابجایی آبی).

رفتار حلال‌رنگی دو ترکیب سه ظرفیتی $Fe(phen)(CN)_2$ و $Fe(phen)(CN)_2^+$ عکس یکدیگر می‌باشد. در این مورد، در پذیرنده‌های ضعیف مانند نیترومتان ($AN=20$) رنگ قرمز، در پذیرنده‌های متوسط نظیر آب ($AN=55$) بنفش مایل به قرمز و در اسیدهای معدنی تغلیظ شده ($AN > 100$) آبی تا سبز رنگ است. این پدیده‌ی دور از انتظار را می‌توان درک کرد اگر به خاطر بیاوریم رنگ آهن (III) با اسپین جفت شده به انتقال بار نسبت داده نمی‌شود و بیشتر به انتقالات $t^4 \rightarrow t^5$ ارتباط دارد. یون‌های سیانید در هر دو کمپلکس در موقعیت سپس نسبت به هم واقع می‌شوند و ترتیب ترازهای d برای $Fe(phen)_2(CN)_2$ دو ظرفیتی همانند کمپلکس سه ظرفیتی به صورت: $d_{x^2-y^2} > d_{yz} > d_{xy}$ می‌باشد. و حلال‌پوشی، منجر به کم شدن اثرات میدان لیگاند سیانید که در ابتدای سری اسپکتروشیمیایی قرار دارد، می‌شود.

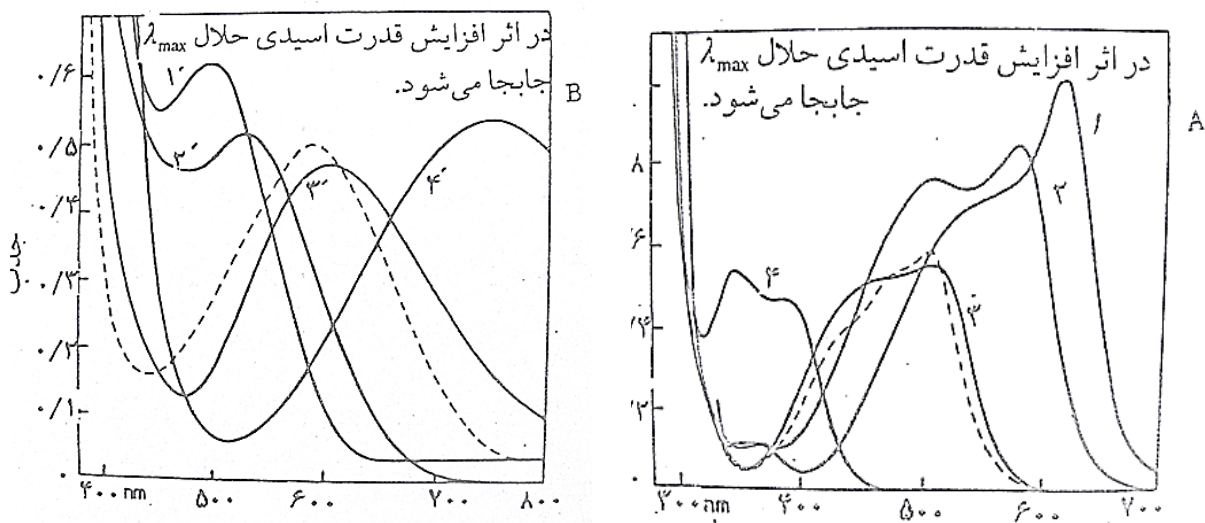


شکل ۱-۲ ترازهای نسبی انرژی اوربیتالی برای Cu^{2+} در محیط مربع مسطح، تتراگونال و هشت وجهی



شکل ۱-۳ الگوی شکافتگی اوربیتال های d و اثرات حلال بر طیف های $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ و $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2^+$

در (شکل ۳-۱) روند تغییرات طیفی معکوس مشاهده می‌شود، میزان اختلاف در انرژی مربوط به انتقالات را در نظر بگیرید. شکاف رومییک موجود در یک کمپلکس Oh واپیچیده بر اثر قرار گرفتن حلال در کنار لیگاندی مانند سیانید تغییر می‌کند، بر اثر این تغییر از بازیسته‌ی سیگمای لیگاند مربوطه کاسته می‌شود که پیامد آن طولیل شدن پیوند Fe-C است. علاوه بر آنکه سیانید یک π اسید است و حلال‌پوشی برای آن در محیط اسیدی رخ می‌دهد، پذیرنده‌های دیگر نیز همان طوری که در (شکل ۳-۱) آمده، واپیچشی را به همراه دارند. به عنوان یک رفتار میانگین، زمانی که فقط فنانترویلین به عنوان لیگاند در کمپلکس باشد ساختار منشوری برای آن انتظار داریم. با توجه به مشابهت‌های ساختاری، تغییرات طیفی کمپلکس‌های $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ و $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ از الگوی یکسانی تقلید می‌کنند. این مشاهده برای آهن با اعداد اکسایش دو و سه در حلال‌هایی با اعداد پذیرنده‌ی ۷۰ و ۱۰۰ در (شکل ۴-۱) ارائه شده است (جذب‌های مولی، حدود نصف کمپلکس‌های تریس فنانترویلین می‌باشد). در هر حال پایداری فوق‌العاده $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ در مقابل تعویض لیگاند نکته‌ی قابل توجهی است.



شکل ۴-۱ طیف‌های $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ (A) ، $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2^+$ (B) ، وابسته به حلال

بطور کلی می توان گفت که $[Cu(tmen)(acac)]^+$ با تبعیت از DN "حلال رنگی مثبت" نشان می دهد،

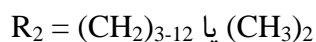
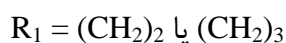
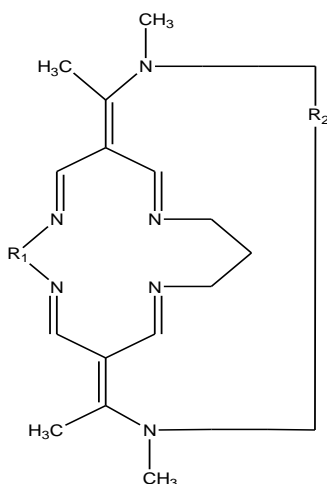
در صورتی که $Fe(phen)_2(CN)_2$ "حلال رنگی منفی" با تبعیت از AN نشان می دهد [۲۵].

در مواردی دما رنگی و حلال رنگی با تشکیل رادیکال های لیگاند در محلول همراه است، این نوع جدید

از رفتار در سال ۱۹۸۶ توسط چاوان^{۳۱} در مورد کمپلکس های $Co(III)$ و $Ni(III)$ کشف شد. این کمپلکس ها از

طریق اکسایش الکترولیتی کمپلکس های $Co(II)$ و $Ni(II)$ مربوطه در محلول های آلی حاصل می شود. برای مثال

کمپلکس هایی از نیکل که در (شکل ۱-۵) آورده شده است، در استونیتریل سبز رنگ می باشد.



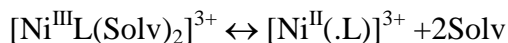
شکل ۱-۵

در اثر سرد کردن تا $-30^\circ C$ درجه سانتی گراد پیک جذبی در 560 nm ناپدید می شود. از دست رفتن یک

پیک پهن در IR نزدیک و مطالعات ESR حاکی از آن است که تعادل بین کمپلکس $Ni(II)$, $Ni(III)$ (رادیکال

لیگاند) به سمت تشکیل رادیکال جابجا می شود.

³¹ Chavan



معادله‌ی ۱-۱

تعادل‌های مشابه دیگر در کمپلکس‌هایی نظیر $\text{Co}(\text{III})\text{L}$ مشاهده می‌شود و ارتباط کمپلکس‌های $\text{Co}(\text{II})(\text{L}^+)$ و $\text{Co}(\text{III})\text{L}$ با ماهیت حلال به اثبات رسیده است. این پدیده در ارتباط با واکنش‌های اکسایش و کاهش با کاتالیز فلزی در سیستم‌های حیاتی، جالب توجه است.

۱-۵-کاربردهای حلال‌رنگی

برای ده‌ها سال حلال‌رنگی پدیده‌ای فاقد اهمیت اجرایی در کاربردهای اقتصادی بود، و تنها برای درک ماهیت حلال‌ها و یا برای فهم رفتار برانگیزشی حل‌شونده‌های رنگ‌زا مانند رنگینه‌های تجاری آزو^{۳۲} بطور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گرفت [۲۶]. اما در بیست سال اخیر یک رشد سریع در استفاده از این پدیده در ردیاب‌های نوری و سنسورها و اندازه‌گیری غلظت‌های خیلی کم از مولکول‌های قطبی در محیط‌های غیر قطبی مثل اندازه‌گیری متانول در نفت، بوجود آمده که سبب توجه مجدد به این پدیده شده است در ادامه به برخی از کاربردهای این پدیده در صنعت و تجارت می‌پردازیم.

۱-۵-۱-ساخت الکترودهای حسگر آنیونی

در قلمرو تحقیقاتی حسگرهای شیمیایی، مطالعات زیادی در زمینه‌ی الکترودهای انتخابی آنیونی انجام شده است. حسگرهای شیمیایی، بطور برگشت‌پذیر توانایی اندازه‌گیری یک نمونه را دارند. معمولاً یک مرحله شناخت ماده مورد تجزیه^{۳۳} وجود دارد که از طریق دریافت علامت مشخص می‌شود که اغلب از نوع الکتريکی است (شکل ۱-۶).

³² Azo

³³ Analyte