

(۱) مقدمه

در سال ۱۸۹۰ استوالد^۱ بیان داشت:

” تقریباً تمامی مراحل شیمیایی که در طبیعت اتفاق می‌افتد، چه در ارگانسیم‌های حیوانی چه گیاهی یا حتی در موجودات غیر زنده سطح زمین بین مواد در محلول‌ها اتفاق می‌افتد.“

(۱-۱) حلال‌ها و اثرات آن‌ها

به سادگی می‌توان محلول‌ها را به عنوان اجزا مایع همگن، تشکیل یافته از چند ماده با نسبت‌های متفاوت در نظر گرفت که یکی از مواد تشکیل دهنده آن‌ها حلال است (که می‌تواند مخلوط یا خالص باشد) این جزء رفتار متفاوتی نسبت به دیگر اجزا که حل‌شونده نامیده می‌شوند، ایفا می‌کند. عموماً حل‌شونده یا حل‌شونده‌ها جزء یا اجزا کمتر و حلال جزء بیشتر در محلول می‌باشد.

^۱ W. Ostwald

در سال ۱۸۶۲، برتلوت^۱ و سنت-ژیلز^۲، پس از مطالعه دقیق استری شدن اسید استیک با اتانول، برای اولین بار به تأثیر حلال در سرعت واکنش‌های شیمیایی پی بردند [۱]. در سال ۱۸۹۰، منشوتکین^۳ اعلام کرد که یک واکنش نمی‌تواند از محیطی که در آن اتفاق افتاده جدا شود [۲]. او تأکید داشت تأثیر حلال‌ها عموماً به دلیل ساختار شیمیایی آن‌ها می‌باشد تا خواص فیزیکی آن‌ها و ارتباطی برای سرعت واکنش‌ها و ساختار حلال ارائه داد.

از دیدگاه ماکروسکوپی، ویژگی حلال با ثابت‌های فیزیکی ماکروسکوپی مانند دمای جوش، فشار بخار، چگالی، ضریب شکست، ظرفیت گرمایی، کشش سطحی و غیره مشخص می‌شود. حلال محیط ایده‌آلی برای انتقال حرارت در واکنش‌های گرمازا و گرماگیر نیز می‌باشد.

از دیدگاه مولکولی-میکروسکوپی حلال جزئی گسسته می‌باشد که از مولکول‌های حلال واکنش دهنده تشکیل یافته و بر اساس خواص مولکولی مانند ممان دوقطبی، قطبش پذیری الکترونیکی، توانایی دهنده‌گی و گیرنده‌گی پیوند هیدروژنی (HBD/HBA)، توانایی دهنده‌گی یا پذیرنده‌گی جفت الکترون (EPD/EPA) و غیره شناسایی می‌گردد [۳-۷].

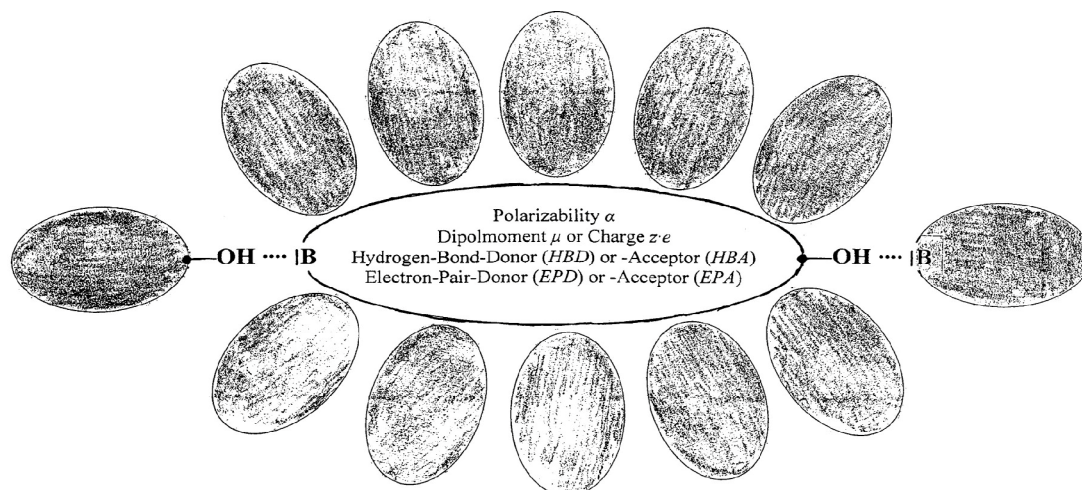
در حلالیت حل‌شونده‌ها، حلال شبکه بلورین حل‌شونده‌های جامد را می‌شکند و حل‌شونده‌های جامد یا گازی را حل می‌کند و تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر سرعت واکنش و موقعیت تعادل شیمیایی و همچنین موقعیت و شدت طیف‌های جذبی حل‌شونده‌های شامل کروموفر دارند [۸، ۹].

تمامی تأثیرات حلال که ناشی از برهمکنش‌های بین مولکولی غیر ویژه و ویژه حلال و حل‌شونده می‌باشد به طور شماتیکی در شکل (۱-۱) نشان داده شده‌است [۱۰].

¹ Berthelot

² Saint-Giles

³ Menshutkin



شکل ۱-۱: نمایش دوبعدی برهمکنش‌های بین مولکولی ویژه و غیر ویژه بین یک گونه حل‌شونده و ۱۲ مولکول

حلال در اولین لایه حلال پوشی

گونه‌های حل‌شونده خنثی یا یونی می‌توانند دارای قطبش‌پذیری الکتریکی α ، ممان دو قطبی دائمی μ یا یک بار ze که مسبب نیروهای برهمکنشی غیر ویژه هستند، باشند. آن‌ها همچنین می‌توانند به عنوان دهنده‌های پیوند هیدروژنی (HBD) و یا پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی (HBA) و همچنین گیرنده‌های جفت الکترون (اسید لوئیس: EPA) و دهنده‌های جفت الکترون (باز لوئیس: EPD) نیز عمل کنند. در حلال‌هایی با ساختار منظم مانند آب برهمکنش‌های آب‌گریزی یا در کل حلال‌گریزی نیز امکان پذیر است.

لذا جنبه‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی حلال با یکدیگر (نه جداگانه) برای تعیین برهمکنش‌های حلال-حل‌شونده باید در نظر گرفته شوند. این جوانب شامل (۱) خواص فیزیکی ماکروسکوپی، مانند ضریب شکست، چگالی، نفوذپذیری الکتریکی نسبی، خواص ترمودینامیکی و غیره (۲) نیروهای بین مولکولی میکروسکوپی شامل یون دو قطبی، دو قطبی-دو قطبی، دو قطبی القا شده، پیوند هیدروژنی، برهمکنش‌های جفت الکترون دهنده/پذیرنده (EPD/EPA) و برهمکنش‌های حلال دوستی (۳) حلالیت در

سیستم‌های چند جزئی شامل حلالیت انتخابی و حلالیت میسلی و ۴) حلالیت شیمیایی مربوط به مراحل یونیزاسیون و تفکیک می‌باشد. موارد ۱ تا ۴ در کل به عنوان تأثیرات حلال معرفی می‌گردند و قطبیت^۱ حلال نامیده می‌شوند. توصیف کیفی قطبیت آسان می‌باشد اما تعیین دقیق آن و اندازه‌گیری کمی آن کاری دشوار می‌باشد.

ریچارد^۲ قطبیت حلال را به عنوان توانایی کلی حلالیت واکنش دهنده‌ها یا کمپلکس‌های فعال مانند مولکول‌ها در حالت پایه و حالت برانگیخته توصیف کرده که وابسته به تمامی برهمکنش‌های ممکن، ویژه و غیر ویژه، بین نیروهای بین مولکولی مولکول‌های حلال و حل‌شونده، شامل برهمکنش‌های دافعه‌ای بین یون‌ها، برهمکنش‌های جهت‌دار بین دو قطبی‌ها و برهمکنش‌های القایی، پراکنشی، پیوند هیدروژنی و نیروهای انتقال بار مانند برهمکنش‌های حلال‌گریزی می‌باشند. تنها واکنش‌هایی که سبب تغییرات شیمیایی مشخصی از طریق پروتونه شدن، اکسید شدن، احیا شدن، تشکیل کمپلکس و دیگر فرآیندهای شیمیایی می‌باشد را مستثنی ساخت [۸]. این تعریف مشخص می‌سازد قطبیت حلال تنها با یک ثابت فیزیکی تعیین نمی‌شود. علاوه بر این ریچارد بطور تجربی نشان داد که ثابت‌های ماکروسکوپیکی دی‌الکتریک به تنهایی معیارهای مناسبی برای برهمکنش‌های میکروسکوپی - مولکولی نمی‌باشند. از نقطه نظری بسیار کلی، فرآیندهای شیمیایی (مانند پروتون زدایی توسط حلال) ممکن است توانایی حلالیت (یا قدرت حلالیت) حلال‌ها را بهبود نیز بخشند. بنابراین ما می‌توانیم تعریف ریچارد از قطبیت حلال را گسترش دهیم و از چنین پدیده‌هایی صرف‌نظر نکنیم.

با جمع بندی موارد ذکر شده، قطبیت حلال را می‌توان به عنوان توانایی کلی حلالیت (یا قدرت حلالیت) برای (۱) مواد اولیه و محصولات که تعادلات شیمیایی را متأثر می‌سازند (۲) واکنش دهنده‌ها و کمپلکس‌های

¹ Polarity

² Reichardt

فعال (حالت‌های گذار) که سرعت واکنش‌ها را مشخص می‌کنند و ۳) یون‌ها و مولکول‌ها در حالت پایه و اولین حالت برانگیخته که سبب جذب نور در نواحی مختلف طول موجی می‌باشند، تعریف کرد.

این توانایی کلی حلالیت بستگی به فعالیت تمامی برهمکنش‌های ویژه و غیر ویژه بین مولکولی حلال/ حل‌شونده دارد و چنین برهمکنش‌هایی سبب تغییرات شیمیایی مشخصی در یون‌ها یا مولکول‌های حل‌شونده می‌شود [۱۱-۱۳].

۲-۱) مولفه‌های تجربی قطبیت حلال

یکی از مهم‌ترین جوانب برای موفقیت در هر واکنش برنامه ریزی شده‌ای انتخاب حلال مناسب می‌باشد. حلال بر فعالیت شیمیایی و سرعت واکنش تأثیر می‌گذارد. به دلیل اهمیت تأثیر حلال تلاش‌هایی جهت تعیین قطبیت حلال با مولفه‌های^۱ تجربی، بر پایه فرآیندهای مختلف حساس به حلال انجام گرفته است. هدف از چنین تلاش‌هایی بدست آوردن مولفه‌هایی بهتر برای قطبیت حلال با انتخاب سیستم‌های استاندارد و مشاهده تغییرات مولفه‌ها با تعویض حلال می‌باشد. حلال‌ها به طرق مختلف بر اساس قطبیت، قدرت اسیدی، خواص الکترون دهنده‌گی یا الکترون پذیرندگی و غیره قابل طبقه‌بندی هستند. برخی از مقیاس‌های حلال‌ها برای توصیف برهمکنش‌های بین مولکولی مجزا در محیط‌های مایع و برخی دیگر به عنوان مقیاس کلی قطبیت و نه خصوصیت ویژه‌ای به کار برده می‌شوند.

در طول دهه‌های اخیر، مشخص گردیده که استفاده از تنها یک مولفه‌ی تجربی برای توصیف تمامی برهمکنش‌های الکترواستاتیکی حلال- حل‌شونده مناسب نمی‌باشد و یک مولفه به تنهایی نمی‌تواند به عنوان راهنمایی مطمئن برای پیش‌بینی تمامی تأثیرات حلال بر واکنش شیمیایی مورد نظر عمل کند. در نتیجه

¹ Parameters

مولفه‌های مختلفی بر پایه فرآیندهای مختلف وابسته به حلال برای تعیین برهمکنش‌های حلال-حل شونده پیشنهاد گشتند، که مولفه‌های تجربی نامیده می‌شوند.

از نظر تاریخی، پیشگامان مقیاس‌های تجربی گرانوالد و وینستین^۱ بودند که در سال ۱۹۴۸ مقدار Y را توسط مطالعات ثابت سرعت محاسبه کردند [۱۴]. از دیگر افرادی که در توسعه مولفه‌های حلال نقش ویژه‌ای ایفا کردند می‌توان به کوزوار^۲، کاتریتزکی^۳ و همکارانش [۱۶، ۱۵]، کوپل و پالم^۴، گاتمن و ویچرا^۵، دایمورث و ریچارد^۶، کاملت و تافت^۷، ابراهام^۸ و بسیاری دیگر اشاره کرد [۲۳-۱۷]. جدول (۱-۱) بعضی از پرکاربردترین مولفه‌های تجربی به همراه توضیح مختصری در مورد آن‌ها را نشان می‌دهد.

انتخاب یک مدل و بررسی یکی از مولفه‌های موجود در مدل با تغییر حلال اساس توسعه اکثر این مدل‌ها می‌باشد. فرآیند انتخاب مدل باید با دقت زیادی انجام گیرد و سیستمی مناسب می‌باشد که بخوبی نشان دهنده برهمکنش‌های حلال باشد با این وجود هیچ مقیاسی نمی‌توان یافت که بطور کلی برای تمامی واکنش‌ها مفید باشد از دیدگاه نظری بهترین مدل، مدلی می‌باشد که حداکثر تأثیرات حلال را نشان دهد [۲۴-۳۰].

¹ Weinstein

² Kosower

³ Katritzky

⁴ Koppel and Palm

⁵ Gutmann and Wychera

⁶ Dimroth and Reichardt

⁷ Kamlet and Taft

⁸ Abraham

جدول ۱-۱: برخی از مولفه‌های تجربی مورد مطالعه قرار گرفته

مولفه‌ی تجربی	چگونگی بدست آوردن مولفه‌ها با استفاده از اندازه‌گیری‌های طیفسنجی	تعداد حلال‌ها ^۱
AN	عدد پذیرندگی، با استفاده از جابه‌جایی شیمیایی پیام ^{31}P NMR اکسید تری اتیل فسفین در حلال‌های متفاوت	۳۴
$E_T(30)$	جابه‌جایی سولواتو کرومیک اولین نوار جذبی بیشینه‌ی رنگینه پیریدینیوم N -فنولات بتاین	۳۶۲
DN	عدد دهنده‌گی، مقدار تغییر آنتالپی تشکیل محصول افزایشی ۱:۱ بین SbCl_5 و مولکول‌های حلال در محلول بسیار رقیق ۱،۲-دی کلرواتان	۶۶
Z	انتقالات انرژی نوار انتقال بار کمپلکس ۱-اتیل-۴-متوکسی کربونیل پیریدینیوم دیدید	۳۱
α	مولفه‌ی سولواتو کرومیک دهنده‌گی پیوند هیدروژنی (HBD) خاصیت اسیدی حلال	۱۸۵
β	مولفه‌ی سولواتو کرومیک پذیرندگی پیوند هیدروژنی (HBA) خاصیت بازی حلال	۱۸۵
π^*	مولفه‌ی سولواتو کرومیک قطبیت زدایی / قطبش پذیری، توانایی حلال برای ثابت نگه داشتن یک بار یا یک دو قطبی با استفاده از قدرت دی الکتریک حلال	۲۲۹
SA	خاصیت اسیدی حلال، با استفاده از طیف UV-Vis رنگینه O -ترشیوبوتیل استیل بازولیوم بتاین و رنگ غیر بازی همومورف O, O^2 -دی-ترشیوبوتیل استیل بازولیوم بتاین	۱۰۲
SB	قدرت بازی حلال، با استفاده از طیف UV-Vis ۵-نیترواوندولین و همومورف غیر اسیدی آن ۱-متیل-۵-نیترواوندولین	۲۰۲
SPP	با استفاده از طیف UV-Vis ۲- (دی متیل آمینو)-۷-نیتروفلوئورون و همومورف آن ۲-فلوئورو-۷-نیتروفلوئورون	۱۰۰
C_B	احتمال برهمکنش کوالانسی یک باز با استفاده از داده‌های تغییر آنتالپی اسیدها و بازها	۱۲۳

^۱ تعداد حلال‌های استفاده شده برای بدست آوردن مولفه‌های تجربی

^۲ مولکول‌های شیمیایی که از نظر اندازه و شکل، و نه الزاما از نظر سایر خواص عمومی، همانند هستند.

۳-۱) سولواتو کرومیسم

تغییر رنگ برگشت پذیر برخی از ترکیبات در اثر تغییر در شرایط شیمیایی و فیزیکی محیط اطراف نظیر حلال، دما، فشار، نور یا جریان الکتریسیته کروموتروپیسم^۱ نامیده می‌شود که بر مبنای نوع محرک محیطی به انواع مختلفی تقسیم می‌گردند.

تأثیر حلال بر تمامی انواع فرآیندهای فیزیکی جذب نور، شامل طیف‌های UV-Vis، IR، ESR و NMR، که بدلیل تفاوت در حلالیت حالت پایه و اولین حالت برانگیخته گونه جاذب حل شده ایجاد می‌گردد، همیشه مورد توجه بوده است [۳۱]. در سال ۱۸۷۸، کانت^۲ فرضیه‌ای مبنی بر اینکه افزایش برهمکنش‌های بازتابی حل‌شونده/حلال در کل سبب یک تغییر باثو کرومیک^۳ در نوار جذبی UV-Vis حل‌شونده‌ها می‌گردد، ارائه داد. بعدها در سال ۱۹۲۲، هانز^۴ وابستگی طیف‌های UV-Vis به حلال را سولواتو کرومیسم^۵ نامید [۳۲].

سولواتو کرومیسم به عنوان تأثیر محیط بر طیف‌های جذبی یا نشری مولکول‌ها معرفی می‌گردد. در اینجا واژه محیط مفهوم بسیار کلی را در بر می‌گیرد که شامل جامدات، میسل‌ها، فیلم‌های مولکولی منظم و حتی محیط خلاء و بالاخره حلال مایع می‌باشد. جابه‌جایی سولواتو کرومیسمی، جابه‌جایی یک طیف الکترونی از حلالی به حلالی دیگر، معمولاً بر حسب طول موج (λ)، فرکانس (ν) یا عدد موجی (ν/c) که مرتبط با سرعت نور (c) می‌باشد، گزارش می‌شود.

در هر حال تأثیرات حلال بر طیف‌های الکترونی تقریباً پیچیده می‌باشند و باید چندین عامل دیگر را نیز

در نظر بگیریم:

¹ Chromotropism

² Kundt

³ Bathochromic

⁴ Hantzsch

⁵ Solvatochromism

(۱) پهن شدگی طیف‌های جذبی

(۲) تغییر در شدت پیام که به عنوان تغییرات هیپسوکرومی^۱ یا هایپرکرومی^۲ توصیف می‌گردد

(۳) تغییر در شکل یک نوار جذبی یا نشری

تغییرات سولواتو کرومیسم تنها یکی از جنبه‌های تأثیر محیط بر حالت‌های انرژی مولکول‌هاست برای مثال تأثیر دما یکی دیگر از جنبه‌هایی است که می‌تواند در نظر گرفته شود. این تغییر ترموکرومیسم^۳ نامیده می‌شود که مربوط به وابستگی دمایی قطبیت حلال می‌باشد. نوع دیگری از تغییرات طیفی تغییرات الکتروکرومیکی^۴ می‌باشد که به جابه‌جایی نوارهای جذبی یا نشری در اثر میدان الکتریکی خارجی اطلاق می‌گردد. تغییر رنگ برگشت پذیر گونه‌های شیمیایی در اثر جذب امواج الکترومغناطیسی فوتوکرومیسم^۵ نامیده می‌شود، در بیانی ساده تغییر رنگ مواد در اثر تابش نور فوتوکرومیسم نامیده می‌شود. تأثیر فشار را نیز نباید نادیده گرفت گرچه این تغییرات بسیار ناچیز می‌باشند. تغییرات فشار در حالت جامد و محلول می‌تواند موجب ایجاد تغییر رنگ گردد که پیزوکرومیسم^۶ نامیده می‌شوند.

تغییرات سولواتو کرومیسمی نه تنها برای توصیف انرژی‌های نسبی حالت‌های الکترونی مولکول‌ها مهم می‌باشند بلکه برای تعیین تجربی برخی از خواص مهم فیزیکی مانند ممان دو قطبی، قطبیت پذیری، ممان چند قطبی مولکول‌ها، قطبش پذیری یا در کل تعیین خاصیت بازی و اسیدی لوئیس نیز کاربرد دارند. علاوه بر این معمولاً اطلاعات مفیدی درباره برهمکنش‌های مشخصی مانند پیوندهای هیدروژنی فراهم می‌سازند [۳۳، ۳۴].

یکی از مواد سولواتو کرومیکی بسیار معروف ید می‌باشد. ید در حلال‌های دارای اکسیژن و نیتروژن (آب، الکل‌ها، اتر، پیریدین) قهوه‌ای و در هیدروکربن‌های هالوژنه (کلروفرم، تراکلرید کربن) و دی‌سولفید کربن

¹ Hypochromism

² Hyperchromism

³ Thermochromism

⁴ Electrochromic

⁵ Photochromism

⁶ Piezochromism

بنفش و در هیدروکربن‌های آروماتیک (بنزن، تولوئن) ارغوانی می‌باشد [۳۵]. رنگ بنفش ناشی از مولکول‌های
ید آزاد، مانند آنچه که در حالت گازی می‌باشد، است در حالیکه رنگ‌های دیگر به دلیل انتقال بار سیستم حلقه
آروماتیک یا اتم‌های دهنده حلال‌ها می‌باشد.

موارد جالب‌تر و با اهمیت‌تر شیمیایی کمپلکس‌های سولواتو کرومیک فلزات واسطه می‌باشند. مطالعات
بسیاری بر روی تغییرات سولواتو کرومیسیم، هم از نقطه نظر شیمی کئوردیناسیون و هم شیمی محلول‌ها انجام شده
است که ارتباط مهمی بین مفاهیم این دو شاخه علم شیمی را بوجود می‌آورد.

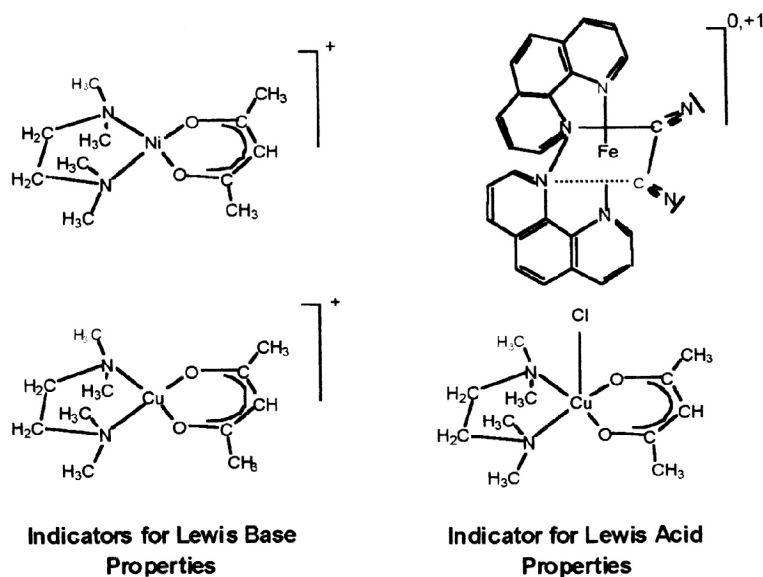
۲) تئوری

کمپلکس‌های فلزی اغلب دارای خاصیت سولواتو کرومیسم هستند، یعنی رنگ محلول‌های آنها بسته به طبیعت حلال، بطور قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند. در اکثر موارد این تغییرات ناشی از تغییرات الکترونی و ساختاری در آنها می‌باشد که ممکن است انواع مختلفی از پدیده‌ها نظیر حلال پوشی، یونیزاسیون و کمپلکس شدن موجب آن شوند.

۲-۱) سولواتو کرومیسم ترکیبات کئوردیناسیون

ترکیبات کئوردیناسیون سولواتو کرومیک به عنوان شناساگرهای قطبیت حلال استفاده می‌شوند. سیستم‌های لیگاند مرکب $[Ni(acac)(tmen)]^+$, $[Cu(acac)(tmen)]^+$, $[Fe(phen)_2(CN)_2]$ و $[Ru(phen)_2(CN)_2]$ از این دسته هستند [۳۶-۳۹]. علاوه بر این کمپلکس‌های سولواتو کرومیکی از کروم (III) و کبالت (III) مانند $trans-[CrF_2(3,2,3-tet)]^+$ و $cis-[CrF_2(trien)]^+$ (۱،۱۰ = tet-۳،۲،۳) دی آمینو-۴،۷-دی آزادکان،

=تری اتیلن تترآمین)، $^{+}cis-[CrF_2(bpy)_2]$ ، $^{2+}$ -بی پیریدین) و کمپلکس های پلی آمینو-*N*-پلی کربوکسیلاتو مانند $[M(edta)]^{-}$ را می توان نام برد که نسبت به کمپلکس های مس (II)، نیکل (II)، آهن (II) و رتنیم (II) به دلیل حساسیت کمتر به حلال ها کاربرد محدودتری دارند [۴۰-۴۲]. شکل (۱-۲) تعدادی از کمپلکس های بکار برده شده به عنوان معرف های اسید و بازی لوئیس را نشان می دهد.



شکل ۱-۲: نمایش برخی از کمپلکس های سولواتو کرومیک

سولواتو کرومیسم کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای آلی به دو نوع کلی تقسیم می گردد. در نوع اول سولواتو کرومیسم بدلیل کثوردینه شدن حلال به مرکز فعال فلز ایجاد می گردد و در نوع دوم تغییر رنگ بدلیل اتصال مولکول حلال به لیگاند در کمپلکس های فلزی بزرگ^۱ می باشد.

۱-۱-۲) سولواتو کرومیسم در اثر کثوردینه شدن حلال به مرکز فعال فلز

^۱ robust

تعدادی از کمپلکس‌های لیگاند مرکب تک هسته‌ای با فرمول کلی $[M(\text{dike})(\text{diam})]^+$ با استفاده از دی آمین N -آلکیل (diam) و یک β -دی‌کتون به عنوان لیگاند تهیه شده‌اند. کمپلکس‌های نیکل (II) و مس (II) با دی‌آمین‌ها و دی‌کتون‌های متفاوت از این دسته می‌باشند که در حلال‌های آلی متفاوت براحتی حل می‌گردند و از نمونه‌های بسیار مناسب بوده که مورد مطالعه قرار گرفته است. کمپلکس‌های متفاوت نیکل (II) و مس (II) از این دسته بدلیل دارا بودن ساختارهای الکترونی متفاوت به عنوان شناساگرهای سولواتو کرومیک عمل می‌کنند. این کمپلکس‌ها دارای ساختار مسطح مربعی هستند و به همین دلیل دارای دو موقعیت خالی در بالا و پایین صفحه کیلیت می‌باشند که از آن طریق مولکول‌های حلال با خاصیت دهندگی زوج الکترون غیر پیوندی خود به اتم مرکزی نزدیک شده و موجب تغییرات ساختاری در کمپلکس‌ها می‌گردند. نتیجه‌ی این تغییرات در ساختار، تغییر در الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d و جابه‌جایی سطح انرژی آن‌هاست که موجب انتقال پیام جذبی در ناحیه‌ی مرئی می‌گردد. به این ترتیب تغییرات رنگی در کمپلکس دیده می‌شود. در کمپلکس‌های نیکل (II) علاوه بر تغییرات اوربیتالی تغییرات اسپینی نیز وجود دارد که این تغییرات نیز به نوعی در بروز پدیده سولواتو کرومیسم دخالت دارند [۴۳،۴۴].

۲-۱-۲) سولواتو کرومیسم در اثر برهمکنش مولکول‌های حلال با لیگاندها

سولواتو کرومیسم کمپلکس‌های لیگاند مرکب آهن (II) و آهن (III)، رتنیم (II) و کمپلکس‌های کروم (III) و کبالت (III) جزو این دسته می‌باشند. دو نمونه از بهترین کمپلکس‌های سولواتو کرومیک $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]^+$ و $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$ می‌باشند که بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این کمپلکس‌ها دارای ساختار هشت وجهی هستند و مولکول‌های حلال نمی‌توانند به اتم مرکزی کنوردینه شوند از این رو سولواتو کرومیسم این کمپلکس‌ها در اثر کنوردینه شدن مولکول‌های دارای خاصیت اسیدی لوئیس به زوج

الکترون‌های آزاد اتم نیتروژن گروه‌های سیانید مشاهده می‌گردد [۳۷]. این کمپلکس‌ها بسیار پایدار می‌باشند و حتی در محلول‌های اسیدی قوی نیز قابل استفاده می‌باشند [۴۵].

کمپلکس آهن (III) $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]^+$ تنها در حلال‌هایی با ثابت دی‌الکتریک بالا (DMF, DMSO, EtOH, MeOH, H₂O) رفتار سولواتو کرومیسمی مشابهی از خود بروز می‌دهند و در اکثر حلال‌ها این روند واضح نمی‌باشد به همین دلیل استفاده از کمپلکس‌های آهن (III) به عنوان شناساگرهای سولواتو کرومیسمی کمتر از آهن (II) می‌باشد [۳۳].

کمپلکس $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$ رفتاری مشابه طیف‌های انتقال بار فلز به لیگاند آهن (II) نشان می‌دهد [۴۶، ۲۵]. برخلاف کمپلکس‌های آهن (II)، آهن (III) و رتنیم (II)، کمپلکس‌های کروم (III) و کبالت (III) در حلال‌های متفاوت نوارهای جذبی متفاوتی در ناحیه مرئی بدلیل انتقالات d-d میدان لیگاند نشان می‌دهند [۴۰-۴۲].

۲-۲) سولواتو کرومیسم در اثر تغییر در انتقالات d-d

کمپلکس‌های فلزی اغلب دارای رنگ‌های زیبایی بدلیل انتقالات الکترونی، که بوسیله‌ی جذب نور ایجاد می‌گردد، دارا می‌باشند. اغلب انتقالات کمپلکس‌های فلزی بدلیل انتقالات الکترونی d-d (d-d band) یا انتقال بار (CT band) می‌باشند. در کمپلکس‌های فلزات واسطه با فرمول کلی ML_n ، زمانی که یون فلزی دارای تعدادی الکترون در اوربیتال d خود باشد (با آرایش d^n که $1 < n < 10$ می‌باشد) انتقالات d-d می‌تواند مشاهده گردد. در انتقالات الکترونی d-d الکترونی بوسیله‌ی یک فوتون از اوربیتال d فلزی به اوربیتال d با انرژی بالاتر برانگیخته می‌شود. طیف انتقال بار در ناحیه‌ی مرئی یا فرابنفش نزدیک واقع می‌شود و به دلیل انتقال الکترون بین

لیگاند (معمولاً گونه‌ی آنیونی) و فلز مشاهده می‌گردد. انتقال بار می‌تواند به دو صورت انتقال از لیگاند به فلز (LMCT) و انتقال از فلز به لیگاند (MLCT) باشد.

پیام جذبی انتقالات d-d در مورد کمپلکس‌های فلزات واسطه ردیف اول (که حالت‌های اکسایش (II) و (III) را دارا هستند) بسته به ساختار کئوردیناسیون آن‌ها در ناحیه‌ی مرئی واقع می‌شود. برای فلزات واسطه‌ی ردیف دوم و سوم تنوع رنگ در کمپلکس‌ها مانند فلزات واسطه ردیف اول مشاهده نمی‌شود، زیرا میزان شکافتگی اوربیتال‌های d (برای مثال Δ_o یا $10Dq$ در ساختار O_h) در این کمپلکس‌ها بیشتر از کمپلکس‌های فلزات واسطه‌ی ردیف اول می‌باشد و معمولاً این کمپلکس‌ها دارای آرایش الکترونی کم اسپین^۱ می‌باشند در نتیجه مکان پیام جذبی به سمت ماوراء بنفش جابه‌جا می‌گردد [۳۴].

۲-۲-۱) کمپلکس‌های لیگاند مرکب مس (II)

کمپلکس‌هایی که دارای دو یا چند لیگاند غیر یکسان می‌باشند را کمپلکس‌های لیگاند مرکب گویند. یکی از مشکلات عمده تهیه‌ی این کمپلکس‌ها تشکیل کمپلکس‌های متقارن با لیگاند یکسان به عنوان محصولات واکنش به همراه کمپلکس لیگاند مرکب می‌باشد که کار جداسازی و خالص‌سازی این کمپلکس‌ها را بسیار دشوار می‌سازد، به همین دلیل برای تهیه‌ی کمپلکس‌های لیگاند مرکب باید به نحوی از تشکیل کمپلکس‌های متقارن با لیگاند یکسان جلوگیری شود.

عوامل متعددی می‌توانند باعث بروز پدیده‌ی سولواتو کرومیسم در کمپلکس‌های لیگاند مرکب گردند، از این رو نحوه‌ی انتخاب لیگاندها و فلزات بسیار مهم می‌باشد. یکی از انواع کمپلکس‌هایی که رفتار کروموتروپیسم بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند کمپلکس‌های لیگاند مرکب مس (II) با β -دی‌کتونها و دی‌آمین‌ها می‌باشد [۴۷].

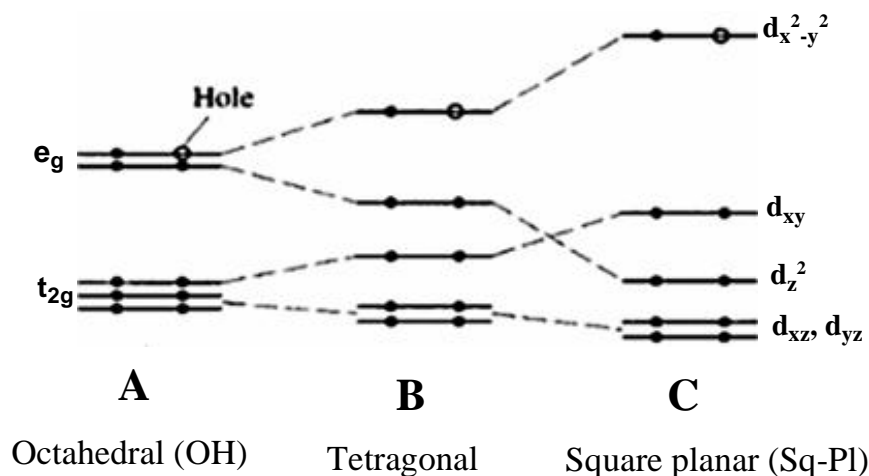
¹ Low spin

۲-۲-۱-۱) سولواتو کرومیسم در اثر برهمکنش دهندگی حلال به یون فلز مرکزی (برهمکنش

حلال - حل شونده)

تعداد زیادی از پدیده‌های سولواتو کرومیسم در بین کمپلکس‌های مس (II) مشاهده می‌گردد. مس (II) به دلیل دارا بودن سیستم d^9 و پر شدن اوربیتال‌های $d_{x^2-y^2}$ توسط یک الکترون و d_{z^2} توسط یک جفت الکترون اثر یان تله^۱ را نشان می‌دهد. بدلیل وجود اثر یان تله چهار اتم دهنده متصل به مس (II) در موقعیت استوایی با پیوندهای قوی‌تری نسبت به دو اتم دهنده در موقعیت محوری به Cu^{2+} متصل می‌باشند. دلیل این اتفاق وجود تنها یک الکترون منفرد در اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ می‌باشد در حالیکه در اوربیتال d_{z^2} زوج الکترون وجود دارد. بدلیل وجود اثر یان تله اکثر کمپلکس‌های مس (II) با ساختار هشت وجهی که در راستای محوری کشیده شده‌اند مشاهده می‌گردند و در نتیجه ساختار کلی چیزی بین ساختار هشت وجهی خالص (O_h در شکل ۲-۲) و مسطح مربعی خالص (Sq-PI در شکل ۲-۲) می‌باشد. در اکثر کمپلکس‌های مس (II) نمودار شکافتگی اوربیتال‌های d بین این دو حد قرار دارند (شکل ۲-۲). اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ تنها توسط یک الکترون اشغال شده است و بشدت توسط لیگاندهایی که در موقعیت استوایی اتصال قوی دارند دفع می‌شود و بیشترین انرژی را نسبت به دیگر اوربیتال‌ها که با لیگاندها ارتباط مستقیم ندارند، دارا می‌باشد. اوربیتال d_{xy} نیز در بین اوربیتال‌های محوری به دلیل قرار گرفتن در صفحه xy و دافعه لیگاندهای استوایی که تا حدودی نسبت به اوربیتال‌های d_{yz} و d_{xz} شدیدتر می‌باشد، در سطح انرژی بالاتری قرار می‌گیرد [۳۴].

¹ John-Teller effect



شکل ۲-۲: نمودار انرژی در میدان لیگاندهای متفاوت هشت وجهی، چهاروجهی و مسطح مربعی. مقیاس انرژی کیفی می‌باشد.

کیلیت‌های بسیاری از مس (II)، مانند $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ و $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ در حالت جامد دارای ساختار مسطح می‌باشند. موقعیت محوری این کیلیت‌ها معمولاً توسط یون‌های مخالف، مولکول‌های آب یا دیگر حلال‌ها که جهت نوبلور کردن استفاده می‌شوند یا گروه‌های قطبی دیگر لیگاندها اشغال می‌گردند و اتصال ضعیفی به یون مرکزی Cu^{2+} دارند. در بعضی مواقع نیز موقعیت محوری آن‌ها اشغال نشده می‌باشد. در حالت محلول، این موقعیت‌ها اغلب توسط مولکول‌های حلال اشغال می‌گردد و از طریق موقعیت محوری کنوردینه می‌گردند. بنابراین این در تمامی این موارد موقعیت‌های محوری و استوایی متفاوت می‌باشند. لیگاندهای استوایی معمولاً محکم‌تر به یون Cu^{2+} متصل می‌باشند. هنگامیکه قدرت میدان لیگاند، لیگاندهای محوری برابر با لیگاندهای استوایی باشد کیلیت تقریباً حالت هشت وجهی دارد و نمودار انرژی آن مشابه حالت O_h می‌باشد. از طرفی دیگر برای لیگاندهای محوری با میدان لیگاند بسیار ضعیف، کیلیت تقریباً مسطح می‌باشد و نمودار انرژی آن مشابه حالت ساختار مسطح مربعی می‌باشد. شکل (۲-۲) چگونگی تغییر انرژی‌های نسبی هر اوربیتال با کاهش قدرت میدان لیگاندهای محوری از چپ به راست را نشان می‌دهد.

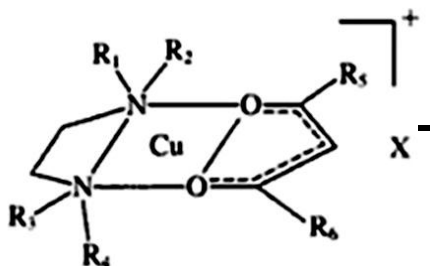
بدین ترتیب برای کیلیتی مانند $[Cu(A-A)_2]$ (AA = لیگاندی دو دندانه) یک دسته از ساختارهای متفاوت با انحرافات چهاروجهی^۱ متفاوت یا انحرافات طولی^۲ از یک هشت وجهی معمولی در اثر توانایی کئوردینه شدن گونه‌های همراه (یون‌های مخالف، مولکول‌های حلال و غیره) می‌توان تصور نمود.

طیف‌های الکترونی کمپلکس مس (II) تقریباً ساده می‌باشند، تنها یک نوار پهن d-d در ناحیه مرئی بدلیل برانگیختگی یک الکترون به حفره $d_{x^2-y^2}$ از چهار اوربیتال باقیمانده مشاهده می‌گردد. در کل، موقعیت پیام بیشینه‌ی عدد موجی (ν_{max}) این نوار با افزایش قدرت میدان لیگاند، لیگاندهای استوایی و ثابت نگه داشتن لیگاندهای محوری به سمت آبی تغییر می‌یابد و بر عکس، این نوار با افزایش میدان لیگاند، لیگاندهای محوری و ثابت نگه داشتن لیگاندهای استوایی به سمت قرمز تغییر می‌یابد.

مطالعات گسترده‌ای بر روی کمپلکس‌های لیگاند مرکب مس (II) شامل دی‌آمین‌های N-آلکیل و β -دی‌کتون‌ها با فرمول کلی $[Cu(diam)(dike)]X$ ، که $X =$ یک آنیون یک بار منفی مانند $B(Ph)_4^-$ ، ClO_4^- ، NO_3^- می‌باشد صورت گرفته‌است [۴۹، ۴۸، ۴۳، ۳۴]. این کمپلکس‌های لیگاند مرکب به آسانی با ترکیب نسبت معینی از لیگاند کم حجمی مانند β -دی‌کتون و لیگاند حجیمی مانند دی‌آمین N-آلکیل بدست می‌آیند. خصوصیت بارز این کمپلکس‌ها حلالیت بالای آن‌ها در حلال‌های مختلف آلی بدلیل وجود گروه‌های آب‌گریز موجود بر لیگاندهای دی‌آمین و β -دی‌کتون می‌باشد که جهت مطالعه کمپلکس‌های سولواتو کرومیسم بسیار مهم می‌باشد. آنیون تشکیل دهنده این کمپلکس‌ها (از جمله تترافنیل بورات $(B(Ph)_4^-)$ ، پرکلرات (ClO_4^-) و نیترات (NO_3^-)) توانایی کئوردیناسیون بسیار ضعیفی دارد یا توانایی کئوردیناسیون ندارد. شکل (۲-۳) ساختار کلی این دسته از کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد.

¹ Tetragonality

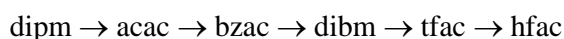
² Elongation

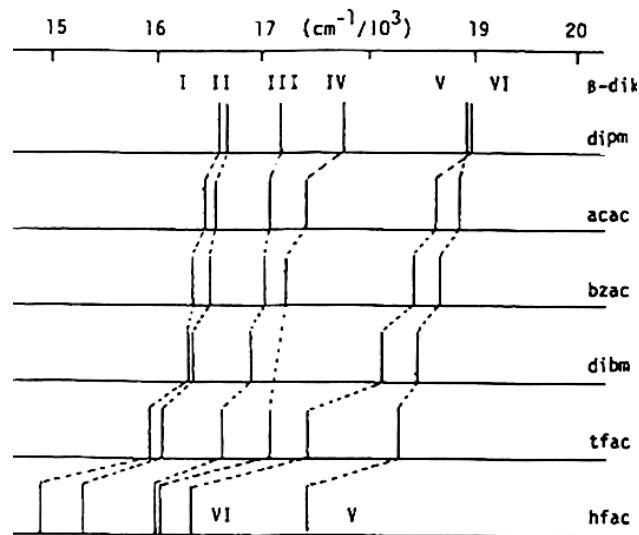


شکل ۲-۳: نمایش ساختار $[Cu(diam)(dike)]X$

یکی از معروفترین کمپلکس‌های لیگاند مرکب سنتزی از این خانواده $[Cu(acac)(tmen)]ClO_4$ می‌باشد. لیگاند β -دی‌کتون مصرفی در این کمپلکس استیل استوناتو (acac) و لیگاند دی‌آمین N -آلکیل‌ترامتیل اتیلن دی‌آمین (tmen) می‌باشد. محلول آبی کمپلکس $[Cu(acac)(tmen)]ClO_4$ آبی-بنفش می‌باشد و رنگ محلول‌ها در حلال‌های آلی متفاوت و با کاهش قدرت دهندگی حلال‌ها (که بر حسب DN بیان می‌شود) به سمت قرمز انتقال می‌یابد. به گونه‌ای که رنگ محلول‌های دی‌کلرواتان (DCE) و نیترومتان (NM) تقریباً قرمز می‌باشد. برعکس، با افزایش قدرت دهندگی حلال‌ها رنگ محلول‌ها به سمت آبی تغییر می‌یابد. رنگ محلول دی‌متیل سولفو کسید (DMSO) کاملاً آبی می‌باشد. رنگ محلول این کمپلکس‌ها با DN متفاوت همانطوریکه در بالا اشاره گشته تدریجاً تغییر می‌یابد و بنابر این، این کیلیت‌ها شناساگر رنگی مناسبی برای قدرت دهندگی حلال‌ها می‌باشند [۴۷، ۵۰].

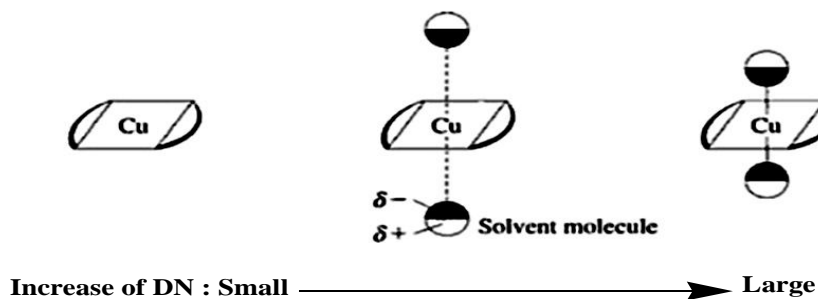
سنتز کمپلکس $[Cu(dike)(tmen)]ClO_4$ با لیگاندهای β -دی‌کتون متفاوت و ترامتیل اتیلن دی‌آمین نیز انجام شده است [۵۱] و مقایسه مقدار بیشینه‌ی عدد موجی (ν_{max}) بدست آمده نشان می‌دهد که طیف‌های کمپلکس با تغییر در لیگاندهای β -دی‌کتون به ترتیب نشان داده شده در حلال‌های یکسان به سمت قرمز جابه‌جا می‌شوند (شکل ۲-۴).





شکل ۲-۴: مقایسه مقادیر v_{max} کمپلکس $[Cu(dike)(tmen)]ClO_4$ در حلال‌های متفاوت. نشانه‌های I تا VI به ترتیب مربوط به حلال‌های DMSO، DMF، MeOH، Acetone، NM و DCE می‌باشند.

جهت توجیه این پدیده‌ها می‌توان بیان داشت که کمپلکس‌های موجود کاملاً به دو گونه‌ی کیلیت کاتیونی $[Cu(dike)(tmen)]^+$ و ClO_4^- (یا دیگر آنیون‌ها) تفکیک می‌گردند. کیلیت کاتیونی از طریق محوری حلال‌پوشی می‌گردد و در نتیجه از حالت اولیه‌ی مسطح مربعی به هشت وجهی انحراف یافته تغییر شکل می‌یابد و نهایتاً به ساختاری مشابه هشت وجهی بسته به قدرت حلال‌پوشی یا توانایی دهندگی مولکول‌های حلال تبدیل می‌شود (شکل ۲-۵). بنابراین مقدار v_{max} این کیلیت‌ها با افزایش DN حلال‌ها و حلال‌پوشی موقعیت محوری کاهش می‌یابد.



شکل ۲-۵: حلال‌پوشی محوری کیلیت کاتیونی $[Cu(dike)(tmen)]^+$ ، با افزایش توانایی دهندگی حلال‌ها.