# مقایسه حلال پوشی کاتیون‌های قلیایی خاکی با متانول، اتانول و پروپانول در نیترومتان به روش رزونانس مغناطیسی هسته و تعیین اعداد حلال‌پوشی

نینا علیزاده: دانشکده علوم دانشگاه گیلان

## چکیده

روش رزونانس مغناطیسی هسته پروتون($HNMR$[1]) برای بررسی اثر حلال پوشی کاتیون‌های قلیایی خاکی با متانول( $MeOH$ )، اتانول( $EtOH$ ) و پروپانول( $\Pr OH$ ) در نیترومتان( $NM$ ) به عنوان حلال بی اثر بررسی شده است. بدین منظور فرکانس رزونانس پروتون‌های الکل بر حسب تابعی از نسبت مولی حلال به یون فلز با غلظت ثابت یون فلزی معین شده است. میانگین اعداد حلال پوشی کاتیون‌ها، $\bar{n}$، در هر نسبت مولی الکل به یون فلزی، بر اساس نتایج جابه جایی شیمیایی بر حسب نسبت مولی محاسبه و بر حسب مقادیر نسبت مولی رسم شده است. از مقدار حد منحنی $\bar{n}$ بر حسب نسبت مولی، اعداد حلال پوشی کاتیون‌های قلیایی خاکی و تعیین شده است. با توجه به نتایج ارائه شده، در مورد هر یک از الکل‌ها، افزایشی در عدد حلال پوشی از $Mg^{2+}$ تا $Sr^{2+}$ و در مورد هر یون فلزی کاهشی در عدد حلال پوشی از متانول تا پروپانول مشاهده می‌شود. در مورد حلال‌های پروتیک، علاوه براثرات بار، تأثیر پیوندهای هیدروژنی هم می‌تواند تأثیرگذار باشد. نقش کاتیون، افزایش قدرت پیوند هیدروژنی به واسطه اثر تعاونی است که ترتیب افزایش پیوند هیدروژنی از $Mg^{2+}$ بسمت $Sr^{2+}$ کم می‌شود.

## مقدمه

یکی از مفاهیم اساسی تأثیر حلال در محلول‌های الکترولیت، برهمکنش حلال- یون یا حلال پوشی یونی است. پدیده حلال پوشی به علت وجود نیروهای مختلف مابین حلال و حل شونده است و این برهم کنش‌ها شامل بار- دوقطبی، دوقطبی- دوقطبی، دوقطبی- دوقطبی- القایی، پیوند هیدروژنی( وقتی که حلال و جسم حل شونده به ترتیب دهنده و گیرنده این نوع پیوند هستند) و نیروهای لندن می‌باشند[۱]،[۲].

گرچه ثابت دی‌الکتریک و دوقطبی لحظه‌ای حلال، عوامل مهمی در برهمکنش حلال- حل شونده است، لیکن به تنهایی نمی‌توانند قدرت حلال پوشی یا برهم کنش بین مولکول‌های حلال و حل شونده را نشان دهند. عوامل

**واژه‌های کلیدی:** حلال پوشی یونی، عدد حلال پوشی، متانول، اتانول، پروپانول، کاتیون‌های قلیایی خاکی، نیترومتان، رزونانس مغناطیسی هسته

دریافت ۸۵/۰۷/۱۰ پذیرش ۸٦/۹/۱۱



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

مهم مؤثر در حلال‌پوشی شامل خصوصیات حلال، قدرت دهندگی حلال، ماهیت آنیون همراه، نوع و اندازه یون‌ها یون‌ها و سختی و نرمی حلال و حل شونده است. بر طبق نظریه اسید- باز سخت و نرم، لیگاند و یون‌های فلزی به دو دسته تقسیم بندی شده‌اند که این تقسیم بندی بر اساس تمایل آن‌ها در تشکیل پیوند است. یون‌های فلزی دسته(a) شامل فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، عناصر واسطه سبک با اعداد اکسایش بالا و یون هیدروژن است. دسته(b) یون‌های فلزات واسطه سنگین با اعداد اکسایش پایین را شامل می‌شود. به‌طور کلی اسیدها و بازهای سخت از نظر اندازه کوچک بوده و دارای قطبش پذیری کمی هستند. بر خلاف آن اسیدها و بازهای نرم، دارای اندازه بزرگ و قطبش پذیری زیادند[۳]،[٤].

استفاده از طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته برای بررسی برهم کنش حلال - حل شونده و تعیین عدد حلال پوشی در سال۱۹٦۰، دریچه جدیدی را بر روی چنین پژوهش‌هایی باز کرده و منجر به گردآوری قابل ملاحظه‌ای از اطلاعات حلال پوشی شده است[٥]،[٦].

به علت اهمیت نقش کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی در شیمی، بیوشیمی، بیولوژی و صنعت، بررسی اثرهای حلال در واکنش‌های آن‌ها حائز اهمیت است و به درک مکانیسم بسیاری از فرایندها کمک می‌کند. دراین پروژه حلال پوشی پرکلرات‌های منیزیم، کلسیم واسترانسیم با حلال‌های متانول، اتانول و پروپانول در محلول‌های نیترومتان(به عنوان رقیق کننده) با استفاده ازتکنیک رزونانس مغناطیسی هسته پروتون بررسی شده و اعداد حلال پوشی یون‌های $Mg^{2+}$، $Ca^{2+}$ و $Sr^{2+}$ با حلال‌های فوق محاسبه شده است.

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی

پرکلرات‌های کلسیم، استرانسیم از انحلال کربنات آن‌ها در اسید پرکلریک و پرکلرات منیزیم از انحلال منیزیم فلزی در اسید پرکلریک تهیه و متبلور شد و نمک‌های حاصل چند بار با آب دو بار تقطیر متبلور شد سپس در دمای ۱٥۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ٤۸ ساعت خشک شد. سپس، نمونه‌ها در دمای ۲۰۰ تا ۲٥۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲٤ ساعت در خلأ خشک شد.

متانول(MeOH) و اتانول(EtOH) و پروپانول(PrOH) با درجه خلوص بالا از شرکت مرک(Merck) تهیه شد. نیترومتان به کمک یک ستون ویگروکس(vigrux) به طول۸۰ سانتی‌متر در فشار پایین تقطیر شد. ۷۰ درصد قسمت میانی تقطیر در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

### دستگاه

**دستگاه NMR :** اندازه گیری رزونانس مغناطیسی هسته پروتون با استفاده از طیف سنج AW-80 Bruker با میدان ۱۸/۷۹ انجام گرفت.



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

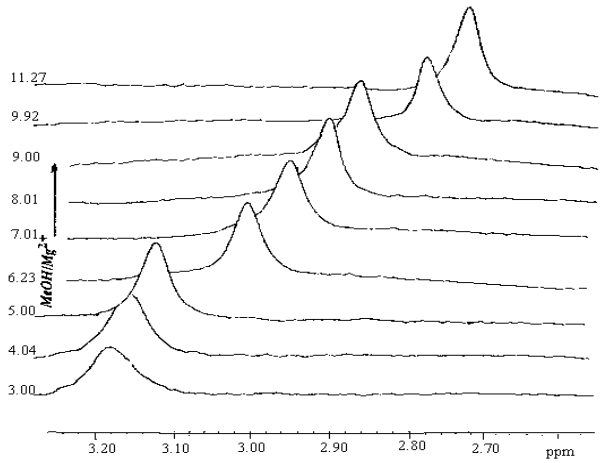
در تمام آزمایش‌ها از پیک نیترومتان( پیک گروه متیل $\delta = 4.36\ ppm$ ) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد.

## روش

برای تهیه محلول‌های لازم برای اندازه‌گیری‌های NMR، نمک‌های پرکلرات در نیترومتان حل شده و محلول $2.00 \times 10^{-2}\ M$ تهیه شد. سپس به این محلول‌ها مقادیر مناسب وزنی الکل به طوری اضافه شد که غلظت یون فلزی در آن‌ها ثابت بماند. به علت عدم انحلال پرکلرات باریم در نیترومتان حتی در حضور سه برابر نسبت مولی الکل، بررسی حلال پوشی در مورد پرکلرات باریم انجام نگرفت.

## نتایج و بحث

برای بررسی حلال پوشی یون‌های $Mg^{2+}$، $Ca^{2+}$ و $Sr^{2+}$ با متانول (MeOH) در نیترومتان (NM) به عنوان حلال بی‌اثر، طیف‌های NMR یک سری از محلول‌هایی با غلظت‌های ثابت پرکلرات عناصر قلیایی خاکی و غلظت‌های مختلف الکل‌ها تا نسبت مولی الکل‌ها به یون فلزی حدود ۱۵، بررسی شد. نیترومتان با قدرت بازی ضعیف یک عامل حلال پوشی ضعیف تری از الکل‌ها است. عدد دهندگی گوتمن برای نیترومتان ۲/۶، در حالی‌که برای متانول، اتانول و پروپانول به ترتیب ۹/۱، ۱۹/۲ و ۱۹/۸ است[۸]. البته نمی‌توان فرض کرد که نیترومتان هیچگونه تأثیری بر روی تعادل حلال پوشی ندارد، لیکن منطقی به نظر می‌رسد که در مقایسه با الکل‌ها، چون قدرت حلال پوشی آن بسیار کوچک است بتوان از نیترومتان به‌طور رضایت بخشی به عنوان یک رقیق کننده(حلال نسبتاً بی‌اثر) در بررسی حلال پوشی کاتیون‌های قلیایی خاکی با الکل‌ها استفاده کرد. طیف NMR مربوط به تغییرات ناشی از افزایش متانول با نسبت‌های مولی مختلف $MeOH/Mg^{2+}$ برای پرکلرات $Mg^{2+}$، در شکل ۱ ارائه شده است.




**شکل ۱. طیف NMR پروتون گروه هیدروکسیل متانول درنسبت‌های مولی مختلف $MeOH/Mg^{2+}$ در محلول‌های نیترومتان**



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

در تمام طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته به دست آمده، سیگنال پروتون نیترومتان و الکل‌ها به اندازه کافی از هم مجزا می‌باشند که بتوان طیف پروتون الکل‌ها را دنبال کرد. با افزایش درنسبت مولی الکل‌ها به یون فلزی، فرکانس رزونانس پروتون گروه هیدروکسیل الکل‌ها به طرف میدان‌های بالاتر جابه جا می‌شود. از آنجا که قدرت یونی محلول، به علت ثابت بودن غلظت یونی ثابت است و تغییرات ویسکوزیته محلول نیز به علت غلظت کم الکل‌ها نسبت به نیترومتان ناچیز است، هر تغییری در جابه جایی شیمیایی پروتون گروه‌های هیدروکسیل الکل‌ها را می‌توان به بر کنش آن با یون فلزی نسبت داد. با به دست آوردن طیف غلظت‌های مختلفی از الکل‌ها در نیترومتان در غیاب کاتیون‌های مورد بررسی، تغییر قابل ملاحظه‌ای در جابه جایی شیمیایی مشاهده نشد.

تأثیر تغییرات نسبت مولی متانول به یون فلزی در جابه جایی شیمیایی برای کاتیون‌های منیزیم، کلسیم و استرانسیم در شکل۲و نتایج استخراج شده از آن‌ها در جدول۱ ارائه شده است.

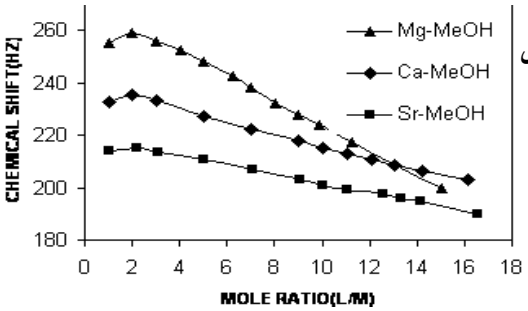
**جدول ۱. جابه جایی شیمیایی مشاهده شده(CS) متانول در نسبت‌های مولی متانول به یون فلزی($MeOH/M^{2+}$(MR) در محلول‌های نیترومتان.**

| $Mg^{2+}(1.82\times10^{-2}M)$ | | $Ca^{2+}(1.92\times10^{-2}M)$ | | $Sr^{2+}(1.82\times10^{-2}M)$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| CS | MR | CS | MR | CS | MR |
| ۲۵۵/۰۱ | ۱/۰۶ | ۲۳۲/۵۰ | ۱/۰۱ | ۲۱٤/۰۰ | ۱/۰٤ |
| ۲٦۰/۹۰ | ۲/۰۲ | ۲۳٤/۰۰ | ۱/۹۸ | ۲۱٦/۷۰ | ۲/۱۸ |
| ۲۵۵/۹۰ | ۳/۰۰ | ۲۳۳/۰۰ | ۳/۰۳ | ۲۱۳/۷۰ | ۳/۱۲ |
| ۲۵٤/۳۰ | ٤/۰٤ | ۲۲٦/۷۰ | ۵/۰۰ | ۲۱۰/۹۰ | ۵/۰۳ |
| ۲۵۰/۰۰ | ۵/۰۰ | ۲۲۳/۱۰ | ۷/۰۱ | ۲۰٦/۹۰ | ۷/۰٦ |
| ۲٤۲/۳۰ | ٦/۲۳ | ۲۱۹/۱۰ | ۹/۰۱ | ۲۰۳/۱۰ | ۹/۱۰ |
| ۲۳۵/۰۰ | ۷/۰۱ | ۲۱٦/۸۰ | ۱۰/۰٦ | ۱۹۹/۹۰ | ۱۰/۰٦ |
| ۲۳٤/۸۰ | ۸/۰۱ | ۲۱٤/٤۲ | ۱۱/۰٦ | ۱۹۹/۲۰ | ۱۱/۰٦ |
| ۲۳۱/۸۰ | ۹/۰۰ | ۲۱۲/۵۱ | ۱۲/۱۱ | ۱۹۷/٤۰ | ۱۲/٦۰ |
| ۲۲۳/۸۳ | ۹/۹۲ | ۲۱۱/۹۲ | ۱۳/۰۲ | ۱۹۵/۸۳ | ۱۳/۳۲ |
| ۲۱۷/۰۷ | ۱۱/۲۷ | ۲۰۸/۱۸ | ۱٤/۲۲ | ۱۹٤/۵۸ | ۱٤/۱۵ |
| ۱۷٦/۸۲ | ۱۲/۹۵ | ۲۰٦/۰۵ | ۱٦/۱۲ | ۱۸۹/٦۸ | ۱٦/۵٦ |

همان طور که از جابه جایی شیمیایی اولیه پروتون‌های متانول و دامنه تغییرات شیمیایی(یعنی اختلاف بین جا بجایی شیمیایی در نسبت مولی کم و زیاد($MeOH/M^{2+}$) مشاهده می‌شود، ترتیب کاهش این تغییرات بصورت $Sr^{2+}<Ca^{2+}<Mg^{2+}$ است. این رفتار یک افزایش انرژی حلال پوشی را با افزایش چگالی بار در مجموعه یاد شده نشان می‌دهد[۷]،[۸]. بار نسبتاً زیاد در یون کوچک و سخت $Mg^{2+}$ منجر به برقراری پیوند قوی تر یون - دو قطبی نسبت به یون بزرگ‌تر و نرم $Sr^{2+}$ می‌گردد.



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]




**شکل۲. جابه جایی شیمیایی مشاهده شده(CS) متانول بر حسب نسبت‌های مولی (MR)$MeOH/M^{2+}$.**

از ترسیم منحنی‌های جابه جایی شیمیایی بر حسب نسبت مولی که در شکل۲ نشان داده شده است. شکستی در منحنی، که بتوان از آن عدد حلال پوشی را به دست آورد، مشاهده نمی‌شود. بنا بر این، از نتایج به دست آمده از رزونانس مغناطیسی هسته برای محاسبه میانگین عدد حلال پوشی($\bar{n}$) در هرغلظتی از MeOH (در نسبت‌های مختلف $MeOH/M^{2+}$) به صورت زیر استفاده شد. برای همه محلول‌ها، حتی در نسبت‌های مولی زیاد $MeOH/M^{2+}$ تنها یک علامت متانول مشاهده شد. بنا بر این، جابه جایی شیمیایی پروتون‌های MeOH مشاهده شده ($\delta_{obs}$)، میانگین فراوانی جابه جایی شیمیایی در دو محیط مختلف(یعنیMeOH در توده محلول و در لایه حلال پوشی) را نشان می‌دهد. جابه جایی شیمیایی مشاهده شده را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\delta_{obs} = \delta_b X_b + \delta_f X_f \qquad (۱)$$

در این معادله $X_f$ و $X_b$ مول‌های جزیی و $\delta_f$ و $\delta_b$ به ترتیب جابه جایی شیمیایی مولکول MeOH آزاد و پیوند شده است. از آنجا که:

$$X_b + X_f = 1 \qquad (۲)$$

رابطه (۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\delta_{obs} = X_i \delta_i = (1 - X_b)\, \delta_f + X_b\, \delta_b \qquad (۳)$$

با نو آرایی رابطه (۳)، معادله زیر به دست می‌آید:

$$X_b = \frac{\delta_{obs} - \delta_f}{\delta_b - \delta_f} \qquad (٤)$$

میانگین عدد حلال پوشی یون‌های فلزی با MeOH، در هر نسبت مولی از $MeOH/M^{2+}$ را می‌توان به‌صورت زیر نمایش داد:

$$\bar{n} = \frac{[MeOH]_t - [MeOH]_f}{[M]_t} \qquad (٥)$$

یا

$$\bar{n} = \frac{[MeOH]_b}{[M]_t} \qquad (٦)$$



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

$$\bar{n} = \frac{[MeOH]t.X_b}{[M]_t} \qquad (۷)$$

در روابط فوق، $[MeOH]_t$ و $[M]_t$ به ترتیب غلظت کل MeOH و غلظت کل یون فلزی است. $[MeOH]_b$ و $[MeOH]_f$ غلظت پیوند شده و غلظت آزاد متانول است. با جای‌گزینی رابطه(۳) در رابطه(٦)، رابطه(۸) نتیجه می‌شود:

$$\bar{n} = \frac{(\delta_{obs} - \delta_f)[MeOH]_t}{(\delta_b - \delta_f)[M]_t} \qquad (۸)$$

میانگین عدد حلال پوشی برای هر نسبت مولی از $MeOH/M^{2+}$ از رابطه(۸) محاسبه می‌گردد. $\delta_f$ از طیف NMR پروتون MeOH در محلول نیترومتان به دست می‌آید. همان‌طور که قبلاً اشاره شد در غیاب کاتیون‌های فلزی، غلظت متانول تأثیر قابل ملاحظه‌ای در محل این پیک‌ها نشان نمی‌دهد. $\delta_b$ در مجاورت هریک از یون‌های فلزی از ماکزیمم جذب منحنی جابه جایی شیمیایی بر حسب نسبت مولی $MeOH/M^{2+}$ در نسبت مولی صفر به دست می‌آید. مقدار $\bar{n}$ بر حسب نسبت مولی MeOH به یون فلزی برای یون‌های $Mg^{2+}$ ، $Ca^{2+}$ و $Sr^{2+}$ محاسبه و نتایج در جدول۲ آورده شده و منحنی‌ها در شکل۳ ارائه شده است.

**جدول ۲. مقادیر محاسبه شده $\bar{n}$ در نسبت‌های مولی مختلف متانول به یون فلزی $MeOH/M^{2+}$(MR) در محلول‌های نیترومتان.**

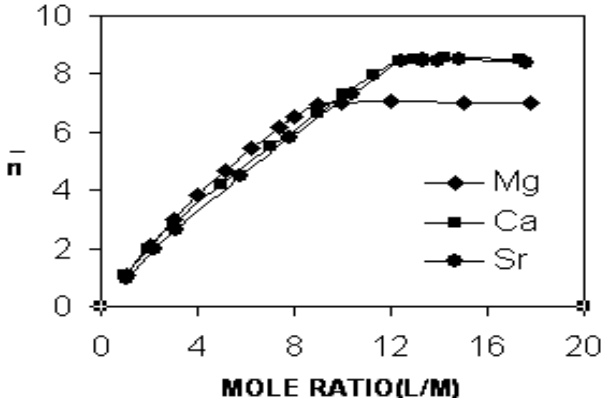
| $Mg^{2+}$ | | $Ca^{2+}$ | | $Sr^{2+}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| MR | $\bar{n}$ | MR | $\bar{n}$ | MR | $\bar{n}$ |
| ۱/۰٦ | ۱/۰۵ | ۱/۰۱ | ۱/۰۵ | ۱/۰٤ | ۰/۹۸ |
| ۲/۰۲ | ۲/۱۲ | ۱/۹۸ | ۱/۹۸ | ۲/۱۸ | ۲/۱۸ |
| ۳/۰۰ | ۳/۰۰ | ۳/۰۳ | ۲/۸۵ | ۳/۱۲ | ۲/۸۹ |
| ٤/۰٤ | ۳/۹۷ | ۵/۰۰ | ٤/۱۸ | ۵/۰۳ | ٤/٤۹ |
| ۵/۰۰ | ٤/٦۸ | ۷/۰۱ | ۵/۵۳ | ۷/۰٦ | ۵/۸۰ |
| ٦/۲۳ | ۵/۳۳ | ۹/۰۱ | ٦/٦۵ | ۹/۱۰ | ٦/۸٤ |
| ۷/۰۱ | ۵/٤۵ | ۱۰/۰٦ | ۷/۱۳ | ۱۰/۰٦ | ۷/٦۵ |
| ۸/۰۱ | ٦/۲۰ | ۱۱/۰٦ | ۷/۵۰ | ۱۱/۰٦ | ۷/۵۳ |
| ۹/۰۰ | ٦/٦۹ | ۱۲/۱۱ | ٦/۵۷ | ۱۲/٦۰ | ۸/٤۰ |
| ۹/۹۲ | ٦/۵٤ | ۱۳/۰۲ | ۷/۹۸ | ۱۳/۳۲ | ۸/۵۰ |
| ۱۱/۲۷ | ٦/٦۲ | ۱٤/۲۲ | ۸/۵۰ | ۱٤/۱۵ | ۸/٤۵ |
| ۱۲/۹۵ | ٦/۳۵ | ۱٦/۱۲ | ۸/۲۹ | ۱٦/۵٦ | ۸/٤۱ |

همان‌طور که از منحنی‌ها مشاهده می‌شود، مقدار $\bar{n}$ با افزایش نسبت مولی MeOH به یون فلزی تا حدی از نسبت مولی افزایش می‌یابد و پس از آن تغییر محسوسی در $\bar{n}$ مشاهده نمی‌شود. مقدار $\bar{n}$ حد یا عدد حلال پوشی



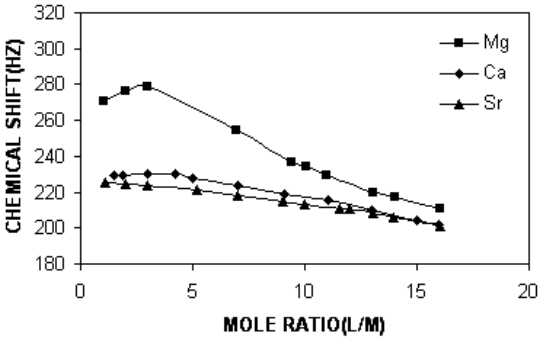
[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

یون فلزی $Mg^{2+}$ درمتانول برابر۷ و برای $Ca^{2+}$ و $Sr^{2+}$ حدود ۸/۵ به دست آمده است. جالب توجه است که سرعت به حد رسیدن منحنی $\bar{n}$ بر حسب نسبت مولی MeOH به یون فلزی در مورد $Mg^{2+}$ به مراتب بیشتر از $Sr^{2+}$ بوده و روند این تغییرات به صورت $Mg^{2+}<Ca^{2+}<Sr^{2+}$ است. این روند، کاهش انرژی حلال پوشی با کاهش چگالی بار را از $Mg^{2+}$ تا $Sr^{2+}$ نشان می‌دهد[۸]،[۹].




**شکل۳. کردار مقادیر محاسبه شده $\bar{n}$ بر حسب نسبت‌های مولی$MeOH/M^{2+}(MR)$.**

تأثیر تغییرات نسبت مولی اتانول( $EtOH$ ) به یون فلزی در جابه جایی شیمیایی برای کاتیون‌های منیزیم، کلسیم و استرانسیم در شکل٤ آورده شده و نتایج استخراج شده از آن‌ها در جدول۳ ارائه شده است.




**شکل۴. جابه جایی شیمیایی مشاهده شده(CS) اتانول بر حسب نسبت‌های مولی مختلف $EtOH/M^{2+}(MR)$**

**جدول ۳. جابه جایی شیمیایی مشاهده شده(CS) اتانول در نسبت‌های مولیاتانول به یون فلزی$EtOH/M^{2+}(MR)$ در محلول‌های نیترومتان.**

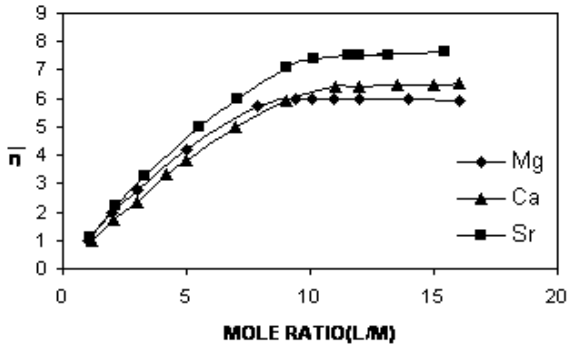
| $Mg^{2+}(1.93\times10^{-2}M)$ | | $Ca^{2+}(1.91\times10^{-2}M)$ | | $Sr^{2+}(1.87\times10^{-2}M)$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| MR | CS | MR | CS | MR | CS |
| ۱/۰٦ | ۲۷۰/۵۰ | ۲/۹۸ | ۲۲۹/۸۰ | ۱/۱۰ | ۲۲۵/۵۰ |
| ۲/۰۰ | ۲۷٦/۵۰ | ٤/۲۲ | ۲۲۹/۹۰ | ۲/۰۲ | ۲۲٤/٤۰ |
| ۳/۰۰ | ۲۷۸/۵۰ | ۵/۰۲ | ۲۲۹/۷۰ | ۳/۰۱ | ۲۲۳/۷۰ |
| ٦/۹٦ | ۲۵٤/۷۰ | ٦/۹۹ | ۲۲۵/۹۰ | ۵/۲۱ | ۲۱۹/٦۰ |
| ۹/٤٤ | ۲۳٦/۸۰ | ۹/۰۷ | ۲۲۲/۰۰ | ۷/۰٤ | ۲۱۷/۳۰ |
| ۱۰/۰۸ | ۲۳٤/۳۰ | ۱۱/۰۲ | ۲۱۹/۲۰ | ۹/۰۲ | ۲۱٤/۸۰ |
| ۱۰/۹۷ | ۲۲۷/۸۰ | ۱۳/۰۱ | ۲۱۲/۹۰ | ۱۰/۰۰ | ۲۱۳/۵۰ |
| ۱۳/۰۵ | ۲۱۹/۹۷ | ۱۵/۰۰ | ۲۰٤/٤۳ | ۱۱/۵۸ | ۲۱۱/۰۰ |



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

مشابه با حالت قبل، از جابه جایی شیمیایی اولیه پروتون گروه هیدروکسیل اتانول و دامنه تغییرات جابه جایی شیمیایی ترتیب کاهش بصورت $Sr^{2+}<Ca^{2+}<Mg^{2+}$ مشاهده می‌شود. در این ارتباط، حلال پوشی کاتیون‌های قلیایی خاکی با اتانول نیز مشابه متانول است.

مقدار $\bar{n}$ محاسبه شده بر حسب نسبت مولی برای یون‌های $Mg^{2+}$، $Ca^{2+}$ و $Sr^{2+}$ درجدول -٤ و منحنی‌های مربوطه در شکل ٥ ورده شده است.




**شکل ٥. کردار مقادیر محاسبه شده $\bar{n}$ بر حسب نسبت‌های مولی $EtOH/M^{2+}(MR)$.**

**جدول ٤. مقادیر محاسبه شده $\bar{n}$ در نسبت‌های مولی مختلف اتانول به یون فلزی $EtOH/M^{2+}(MR)$ در محلول‌های نیترومتان.**

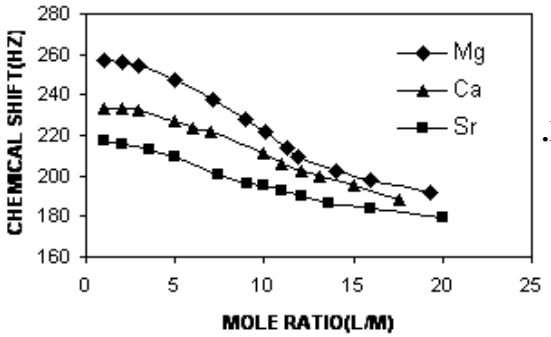
| $Mg^{2+}$ | | $Ca^{2+}$ | | $Sr^{2+}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| MR | $\bar{n}$ | MR | $\bar{n}$ | MR | $\bar{n}$ |
| ١/٠٦ | ٠/٩٨ | ١/١٥ | ١/٠١ | ١/١٠ | ١/١٠ |
| ٢/٠٠ | ١/٩٦ | ٢/٠٥ | ١/٧٢ | ٢/٠٢ | ١/٩٩ |
| ٣/٠٠ | ٣/٠٠ | ٢/٩٨ | ٢/٠٥ | ٣/٠١ | ٢/٩٣ |
| ٤/٩٩ | ٤/٦٣ | ٤/٢٢ | ٣/٢٣ | ٥/٢١ | ٤/٦٦ |
| ٦/٩٦ | ٥/٣٩ | ٥/٠٢ | ٣/٤٥ | ٧/٠٤ | ٥/٩٩ |
| ٩/٤٤ | ٥/٧٠ | ٦/٩٩ | ٤/٤٨ | ٩/٠٢ | ٧/٢٤ |
| ١٠/٠٨ | ٥/٨٥ | ٩/٠٧ | ٥/٣٨ | ١٠/٠٠ | ٧/٧٧ |
| ١٠/٩٧ | ٥/٦٩ | ١١/٠٢ | ٦/١٦ | ١١/٥٨ | ٧/٢٥ |
| ١٢/٠٠ | ٥/٧٥ | ١٣/٠١ | ٦/٢٨ | ١٢/٠٤ | ٧/٦٦ |
| ١٤/٠٠ | ٥/٩٠ | ١٥/٠٠ | ٦/٥٠ | ١٣/٠٢ | ٧/٧٦ |
| ١٦/٠٠ | ٥/٣٥ | ١٦/٠ | ٦/٦٦ | ١٣/٩٨ | ٧/٧٣ |

همان طورکه در منحنی‌ها مشاهده می‌شود، مقدار $\bar{n}$ با افزایش نسبت مولی $EtOH/M^{2+}$ تا یک حدی از نسبت مولی افزایش یافته و پس از آن تغییر محسوسی در $\bar{n}$ مشاهده نمی‌شود. مقدار $\bar{n}$ حد یا عدد حلال پوشی یون فلزی برای $Mg^{2+}$، ٦ و برای $Ca^{2+}$، ٦/٥ و در مورد $Sr^{2+}$، ٧/٥ به دست آمد.

تأثیر تغییرات نسبت مولی پروپانول( $PrOH$ ) به یون فلزی در جابه جایی شیمیایی برای کاتیون‌های منیزیم، کلسیم و استرانسیم در شکل٦ آورده شده و نتایج استخراج شده از آن‌ها در جدول٥ ارائه شده است.



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

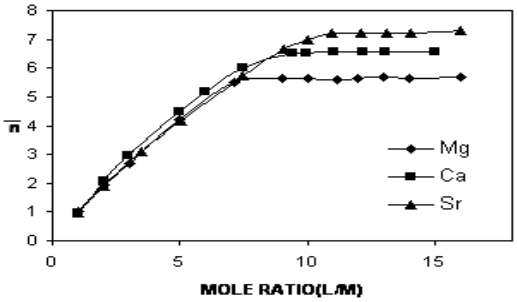



**شکل۶. جابه جایی شیمیایی مشاهده شده(CS) پروپانول برحسب نسبت‌های مولی($PrOH/M^{2+}$(MR).**

**جدول ۵. جابه جایی شیمیایی مشاهده شده(CS) پروپانول در نسبت‌های مولی پروپانول به یون فلزی($PrOH/M^{2+}$(MR) در محلول‌های نیترومتان.**

| $Mg^{2+}(1.28\times10^{-2}M)$ | | $Ca^{2+}(1.71\times10^{-2}M)$ | | $Sr^{2+}(2.16\times10^{-2}M)$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| CS | MR | CS | MR | CS | MR |
| ۲۶۲/۲۰ | ۱/۰۰ | ۲۳۳/۳۰ | ۰/۹۹ | ۲۱۹/۷۰ | ۰/۹۹ |
| ۲۵۹/۴۰ | ۲/۰۱ | ۲۳۳/۵۰ | ۲/۰۱ | ۲۱۵/۸۰ | ۲/۰۳ |
| ۲۵۵/۲۰ | ۲/۹۹ | ۲۳۰/۵۰ | ۲/۹۳ | ۲۱۳/۱۰ | ۳/۵۶ |
| ۲۴۷/۲۰ | ۴/۹۸ | ۲۲۷/۲۰ | ۴/۹۷ | ۲۱۰/۴۰ | ۵/۰۳ |
| ۲۳۹/۶۹ | ۷/۱۴ | ۲۲۶/۵۰ | ۶/۰۰ | ۲۰۰/۹۰ | ۷/۴۶ |
| ۲۲۸/۱۵ | ۸/۹۸ | ۲۱۵/۰۰ | ۷/۰۰ | ۱۹۶/۵۰ | ۹/۰۷ |
| ۲۲۱/۹۰ | ۱۰/۰۲ | ۲۱۱/۰۰ | ۹/۹۶ | ۱۹۵/۲۰ | ۹/۹۸ |
| ۲۱۳/۷۲ | ۱۱/۲۸ | ۲۰۹/۰۰ | ۱۱/۰۱ | ۱۹۲/۷۴ | ۱۰/۹۷ |
| ۲۰۹/۷۲ | ۱۲/۹۷ | ۲۰۵/۰۰ | ۱۲/۱۳ | ۱۸۹/۸۴ | ۱۲/۰۸ |
| ۲۰۲/۲۸ | ۱۴/۰۰ | ۲۰۰/۰۰ | ۱۳/۰۶ | ۱۸۹/۶۶ | ۱۳/۱۲ |
| ۱۹۸/۳۴ | ۱۶/۰۰ | ۱۹۵/۰۰ | ۱۵/۰۰ | ۱۸۳/۸۰ | ۱۶/۰۰ |
| ۱۹۲/۰۲ | ۱۹/۳۴ | ۱۹۰/۰۰ | ۱۷/۰۰ | ۱۷۹/۸۰ | ۲۰/۰۰ |

مقدار $\bar{n}$ محاسبه شده بر حسب نسبت مولی برای یونهای $Mg^{2+}$، $Ca^{2+}$ و $Sr^{2+}$ در جدول۶ و منحنی‌های مربوطه در شکل۷ آورده شده است. مقدار $\bar{n}$ با افزایش نسبت مولی $PrOH/M^{2+}$ تا یک حدی از نسبت مولی افزایش یافته و پس از آن تغییر محسوسی در $\bar{n}$ مشاهده نمی‌شود. مقدار $\bar{n}$ حد یا عدد حلال پوشی یون فلزی برای $Mg^{2+}$، ۵/۶ و برای $Ca^{2+}$ برابر ۶/۵ و در مورد $Sr^{2+}$، ۷/۲ است.




**شکل۷. کردار مقادیر محاسبه شده $\bar{n}$ بر حسب نسبت‌های مولی $PrOH/M^{2+}$(MR).**



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

**جدول ٦. مقادیر محاسبه شده $\bar{n}$ در نسبت‌های مولی مختلف پروپانول به یون فلزی(MR) $PrOH/M^{2+}$ در محلول‌های نیترومتان.**

| $Mg^{2+}$ | | $Ca^{2+}$ | | $Sr^{2+}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| MR | $\bar{n}$ | MR | $\bar{n}$ | MR | $\bar{n}$ |
| ١/٠٠ | ١/٠٠ | ٠/٩٩ | ٠/٩٩ | ٠/٩٩ | ٠/٩٩ |
| ٢/٠١ | ١/٩٥ | ٢/٠١ | ٢/١٠ | ٢/٠٣ | ١/٨٨ |
| ٢/٩٩ | ٢/٦٨ | ٢/٩٧ | ٢/٩٧ | ٣/٥٢ | ٣/١٠ |
| ٤/٩٨ | ٤/٢١ | ٤/٩٧ | ٤/٣٠ | ٥/٠٣ | ٤/١٨ |
| ٧/١٤ | ٥/٥٠ | ٦/٠٠ | ٥/٢٠ | ٧/٤٦ | ٥/٧٥ |
| ٨/٩٨ | ٥/٨٦ | ٧/٠٠ | ٦/٠٠ | ٩/٠٧ | ٦/٦٥ |
| ١٠/٠٢ | ٥/٩٠ | ٩/٣٧ | ٦/٨١ | ٩/٩٨ | ٧/١٩ |
| ١٠/٢٨ | ٥/٧٠ | ٩/٩٦ | ٦/٦٥ | ١٠/٩٧ | ٧/٣٨ |
| ١١/٩٧ | ٥/٥٦ | ١١/٠١ | ٦/٨٤ | ١٢/٠٨ | ٧/٢٩ |
| ١٢/٩٦ | ٥/٧٩ | ١٢/١٣ | ٦/٣٧ | ١٣/١٢ | ٧/٨٦ |
| ١٤/٠٠ | ٥/٥٥ | ١٣/١٠ | ٦/٩٧ | ١٤/٠١ | ٧/٢١ |
| ١٦/٠٠ | ٥/٥٨ | ١٥/٠٠ | ٦/٩٩ | ١٦/٠٠ | ٧/٤٠ |

درمورد حلال‌های پروتیک، علاوه براثرات بار پیوند هیدروژنی هم می‌تواند مطرح باشد[٧]. دراین ارتباط، حلال پوشی کاتیون‌های قلیایی با متانول به صورت زیر نشان داده شده است.

$$M^{+} + MeOH \rightarrow M\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O}\text{-}H + \overset{\overset{Me}{|}}{H\text{-}O}\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{H\text{-}O}\ldots$$

واحد $M^{+}\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O}\text{–}H$ نشان دهنده حلال پوشی یون فلزی با اتم اکسیژن متانول است، که به دلیل ایجاد پیوندهیدروژنی با مولکول دیگری از متانول به شکل $M^{+}\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O}\text{-}H\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O\text{-}H}\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O\text{-}H}$ درمحلول وجود دارد. در این واحد، پیوند هیدروژنی علت اصلی جابه جایی است. نقش کاتیون، افزایش قدرت پیوند هیدروژنی به واسطه اثر تعاونی(Cooperative effect) است. در متانول خالص، واحد ساختاری اصلی شامل پلیمرهای خطی به صورت زیراست.

$$\overset{\overset{Me}{|}}{O\text{-}H}\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O\text{-}H}\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O\text{-}H}\ldots\overset{\overset{Me}{|}}{O\text{-}H}\ldots$$



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

جای‌گزینی واحد $\overset{Me}{\overset{|}{O}}$-H... به وسیله $M^{+}$ (کاتیون قلیایی)، تأثیر ضعیفی بر قدرت پیوند هیدروژنی دارد [۱۰]،[۱۱]. لیکن در مورد $M^{2+}$ (کاتیون‌های قلیایی خاکی)، که در این طرح بررسی شده، تأثیر بیش‌تری بر قدرت پیوند هیدروژنی دارد و ترتیب افزایش قدرت پیوند هیدروژنی به صورت $Mg^{2+}>Ca^{2+}>Sr^{2+}$ است.

باید توجه داشت، اگر چه در حلال‌های پروتونی نظیر الکل‌ها حلال پوشی آنیون‌ها عمدتا از طریق پیوند هیدروژنی صورت می‌گیرد، لیکن حلال پوشی آنیون پرکلرات با متانول ضعیف است. در واقع پیوند هیدروژنی بین متانول و پرکلرات به مراتب ضعیف تر از پیوند هیدروژنی بین متانول و متانول است(پیوند هیدروژنی قوی بین مولکول‌های متانول برای ایجاد پیوند ضعیف متانول- پرکلرات شکسته نمی‌شود). همان‌طورکه در شکل۲ مشاهده می‌شود، در نسبت‌های مولی کم $MeOH/M^{2+}$، که مقدارمتانول نسبت به یون فلزی کم است، وجود کاتیون$M^{2+}$باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی می‌شود ودرنتیجه جابه جایی شیمیایی درمیدان‌های پایین (فرکانس بالا) اتفاق می‌افتد. در نسبت‌های مولی زیاد$MeOH/M^{2+}$، که در محلول مولکول‌های متانول بیشتری وجود دارند، احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی مولکول‌های متانول افزایش می‌یابد ودر نتیجه پیوند هیدروژنی ضعیف‌تر می‌شود. به عبارت دیگر، به علت مشارکت کم‌تر کاتیون‌های $M^{2+}$ از قدرت پیوند هیدروژنی کاسته می‌شود. بنا بر این، در این حالت پروتون گروه هیدروکسیل الکل‌ها در میدان بالاتری (فرکانس پایین‌تر) رزونانس می‌کند.

به منظور مقایسه مقادیر $\bar{n}$ محاسبه شده برای کاتیون‌های قلیایی خاکی در متانول، اتانول و پروپانول نتایج در جدول۷ ارائه شده است.

با توجه به نتایج ارائه شده از جدول در مورد هر یک از الکل‌ها، افزایشی در عدد حلال پوشی از $Mg^{2+}$ تا $Sr^{2+}$ مشاهده می‌شود. با افزایش اندازه کاتیون میزان حلال پوشی و در نتیجه عدد حلال پوشی نسبتاً افزایش می‌یابد.

در مورد هر یون فلزی کاهشی در عدد حلال پوشی از متانول تا پروپانول مشاهده می‌شود، در مورد متانول صلابت ساختمانی به علت کوتاه بودن زنجیر هیدروکربن، بیشتر از اتانول و پروپانول است در نتیجه کاتیون‌های بزرگتر به میزان کمتری در حلال‌های با زنجیر هیدروکربن بلندتر نفوذ می‌نمایند. در مورد کاتیون$Sr^{2+}$به علت بزرگتر بودن اندازه کاتیون نسبت به $Ca^{2+}$و $Mg^{2+}$، میزان حلال پوشی و در نتیجه عدد حلال پوشی نسبتاً کاهش می‌یابد.

نقش ثابت دی‌الکتریک حلال در حلال پوشی حائز اهمیت است[۱۲]،[۱۳]. در مقایسه حلال پوشی کاتیون‌های قلیایی خاکی یا متانول، اتانول و پروپانول با کاهش ثابت دی‌الکتریک از متانول تا پروپانول، به ترتیب اندرکنش الکترواستاتیکی حلال‌های مذکور با کاتیون‌های قلیایی خاکی کاهش می‌یابد.



[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]

**جدول ۷ . $\bar{n}$ محاسبه شده برای کاتیون‌های قلیایی خاکی درمتانول، اتانول و پروپانول**

| یون فلزی | $\bar{n}$ متانول | $\bar{n}$ اتانول | $\bar{n}$ پروپانول |
|---|---|---|---|
| $Mg^{2+}$ | ۷ | ٦ | ٥/٦ |
| $Ca^{2+}$ | ۸/٥ | ٦/٥ | ٦/٤ |
| $Sr^{2+}$ | ۸/٥ | ۷/٥ | ۷/۲ |

## منابع


1. J. P. Toth, G. Ritzhaupt and J. P. Delvin, J. Phys. Chem, vol. 85 (1981) 1387.
2. H. Doe, T. Kitagawa and K. Sasaba, J. Phys. Chem, vol. 88 (1984) 3341.
3. B. O. Strasser and A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc, vol. 107 (1985) 7921.
4. A. I. Popov, J. Solution Chem, vol. 18 (1989) 759.
5. H.J. Chuang, L.L. Soong, G. E. Leroi and A.I. Popov, J. Solution Chem, vol. 18 (1989) 759.
6. D. W. James and P. G. Gutler, Aust. J. Chem., vol. 39 (1986) 137.
7. S.E. Jackson, E.A. Smith and M. C.R. Symons, Faraday Discuss. Chem. Soc., 4 (1978) 173.
8. P. A. Mosier- Boss and A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc, vol. 107 (1985) 6168.
9. Popvych and R.P. T. Tomkins, « Nonaqueous Solvation Chemistry », John Wiley, New York (1981).
10. N. Alizadeh, the third Congress of Chemistry of Islamic Azad university in Cooperation with Louis Pasteur university 10 & 11 April (2002) B-52.
11. J. Zagal. Coor. Chem., Rev. 89, (1992) 119.
12. N. Alizadeh and M.K. Amini, Iranian J. Chem. & Chem. Eng, Vol. 20 (2001) 1,15.
13. V. Gutmann and E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2 (1966) 257.
14. N. Alizadeh,. J. Sci., Az-Zahra Univ. 14 (2001)39.




[ Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-28 ]