مطالعه تشکیل کمپلکس دی‌اکسی وانادیم (V) با سرین و تعیین توابع ترمودینامیکی آن

دکتر حسین آقایی - گروه شیمی، دانشگاه تربیت معلم، تهران، ایران

دکتر فرخ قریب - گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

جعفر عابدینی - گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

با آنکه مقالاتی چند در مورد تشکیل کمپلکسهای وانادیم (V)، VO_2^+، با آمینو اسیدها و برهمکنشهای لیگاندهای بیولوژیکی با آن انتشار یافته است، اما نتایج کمّی معدودی در خصوص آنها در اختیار می‌باشد.ما در این پژوهش، چگونگی تشکیل کمپلکسهای دی‌اکسی وانادیم (V) را با DL سرین در گستره pH ۱ الی ۹ و قدرت یونی ۱ مول بر لیتر پرکلرات سدیم در چند دما به روشهای اسپکتروفتومتری و پتانسیومتری مورد مطالعه قرار داده و برخی اطلاعات ترمودینامیکی و ثابتهای پایداری برای دو کمپلکس از نوع My و MY_2^- را حساب کرده‌ایم. y^- آنیون آمینوکربوکسیلات را می‌رساند و M^+ یون فلزی مورد نظر را نشان می‌دهد.

مقدمه

در سالهای اخیر اهمیت و نقش ترکیبات وانادیم در بافتهای حیوانی و گیاهی مورد توجه قرار گرفته است (۱ - ۱۵). با آنکه مطالعات زیادی در خصوص تشکیل کمپلکسهای وانادیم صورت گرفته است، باز هم مسائل قابل پژوهش زیادی در ارتباط با آن در میان است (۱۶ - ۱۹). در این کار، تشکیل دو کمپلکس دی‌اکسی وانادیم با DL سرین از راه اسپکتروفتومتری در ناحیه UV و قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم در سه دما و در گستره pH ۱ الی ۹ مطالعه شده است و ثابتهای پایداری و مقادیر ΔG°، ΔH° و ΔS° تشکیل گونه‌های کمپلکس تشکیل شده، تخمین زده شده است. ثابت پروتونه شدن سرین در شرایط آزمایش که برای تخمین ثابت پایداری کمپلکسهای تشکیل شده لازم است، از راه پتانسیومتری تعیین گردیده است.

سرین علاوه بر دارا بودن گروههای کمپلکس دهنده معمولی که در آمینوکربوکسیلیک‌اسیدها موجودند، یک عامل کمپلکس دهنده دیگر، RO، نیز دارا است. در مورد تفکیک یک پروتون از گروه هیدروکسیل سرین اطلاعات متفاوتی در اختیار است. برای pK آن، مقادیر ۱۱/۰۲

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

در قدرت یونی ۰/۱ مول بر لیتر نیترات پتاسیم (۱۹)، ۱۱/۴۵ در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات‌سدیم (۲۰)، ۱۳/۶ در قدرت یونی نامشخص (۲۱) و بزرگتر از ۱۲ در قدرت یونی ۲/۲۵ مول بر لیتر نیترات سدیم (۲۲) گزارش شده است. از این مقادیر و چگونگی تغییرات جذب بر حسب pH (شکل ۱) می‌توان نتیجه گرفت که شرکت گروه RO به عنوان عامل کمپلکس دهنده تقریباً غیر محتمل است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده:

اسید پرکلریک، پرکلرات سدیم و ئیدروکسید سدیم با درجه خلوص بالا از شرکت Merck تهیه شدند. DL سرین و متاوانادات سدیم به ترتیب از شرکتهای Aldrich - Chemie و Riedel - De Haenag Seelze - Hannover تهیه شدند. محلول متاوانادات سدیم با سولفات آهن (II) استاندارد به روش تیتراسیون در مجاورت معرف (۲۳)، و همچنین اسیدپرکلریک و ئیدروکسید سدیم به ترتیب با محلولهای استاندارد پتاسیم ئیدروژن کربنات (۲۴) و اسیدپرکلریک تعیین غلظت شدند. در تمام آزمایشها از آب دو بار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $1/3 \pm 0/1\ (\mu ohm)^{-1}$ استفاده شد.

دستگاهها:

pH متر مورد استفاده از شرکت Eyela مدل PHM 2000 بوده است. غلظت یون ئیدروژن توسط الکترود شیشه‌ای Ingold UO 3234 و الکترود کالومل Ingold UO 3236 اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری، اسپکتروفتومتر UV - vis دو پرتوی Shimadzu 2100 مجهز به یک کامپیوتر از نوع Shimadzu GDU - 20 C و یک حمام آب از نوع Shimadzu TB 85 با دقت ، $\pm 0/1^{\circ}C$، مورد استفاده قرار گرفته است. محلول توسط یک پمپ مکنده، Sipper 260، و در یک سیکل بسته از ظرف واکنش که الکترودهای پتانسیومتر در آن قرار دارند به سل اسپکتروفتومتر و از آنجا به ظرف واکنش انتقال می‌یابد. بنابراین، جذب و pH محیط به طور همزمان در دمای ثابت قابل اندازه‌گیری بودند.

نتایج تجربی وتفسیر آنها

۱ - پروتونه شدن آمینو کربوکسیلیک اسید:

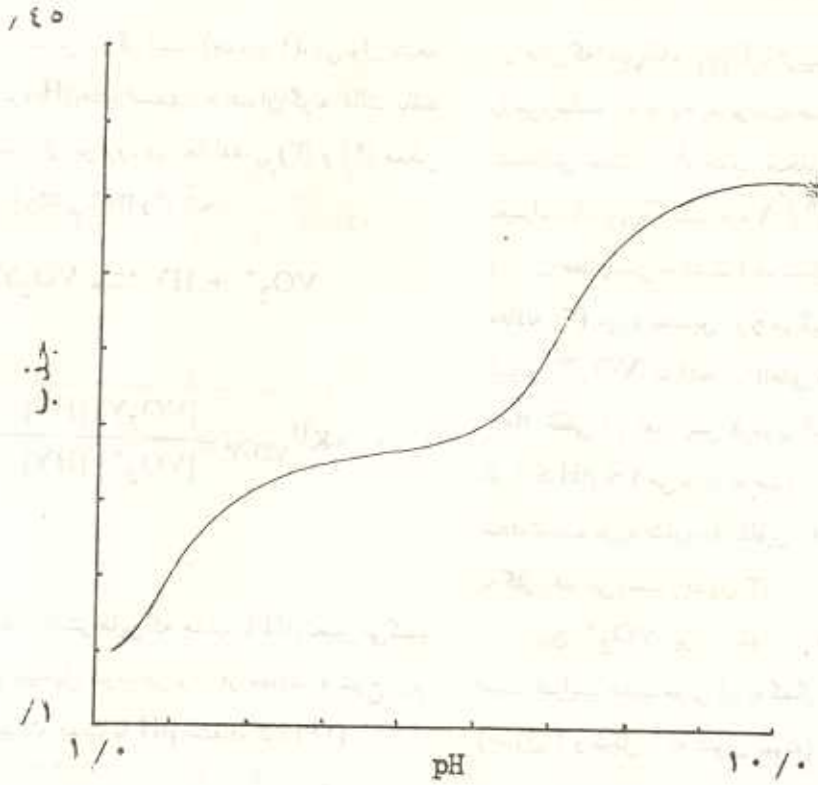
قبل از مطالعه سیستم "VO_2^+ - DL سرین" ثابت پروتونه شدن سرین را در شرایط بالا تعیین نمودیم. واکنش پروتونه شدن عبارت است از

$$H^+ + Y^- \rightleftharpoons HY \qquad (۱)$$

$$K_p = [HY] / [H^+][Y^-] \qquad (۲)$$

ثابت پروتونه شدن، Kp، از راه پتانسیومتری و با استفاده از برنامه کامپیوتری Harvard Graphic به روش غیر خطی به کار بردن حداقل مربعات تعیین گردیده است. (جدول ۱).

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]



شکل (۱) تغییرات جذب کمپلکسهای سرین - VO_2^+ بر حسب pH.

جدول ۱ ثابت پروتونه شدن سرین در سه دما و قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

دما /°C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_p \pm ۰/۰۵$	۸/۴۸	۸/۴۰	۸/۳۵

۲ - تشکیل کمپلکس از نوع MY

از بررسیهای به عمل آمده می‌توان اطمینان یافت که وانادیم (V) در محیط‌های اسیدی با pH < ۲/۵ به صورت یون VO_2^+ است (۲۵). از سوی دیگر، پولیمر شدن و هیدرولیز این یون در موقعی که غلظت لیگاند نسبت به آن بسیار بالا باشد، در pHهای کوچکتر از ۷/۵ قابل صرفنظر کردن است. (۲۶).

جذب محلولهایی که در آنها غلظت VO_2^+ ثابت و برابر با $۱/۰۰۰\times۱۰^{-۴}M$ بود و اما غلظت سرین در آنها بین $۱/۰۰۰\times۱۰^{-۲}M$ الی $۴/۰۰۰\times۱۰^{-۲}M$ متغیر بود مطالعه شد و دیده شد که جذب در گستره‌های ۱≤pH≤۲/۵ و ۶≤pH≤۹ شدیداً با pH تغییر می‌کند (شکل ۱). بدینسان می‌توان تشکیل دوگونه کمپلکس را در گستره‌های یاد شده پیش‌بینی کرد.

واکنش میان یون دی‌اکسی وانادیم و آمینو اسیدها یا آنیونهای مربوط به آنها در نخستین مرحله مطابق معادله کلی زیر است

$$VO_2^+ + H_{l-m}Y^{m-} \rightleftharpoons VO_2H_{l-m-n}Y^{(m+n-1)-} \quad (۳)$$

(l- تعداد عاملهای کربوکسیل در مولکول آمینو اسید را می‌رساند).

ثابت تشکیل واکنش بالا به صورت زیر داده می‌شود

$$K^H_{VO_2Y} = \frac{[VO_2H_{l-m-n}Y^{(m+n-1)-}][H^+]^n}{[VO_2^+][H_{l-m}Y^{m-}]} \quad (۴)$$

(در مورد سرین داریم $l=۱$)

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

چون ثابت پروتونه شدن سرین بزرگ است (جدول ۱)، می‌توان نتیجه گرفت که HY در گستره pHهای اسیدی، به عنوان گونه غالب باشد (HY سرین را می‌رساند). از این رو، در معادله‌های (۳) و (۴) ممکن است داشته باشیم $l=1$ ، $m=0$ و $n=1$ و از آنجا

$$VO_2^+ + HY \rightleftharpoons VO_2Y + H^+$$

(۳ تکراری)

$$K^H_{VO_2Y} = \frac{[VO_2Y]\,[H^+]}{[VO_2^+]\,[HY]}$$

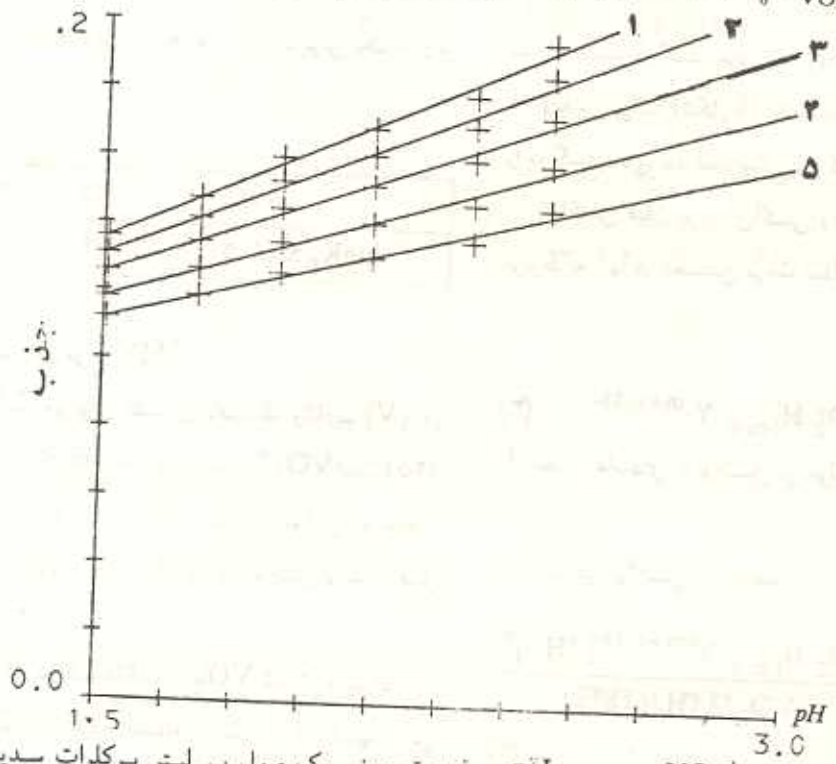
(۴ تکراری)

با فرض اینکه در هر یک از گستره‌هایی که جذب با pH تغییر می‌کند، فقط یک گونه کمپلکس تشکیل شود، می‌توان از معادله به شرح زیر برای تجزیه و تحلیل تغییرات جذب با pH استفاده کرد (۱۶)

در حالی که C_{VO_2} و C_{HY} به ترتیب غلظتهای مولی اولیه فلز و لیگاند را می‌رساند، ε_0 و ε_1 به ترتیب ضرایب جذب مولی یون فلزی و کمپلکس است، و A جذب محلول می‌باشد. بدین‌ترتیب چنانچه تغییرات C_{VO_2}/A نسبت به $(A - \varepsilon_0 C_{VO_2})\,[H^+]^n / A$ رسم شود و از آن خط راستی به دست آید، تشکیل کمپلکس مورد مطالعه بر اساس معادله (۳) مورد تصدیق قرار می‌گیرد. تغییرات یاد شده برای سیستم "سرین-VO_2^+" با انتخاب nهای مختلف ترسیم شده و تنها در ازای n=۱ خطی در آمد. پس فرمول کمپلکس تشکیل شده در گستره $1 \le pH \le 2/5$ می‌تواند به صورت VO_2Y باشد. از روی عرض از مبداء ترسیم مورد اشاره، به مقادیر ε_1 در دمای آزمایش و در طول موج به کار رفته می‌رسیم (جدول ۳).

چون VO_2^+ نیز در طول موجهای مورد مطالعه دارای جذب است، ضرایب جذب مولی آن به کمک اندازه‌گیریهای مستقل تعیین شد. (جدول ۲ و شکل ۲ به عنوان نمونه)

$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)\,(A - \varepsilon_0 C_{VO_2})\,[H^+]^n}{\varepsilon_1 K^H_{VO_2Y}(\varepsilon_1 C_{HY} - \varepsilon_0 C_{HY} - A + \varepsilon_0 C_{VO_2})\,.\,A} \qquad (۵)$$



شکل ۲ - نمایش تغییرات جذب VO_2^+ بر حسب pH در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم در ۳۰°C و در $C_{VO_2}=1/000\times10^{-4}M$، در طول موجهای (۱) ۲۶۰، (۲) ۲۶۵، (۳) ۲۷۰، (۴) ۲۷۵، (۵) ۲۸۰ نانومتر.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۲ میانگین ضرائب جذب مولی VO_2^+، ε_0 در دماها و طول موجهای مختلف و قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم و در شرایط $C_{VO_2}=۱/۰۰۰\times۱۰^{-۴}M$.

دما/°C \ λ/nm	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵
۲۵	۵۲۳	۲۸۲	۴۲۹	۳۶۸
۳۰	۵۹۵	۵۵۱	۴۸۷	۴۱۳
۳۵	۷۰۴	۶۳۸	۵۶۳	۴۷۶

جدول ۳ - میانگین ضرایب جذب مولی کمپلکس VO_2Y در چند دما و در طول موجهای مختلف و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم و در غلظتهای $C_{VO_2}=۱/۰۰۰\times۱۰^{-۴}M$ و $C_{HY}=(۱/۰۰۰-۴/۰۰۰)\times۱۰^{-۴}M$

دما/°C \ λ/nm	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵
۲۵	۲۶۱۲	۲۴۳۷	۲۲۴۲	۲۰۳۲
۳۰	۲۴۱۵	۲۲۴۷	۲۰۶۲	۱۷۹۵
۳۵	۲۲۵۲	۲۰۹۷	۱۸۹۰	۱۷۱۵

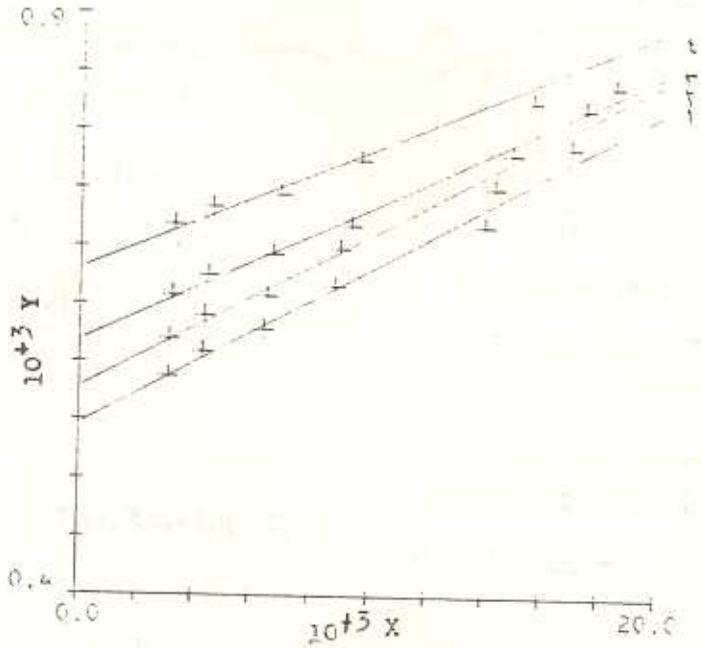
اکنون اگر $\bar{\varepsilon}$ را مطابق معادله زیر تعریف کنیم (۲۷)

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\varepsilon_0[VO_2^+]}{[VO_2^+]+[VO_2Y]}+\frac{\varepsilon_1[VO_2Y]}{[VO_2^+]+[VO_2Y]} \qquad (۶)$$

به کمک آن می‌توانیم متوسط نسبت تعداد لیگاند به یون فلزی راکه با $\bar{n}$ نشان می‌دهند به شرح زیر بدست آوریم

$$\bar{n}=\frac{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_0}{\varepsilon_1-\varepsilon_0} \qquad (۷)$$

مقدار $\bar{n}$ برای کمپلکس VO_2Y در $۱\leq pH\leq ۲/۵$ برابر با ۰/۹۸ به دست می‌آید که مؤید تشکیل کمپلکس ۱:۱ است و در نتیجه ثابت تشکیل $K^H_{VO_2Y}$ در واکنش (۳) به کمک شیب معادله (۵) به دست خواهد آمد که مقادیر آن در جدول (۴) داده شده است.



شکل ۳ - نمایش تغییرات $y=۱۰^{۳}C_{VO_2}/A$ بر حسب $x=۱۰^{۳}(A-\varepsilon_0 C_{VO_2})[H]^+/A$ در طول موجهای (۱) ۲۶۰، (۲) ۲۶۵، (۳) ۲۷۰، (۴) ۲۷۵ نانومتر و در دمای ۳۰°C.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۴- میانگین مقادیر $\log K^{H}_{VO_2Y}$ در دماهای مختلف.

دما/°C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K^{H}_{VO_2Y}$	۰/۵۱	۰/۴۵	۰/۳۲

با توجه به معادله (۸) و در دست داشتن Kp و $K^{H}_{VO_2Y}$، ثابتهای پایداری کمپلکس VO_2Y در دماهای آزمایش محاسبه خواهد شد. (جدول ۵).

$$K_{VO_2Y} = \frac{[VO_2Y]}{[VO_2^+]\,[Y^-]} = K^{H}_{VO_2Y} \cdot K_p \qquad (۸)$$

جدول ۵- میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y}$ در دماهای مختلف.

دما/°C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_{VO_2Y}$	۸/۹۸	۸/۸۵	۸/۷۰

۳- تشکیل کمپلکس MY_2

با توجه به شکل (۱)، احتمال تشکیل گونه دیگری از کمپلکس در محدوده pH ۶ الی ۹ مطابق معادله زیر قوت می‌گیرد

$$VO_2Y + HY \rightleftharpoons VO_2Y_2^- + H^+$$

ثابت تشکیل این‌گونه کمپلکس به صورت زیر داده می‌شود

$$K^{H}_{VO_2Y_2} = \frac{[VO_2Y^-_2][H^+]}{[VO_2Y]\,[HY]} \qquad (۱۰)$$

با در نظر گرفتن تساویهای (۱۱ الی ۱۳) در گستره pH ۶ الی ۹

$$\varepsilon_1[VO_2Y] + \varepsilon_2[VO_2Y_2^-] \qquad (۱۱)$$

$$= [VO_2Y] + [VO_2Y_2^-] \qquad (۱۲)$$

$$= [HY] + 2[VO_2Y_2^-] \qquad (۱۳)$$

به معادله (۱۴) می‌رسیم که در آن ε_2 ضریب جذب مولی کـ $VO_2Y_2^-$ است.

بـا رسـم نـمایش تـغییرات $y = C_{VO_2}/A$ بـر $x = (A - \varepsilon_1 C_{VO_2})\,[H^+]/A$ خـط مـستقیمی بـه می‌آید، شکل (۴)، که نشان دهنده تشکیل یک گونه کمپلکس د فرمول $VO_2Y_2^-$ است. ε_2 از روی عرض از مبداء این خط محاسبه است که مقادیر آن در جدول (۶) داده شده است.

جدول ۶ - میانگین ضرایب جذب مولی کمپلکس $VO_2Y_2^-$ د دما و در طول موجهای مختلف و در قدرت یونی یک مول بـ پـرکلرات سـدیم، در غـلظتهای $C_{VO_2} = ۱/۰۰۰ \times ۱۰^{-۴}M$ $C_{HY} = ۱/۰۰۰ \times ۱۰^{-۴}M$.

دما/°C \ λ/nm	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵
۲۵	۲۷۳۸	۳۷۸۶	۳۶۳۸	۳۲۳۶
[illegible]	۳۶۱۱	۳۶۴۱	۳۴۷۵	۳۰۸۱
[illegible]	۳۷۳۳	۳۸۳۸	۳۶۹۰	۳۳۰۵

می‌توان با مرتب کردن معادله (۶)، در گستره pH الی میانگین تعداد لیگاند به فلز، $\bar{n}$، را در کمپلکس $VO_2Y_2^-$ بـ معادله (۱۵) تعیین نمود.

$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\,(A - \varepsilon_1 C_{VO_2})\,[H^+]}{K^{H}_{VO_2Y_2}\,\varepsilon_2\,(\varepsilon_2 C_{HY} - \varepsilon_1 C_{HY} - \varepsilon_2 C_{VO_2} - 2\varepsilon_1 C_{VO_2} + 3A)\,A} \qquad (۱۴)$$

[Downloaded from c4i2015.khu.ac.ir on 2024-10-12]

$$\bar{n} = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \qquad (۱۵)$$

از این راه مقدار $\bar{n}$ برای کمپلکس $VO_2Y_2^-$ در محدوده pH یاد شده برابر با ۱/۹۵ به دست می‌آید. این جواب مؤید تشکیل کمپلکس ۱:۲ است. از این رو، ثابت تشکیل در واکنش (۹)، $K^H_{VO_2Y_2}$، از شیب معادله (۱۴) قابل تخمین است. مقادیر حاصل از این تخمین در جدول (۷) داده شده است.

جدول ۷- میانگین مقادیر $\log K^H_{VO_2Y_2}$ در دماهای مختلف.

دما/$^\circ C$	۲۵	۳۰	۳۵
$-\log K^H_{VO_2Y_2^-}$	۶/۰۱	۵/۶۳	۵/۳۶

با توجه به معادله (۱۶) می‌توان ثابت پایداری کمپلکس $VO_2Y_2^-$ را از نتایج جمع‌آوری شده در جدول (۷) و مقادیر $K^H_{VO_2Y_2}$ و Kp حساب کرد جوابهای حاصل از این محاسبه در جدول (۸) جمع‌آوری شده است.

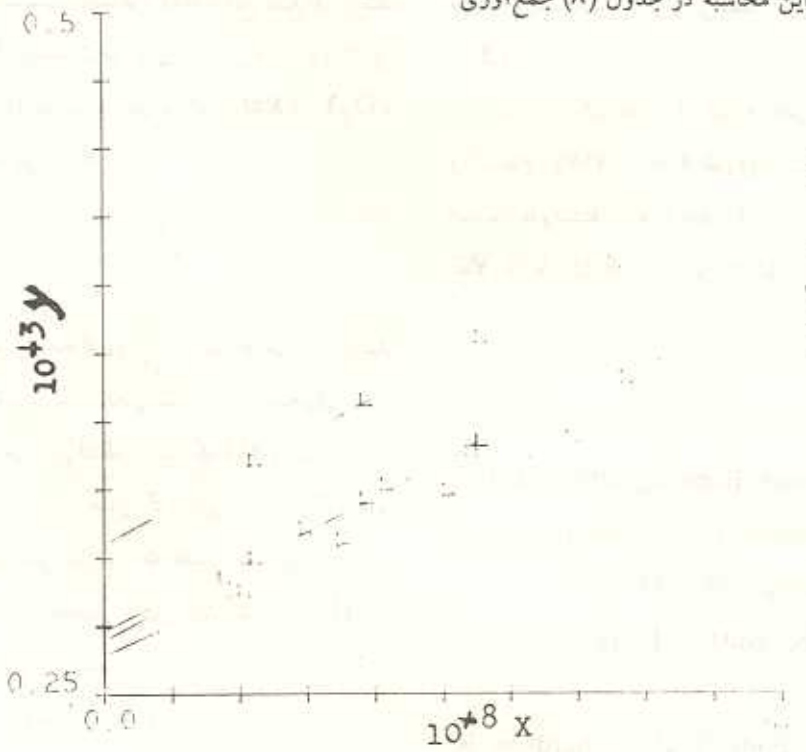
$$K_{VO_2Y} = \frac{[VO_2Y_2^-]}{[VO_2^+][Y^-]^2} = K^H_{VO_2Y}\, K^H_{VO_2Y_2}\, K^2_p \qquad (۱۶)$$

جدول ۸- میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y_2}$ در چند دما.

دما/$^\circ C$	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_{VO_2Y_2}$	۱۱/۵۲	۱۱/۶۲	۱۱/۷۲

۴- تعیین برخی توابع ترمودینامیکی تشکیل کمپلکسهای VO_2Y و $VO_2Y_2^-$

به کمک نتایج جمع‌آوری شده در جدولهای ۵ و ۸ در مورد بستگی ثابتهای پایداری با دما، می‌توان مقادیر ΔH°، ΔS° و ΔG° وابسته به واکنشهای تشکیل کمپلکسهای VO_2Y و $VO_2Y_2^-$ را تخمین زد. نتایج حاصل از آن در جدول (۹) داده شده است.



شکل ۴- نمایش تغییرات $y = C_{VO_2} / A$ بر حسب $x = (A - \varepsilon_1 C_{VO_2})[H]^+ / A$ در $35^\circ C$ و قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم در طول موجهای، (۱) ۲۶۰، (۲) ۲۶۵، (۳) ۲۷۰، (۴) ۲۷۵ نانومتر.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۹ - مقادیر ΔH°، ΔS° و ΔG° برای تشکیل کمپلکسهای VO_2Y و $VO_2Y_2^-$.

گونه مورد نظر	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol K	ΔG° kJ/mol
VO_2Y	-۴۹/۴	۷/۱	-۵۱/۳
$VO_2Y_2^-$	۳۵	۳۳۹	-۶۶

بحث

از دقت نمودن در شکل (۱) که تغییرات جذب محلول دارای VO_2^+ و HY با pH را نشان می‌دهد، آشکار می‌شود که جذب محلول در pHهای بین ۱ تا ۲/۵ و ۶ الی ۹ شدیداً تابع pH است. از این نکته می‌توان به تشکیل دوگونه کمپلکس پی‌برد. همانطور که پیش از این استدلال شد، این دو گونه به احتمال قوی یکی VO_2Y و دیگری $VO_2Y_2^-$ است. گذشته از آن، دیده می‌شود که جذب کمپلکس تشکیل شده در pHهای مابین ۶ الی ۹ بیشتر از کمپلکس تشکیل شده در pHهای ما بین ۱ الی ۲/۵ است و جذب این آخری به نوبه خود بیش از جذب VO_2^+ است. بدین ترتیب، همانطور که از نتایج جمع‌آوری شده در جدولهای (۲)، (۳) و (۶) پیداست می‌توان ترتیب $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 > \varepsilon_0$ را مورد تأیید قرار داد. از دقت نمودن در واکنش تشکیل VO_2Y می‌توان به نتیجه‌گیریهای جالبی رسید

$$VO_2^+ + Y^- \rightleftharpoons VO_2Y \qquad (۱۷)$$

کمپلکس تشکیل شده به دلیل بار مخالف واکنش دهنده‌ها می‌تواند پایدار باشد. این پایداری با استفاده از یک مدل ساده الکتروستاتیکی قابل توضیح است. با توجه به آن، می‌توان انتظار داشت که ΔH° واکنش (۱۷) منفی باشد. از نظر ΔS°، چون اتمسفر حلالی گونه‌های باردار از گونه‌های بدون بار منظم‌تر است، پیش‌بینی می‌شود که تغییر آنتروپی وابسته به واکنش (۱۷) مثبت باشد. نتایج حاصل از این کار منفی بودن ΔH° و مثبت بودن ΔS° یاد شده را تأیید می‌کند.

تغییر آنتروپی استاندارد، ΔS°، وابسته به واکنش

$$VO_2^+ + 2Y^- \rightleftharpoons VO_2Y_2^- \qquad (۱۸)$$

با تکیه بر دلایلی که برای واکنش (۱۷) بیان شد، پیش‌بینی می‌شود که مقدار مثبتی باشد. در خصوص ΔH°، محاسبات این مقاله مثبت بودن آن را اعلام می‌کند. برای توجیه این نتیجه تجربی می‌توان واکنش (۱۸) را حاصل دو مرحله زیر در نظر گرفت.

$$VO_2^+ + Y^- \rightleftharpoons VO_2Y \qquad (الف)$$

$$VO_2Y + Y^- \rightleftharpoons VO_2Y_2 \qquad (ب)$$

همانطور که در خصوص واکنش (۱۷) پیش‌بینی شد، تغییر آنتالپی وابسته به مرحله (الف) منفی است، امّا در مورد مرحله (ب) با توجه به ممانعت فضایی ناشی از حجیم بودن لیگاند و دافعه‌های واندروالسی ابرهای الکترونی گونه‌های شرکت کننده در کمپلکس، انتظار می‌رود که واکنش تشکیل گونه $VO_2Y_2^-$ از Y^- و VO_2Y گرماگیر باشد. ΔH° این مرحله با استفاده از نتایج تجربی به دست آمده برای واکنشهای (۳) و (۵) در این پژوهش، قابل تخمین است. محاسبه نشان می‌دهد که این ΔH° مثبت است و مقدار آن چنان است که ΔH° منفی مربوط به واکنش (۱۷) را تحت‌الشعاع قرار می‌دهد و در نتیجه ΔH° واکنش (۱۸) مثبت می‌گردد.

در هر حال، تغییر آنتالپی و تغییر آنتروپی استاندار وابسته به واکنشهای (۱۷) و (۱۸) طوری است که تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد وابسته به آنها منفی است و در ضمن پایداری کمپلکس $VO_2Y_2^-$ ناشی از مثبت بودن ΔS° آن است.

REFERENCES

1- N. D. Chasteen, Struct. Bonding, 1983, 53, 105.

2- K. Kustin, G.C.Mcleod, T. R. Gilbert and R. Briggs, Struct. Bonding, 1983, 53, 139.

3- D. W. Boyd and K. Kustin, Inorg. Biochem., 1984, 6, 311.

4- R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins and J. R. Postgate, Nature, 1986, 322, 388

[Downloaded from ca12016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

5- E. de Bore, Y. V. Kooyk, M. G. M. Tromp, H. plat and R. Wever, Biochem. Biophys. Acta, 1986, 869, 48

6- R. C. Bruening, E. M. Oltz, J. Furukawa, K. Nakanishi and K.Kustin, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 5298.

7- R. J. Seltzer, Chem. Engng. News, 1985 63, 67.

8- P. Frank, R. M. K. Carlson and K. O. Hodgson, Inorg. Chem., 1986, 25, 470.

9- S. G. Brand, C. J. Hawkins and D. L. Parry, Inorg. Chem., 1987, 26, 627.

10- R. D. Gillard and R.J.Lancashire, Phytochem., 1984, 23 179.

11- J. Felcman, M. C. T. A. Vaz and J. J. R. Frausto da Silva, Inorg. Chim. Acta, 1984, 93, 101.

12- H. Kneifel and E. Bayer, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 3075.

13- G . Andergg. E. Koch and E. Bayer, Inorg. Chim. Acta, 1987, 127, 183.

14- M. A. Nawi and T. L. Riechel, Inorg. Chim. Acta, 1987, 136, 33.

15- L. F. Vilas - Boas and J.Costa Pessoa, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1987.

16- F. Charib, S. A. Khorrami and K. Zare, J. Chem. Eng. Data, 1993, 38, 602.

17- S. A. Khorrami, F. Gharib, K. Zare and H. Aghai, Iran, J. Chem. Eng., 1992, 11, 19.

18- F. Gharib, K. Zare and S. A. Khorrami, J. Sci. Az - Zahra Univ., 1994, 1, 33

19- L. D. Pettit and J. L. Swash, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 2416.

20- P. Grenouillet, R. P. Martin, A. Rossi and M. Ptak, Biochem. Biophs. Acta, 1973, 322, 185.

21- D. A. Metzler, Biochemistry, The Chemical Reactions of living Cells, Academic Press, New YorK, 1977.

22- J. Costa Pessoa, L. F. Vilas Boas and R. D. Gillard, Polyhedron, 1989, 8, 9, 1172.

23- G. Charlot, Les Methods de la Chimic Analytique, Analyze Quantitative, 4th. Ed., Masson, Paris, 1961.

24- J. Lagrange, K. Aka and P. Lagrange, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984, 239.

25- F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, 3th. Ed., New York, 1972.

26- K. Zare, J. Lagrange and P.Lagrange, Inorg. Chem., 1979, 18, 568.

27- M. T. Beck and I. Nagypal, Chemistry of Complex Equilibria, Ellis Horwood limited, New York, 1990.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]