

آزمایشهای انجام شده

۱- مواد شیمیائی مورد استفاده:

پرکلرات سدیم، اسید پرکلریک، مونوانادات سدیم، مولیبدات سدیم، تنگستات سدیم، اسید اتیلن دی آمین تترا استیک و اسید نیتریلوتری استیک از شرکت مرک Merck و هیدروکسید سدیم از شرکت پرولابو ProLabo.

اسید ایمینودی استیک و اسید اتیلن دی آمینودی استیک از شرکت فلوکا Fluka که با آب مقطر دوبار متبلور شده است. غلظت این اسیدها به روش سنجش حجمی و pH سنجی تعیین شده است.

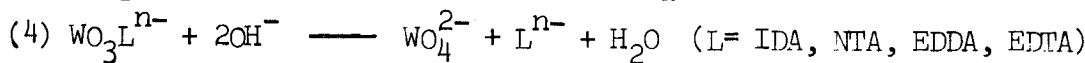
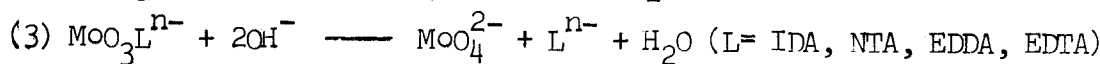
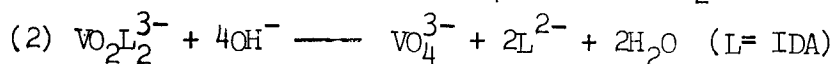
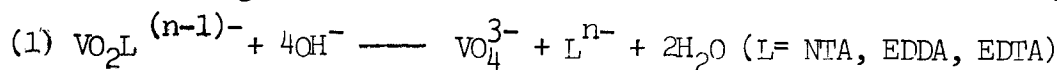
معرفهارا خالص سازی نکرده ایم و محلول اسید پرکلریک در برابر KHCO_3 خالص، استاندارد شده است. محلول هیدروکسید سدیم عاری از کربنات را با استفاده از محلول ۵۰٪ تجارتی تهیه کرده و از میان یک فیلتر شیشه ای G_4Jena عبور داده ایم. بدین ترتیب رسوب کربنات جدا و در یک بطری پلی اتیلن ذخیره می شود. محلول رقیق NaOH نیز با استفاده از آب مقطر جوشیده تهیه و محلول ۵۰٪ وزنی آن تحت جریان نیتروژن خالص، با HClO_4 استاندارد شده است.

برای اینکه در تمام مطالعات سینتیکی از تشکیل کمپلکسهای ۱:۱ اطمینان پیدا کنیم محلول کمپلکس آمینو کربوکسیلاتها را با کیلات کننده کافی و pH معین و مناسبی اختیار کرده ایم.

البته در مورد وانادיום IDA کمپلکسهای ۱:۲ نیز تشکیل می شود. مقدار محلول سود به کار رفته برای تجزیه کمپلکس طوری است که لیگاند اضافی، به سرعت خنثی شده و به نمک یعنی L^{n-} تبدیل می شود. یعنی در واقع می توانیم غلظت OH^- را در جریان انجام واکنش که ظاهراً "از مرتبه اول است ثابت فرض کنیم. در واقع یون OH^- اضافی به ما اجازه می دهد تا از واکنش عکس یعنی تشکیل کیلات چشم پوشی کنیم.

۲- دستگاههای به کار رفته:

باتوجه به اینکه واکنشها سریع انداز روش اندازه گیری از



در این مقاله درباره اختلاف بین پایداری کمپلکسها بحث شده است. اگر لیگاندی دارای محلهای خالی، جایگزین لیگاندی شود که تمام نقاط کیلات شوند آن اشغال شده است. ثابتهای سرعت K_a و K_b صد تا هزار مرتبه کوچکتر می شوند. می توان چنین تفسیر کرد که پایداری سیستم به سبب اثر القائی گروه CH_3COO^- غیر متصل به فلز، کم می شود.

مقدمه

با وجودی که تاکنون مطالعات فراوانی در مورد کمپلکسهای وانادیوم (V) و مولیبیدن (VI) و تنگستن (VI) به عمل آمده است، پژوهشهای زیادی در مورد سینتیک و سرعت تجزیه کمپلکسهای این فلزات با لیگاندهای آمینو کربوکسیلیک انجام نگرفته است از این رو فقط تفکیک کمپلکسهای حاصل از مولیبیدن (VI) و تنگستن (VI) با نیتریلوتری استات و نیز تشکیل کمپلکس پروانادیل با لیگاندهای زیر بررسی شده است.

اسید اتیلن دی آمینو تترا استیک EDTA (۳-۷-۱).

اسید اتیلن دی آمینو دی استیک EDDA (۷).

اسید نیتریلوتری استیک NTA (۷-۴-۳).

اسید ایمینودی استیک IDA (۷).

این بررسی به ما امکان داده است که یک مکانیسم کلی برای تجزیه کمپلکسهای اکسیژن دار فلزی (اکسوفلز) با آمینو کربوکسیلاتها پیشنهاد کنیم.

این مطالعات سینتیکی، با استفاده از روش جریان ایستاده در 25°C و در محیط آبگین، در محلول پرکلرات سدیم سه مولار، انجام گرفته است.

ثابتهای پایداری کمپلکسها در دمای 25°C و در محلولی به غلظت متوسط سه مولار محاسبه شده است.

همچنین شرایط آزمایش طوری مهیا شده است که تنها کمپلکسهای ۱:۱ تشکیل شود. ولی در مورد وانادیوم IDA، علاوه بر کمپلکسهای ۱:۱ کمپلکسهای ۲:۱ نیز تشکیل می شود. در حضور یونهای هیدروکسیل اضافی، واکنشها را به صورت زیر می توان نوشت:

یک طرف لیگاندهای بدون پروتون، و از طرف دیگر یونهای اورتوانادات، مولیبدات خنثی و تنگستات خنثی هستند. محلولها به طریقه‌ای تهیه شده‌اند که عمل کمپلکس شدن کامل است. pH محلول را بین ۵ و ۷ طوری تنظیم می‌کنیم که در داخل محلول تنها یک کمپلکس بدون (H^+) پروتون وجود داشته باشد.

واکنشهای تفکیکی به وسیله اسپکتروفتومتری بین ۲۵۰ nm تا ۳۲۰ nm مطالعه شده‌اند. با توجه به غلظت یونهای OH^- اضافی در مقایسه با غلظت کیلاتها، سرعت واکنشها نسبت به غلظت کیلات از یک قانون شبه مرتبه اول پیروی می‌کند و معادله آن به صورت زیر است.

$$v = \frac{-d[\text{کیلات}]}{dt} = K_{obs} [\text{کیلات}]$$

مقادیر K_{obs} ثابت سرعت شبه مرتبه اول را برای واکنشهای (۱) و (۲) و (۳) و (۴) با تغییر غلظت OH^- برای کلیه لیگاندها محاسبه و نمودارهای مربوط را به شرح زیر رسم کرده‌ایم. همچنین در هر آزمایش با توجه به مقدار اضافی OH^- از واکنش معکوس یعنی تشکیل کمپلکس صرف نظر کرده‌ایم. بنابراین نمودار $\ln(A_j - A_\infty)$ بر حسب زمان، برای ۹۵٪ از واکنش، خطی است A_j و A_∞ مقادیر جذب سیستم در زمانهای t_j و ∞ است و از شیب هر منحنی، مقدار K_{obs} به روش کمترین مربعات تعیین می‌شود.

منحنی تغییرات $K_{obs} = f(OH^-)$ در شکل‌های ۵ و ۴ و ۶ برای کیلاتهای مختلف از لحاظ لیگاند و فلز رسم شده‌است. چنانکه دیده می‌شود تابع $K_{obs} = f(OH^-)$ در شکل ۴ برای وانادیوم از نوع سیگموئید و در شکل‌های ۵ و ۶ برای مولیبدن و تنگستن از نوع هیپربولیک (هذلولی) است. در هر حالت به نظر می‌رسد وقتی که غلظت یون OH^- افزایش می‌یابد، سرعت واکنش تفکیک به طرف یک حد میل می‌کند. از این مشاهدات چنین برمی‌آید که یک مرحله نزدیک به تعادل وجود دارد که می‌تواند به تشکیل یک کمپلکس به صورت یک لایه خارجی با یونهای OH^- بستگی داشته باشد.

نوع اسپکتروفتومتری با جریان ایستاده استفاده کرده‌ایم. شکل ۱ طرح‌واره دستگاه اسپکتروفتومتر با جریان ایستاده دو روم گیبسون (۱) را نشان می‌دهد.

چنانکه ملاحظه می‌شود، دو سرنگ تزریق موازی برای آوردن محلولهای مورد آزمایش وجود دارد. شیوه کار بدین صورت است که عمل تزریق با یک دکمه انجام می‌شود. سپس محلول مورد آزمایش درون اتاقک مخلوط می‌رود و پس از همگون شدن برای قرار گرفتن در مسیر اشعه نوری وارد سلول اندازه‌گیری می‌شود. سرانجام جریانی به نام تریگر به قسمت الکترونی متصل می‌شود و تغییرات جذب نسبت به زمان را بر روی نوسان نگار برای مطالعه ظاهر می‌سازد.

شکل ۲ نمای کامل دستگاه اسپکتروفتومتری تک شعاعی را نشان می‌دهد.

این دستگاه چهار قسمت اصلی دارد:

- ۱- قسمت هیدرولیک، ۲- قسمت اپتیک
- ۳- قسمت الکترونیک، ۴- مجموعه‌ای برای تنظیم درجه حرارت.

داده‌های مربوط به آزمایش را به حافظه کامپیوتری که به دستگاه اسپکتروفتومتری واصل است وارد می‌کنیم و با رابطه مشخصی در خط محاسبه قرار می‌دهیم.

نتایج آزمایش بر روی کاغذ کامپیوتر و یا نوار سوراخ شده و یا بر روی رسم‌کننده منحنی E4ST ضبط می‌شود. به عنوان مثال، شکل ۳ نمونه‌ای از نتایج آزمایش را که به وسیله رسم‌کننده منحنی E4ST به دست آمده است نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌شود با استفاده از نمودار:

$$\ln(A_j - A_\infty) = F(t_j)$$

مقادیر ضریب زاویه و عرض از مبدا K_{obs} و $\ln(A_0 - A_\infty)$ را می‌توان محاسبه کرد.

اندازه‌گیری pH با pH سنج تکوسل (۲) انجام گرفته‌است. الکتروود شیشه‌ای، الکتروود بکمن ۳-۳۹۰۹۹ برای محیط بازی است و الکتروود مرجع، الکتروود $Ag/AgCl$ تهیه شده به روش برون Brown است.

۳- نتایج و تفسیر آنها:

محصولات واکنشهای (۱) و (۲) و (۳) و (۴)، از

$$V = K_{ols} [\text{کیلات}]_o = \frac{K_1 + K_2 K_o [\text{OH}^-]^q}{1 + K_o [\text{OH}^-]^q} [\text{کیلات}]$$

$$[\text{کیلات}]_o = [\text{کیلات}, m\text{H}_2\text{O}] + [\text{کیلات}, q\text{OH}^- \text{ و } p\text{H}_2\text{O}]$$

در این رابطه برای کیلاتهای وانادیوم $q=2$ برای کیلاتهای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) $q=1$ است. در معادله بالا از طرفی، یک مرحله نزدیک به تعادل سریع بین دو کمپلکس باکره خارجی داریم که مربوط به رقابت بین یونهای OH^- و ملکولهای H_2O برای داشتن یک محل در داخل کره کئوردیناسیون خارجی کیلات است و از طرف دیگر دو مرحله موازی عمل جایگزینی کندیکی به وسیله آب H_2O و دیگری توسط یون OH^- وجود دارد. این جایگزینیها چنانچه اشاره شد از مرتبه اول هستند.

تعیین مقادیر K_1, K_2, K_o از راه محاسبه به روش کمترین مربعات امکان پذیر است. جدول ۱ مقادیر محاسبه شده K_1, K_2, K_o را نشان می دهد. مقادیر محاسبه شده و آزمایش باهم توافق خوبی دارند.

از آنجائی که در تشکیل کره خارجی کمپلکس (ثابت تعادل K_o)، واکنش خیلی سریع است (زمان نیم عمر واکنش 10^{-9} تا 10^{-10} ثانیه است)، می توان نتیجه گرفت که مرحله تعیین کننده سرعت تفکیک کمپلکس توسط یونهای OH^- احتمالاً "مرحله جایگزین شدن یک لیگاند در کره خارجی کمپلکس است. این جایگزینی بین یونهای هیدروکسیل از کره خارجی و یک گروه کیلات پیوسته به فلز اتفاق می افتد. این مرحله مربوط به ثابت سرعت شبه مرتبه اول است زیرا واکنش بدون درگیر شدن مستقیم و حمله بر کره خارجی کمپلکس رخ می دهد. واکنش تفکیک کمپلکس مستقیم (ثابت سرعت K_1) نیز مشابه جایگزینی بین ملکولهای آب از کره خارجی و گروه کیلات انجام می گیرد.

بحث:

- ۱- مقایسه ثابتهای سرعت تعیین شده برای کمپلکهای (۱): نخست نتایج به دست آمده برای کیلاتهای (۱): را باهم مقایسه می کنیم. یعنی حالت کیلات وانادیوم (V) با IDA را جداگانه بررسی خواهیم کرد. جدول ۱ مقادیر ثابتهای سرعت K_1 و K_2 را نشان می دهد چنانکه ملاحظه

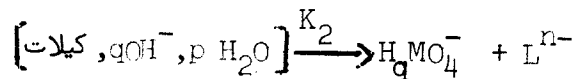
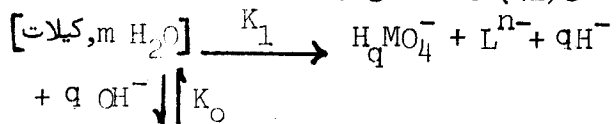
در این شرایط، قانون سرعت باید یک تابع ریاضی از نوع رابطه زیر باشد.

$$V = K_{ols} \text{ کیلات} = \frac{K_a + K_b K_c [\text{OH}^-]^q}{1 + K_o [\text{OH}^-]^q} \text{ کیلات}$$

در رابطه فوق برای تنگستن (VI) و مولیبدن (VI) $q=1$ و برای وانادیوم (V) $q=2$ است. نتایج به دست آمده از آزمایشها نیز این قانون را تأیید می کند. بنابراین می توان مکانیسمی برای عمل پیشنهاد کرد.

کیلاتهایی که تفکیک آنها مطالعه شده است یک مرکز کئوردیناتور هشت وجهی دارند. عمل جایگزینی هشت وجهی، مرحله کند جایگزین شدن در این کمپلکسهاست که در داخل یک لایه کئوردیناسیون خارجی انجام می گیرد. این عمل جایگزینی خواه به وسیله یونهای OH^- و خواه به وسیله H_2O به موازات یکدیگر صورت می پذیرد.

معادله استوکیومتریک زیر، تعادلی را نشان می دهد که درگیر شدن کمپلکس با دویون OH^- برای کیلات وانادیوم (V) و تنها یک یون OH^- برای کیلاتهای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) را شامل می شود:



در این معادله M معرف وانادیوم (V)، مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) است. همچنین L یک کیلات با n عامل کربوکسیلیک بوده و مقدار q برابر با ۲ برای کمپلکسهای وانادیوم (V) و برابر با ۱ برای کمپلکسهای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) است.

هریک از این واکنشها با توجه به مراحل که در آن $\text{H}_2\text{VO}_4^-, \text{HMO}_4^-, \text{HWO}_4^-$ یا خنثی می شوند یا تبدیل ساختمان هشت وجهی به ساختمان چهار وجهی پیش می روند. این واکنشها برای محلولهای رقیق ایزوبلی آنیونهای فلزات خیلی سریع هستند. بنابراین قانون سرعت مربوط به آن چنین تعیین می شود.

با توجه به این حقیقت که مطالعه عمل جایگزینی در داخل کمپلکس با کرهٔ خارجی انجام می‌گیرد، نمی‌توان بین مکانیسمهای از نوع SN_1 و SN_2 یکی را انتخاب کرد.

نتایج به دست آمده هم با جایگزینی یک مولکولی و هم با جایگزینی دو مولکولی سازگار است.

می‌شود مقادیر K_2 همواره بیشتر از K_1 است. بنابراین یونهای هیدروکسیل بهترین نوکلئوفیل در مقام مقایسه با آب اند. اثر لیگاند بر فعالیت کیلات ۱:۱ را در مقایسه با مقادیر K_1 و K_2 از یک طرف و با ساختار مربوط از طرف دیگر می‌توان مشاهده کرد.

یک تغییر فاحش در ثابتهای سرعت K_1 و K_2 برای فلز معین زمانی مشاهده می‌شود که یک لیگاند دارای محللهای خالی، جایگزین لیگاندی شود که تمام محللهای کیلات شونده آن اشغال شده است. در این صورت، ثابتهای سرعت پاده شده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ بار کوچک می‌شوند.

تفسیر این امر می‌تواند چنین باشد که پایداری سیستم در اثر گروه $-CH_2COO^-$ غیر متصل به فلز به طور قابل ملاحظه‌ای کم می‌شود. این گروهها بدون شک بر روی ازت موجود در لیگاند که متصل به فلز است اثر القایی دارند.

۲- بررسی تجزیه کیلاتهای ۲:۱ در وانادیوم (V) با IDA:

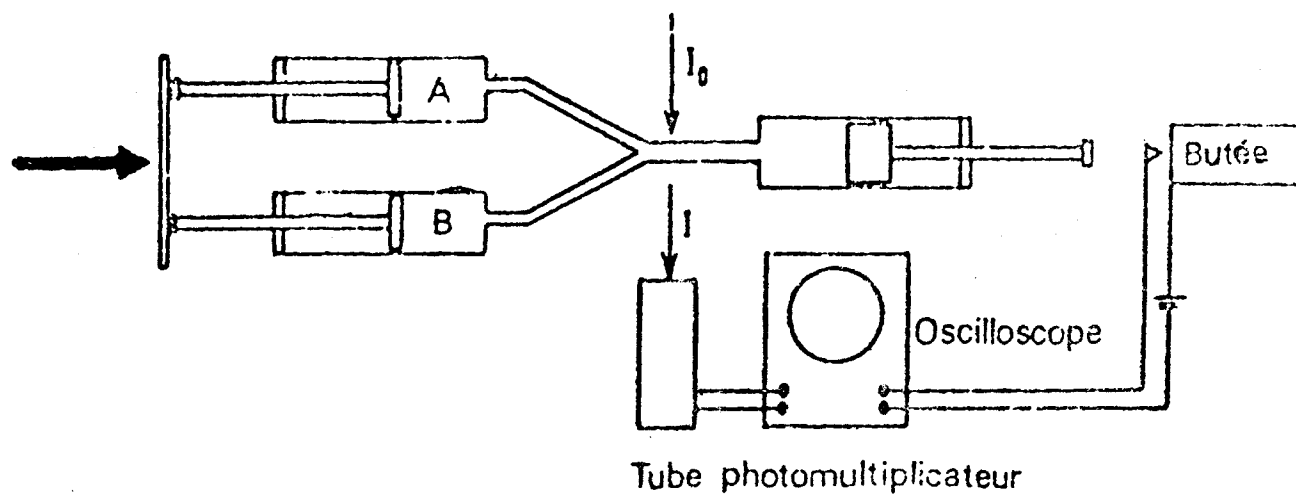
جدول ۲ نتایج به دست آمده از تفکیک کیلات وانادیوم $IDA-V$ را که مربوط به یک مرکز کئوردیناتور دولیگاندی است نشان می‌دهد.

چنانکه دیده می‌شود مقادیر K_1 و K_2 با آنچه که می‌توان برای کمپلکسهای ۱:۱ انتظار داشت قابل مقایسه است و در واقع K_2 قدری ضعیف به نظر می‌رسد. اما اهمیت اختلاف در اینجاست که مقدار K_2 کوچکتر از K_1 است که نتیجه‌ای مهم و بالاتر از انتظار است.

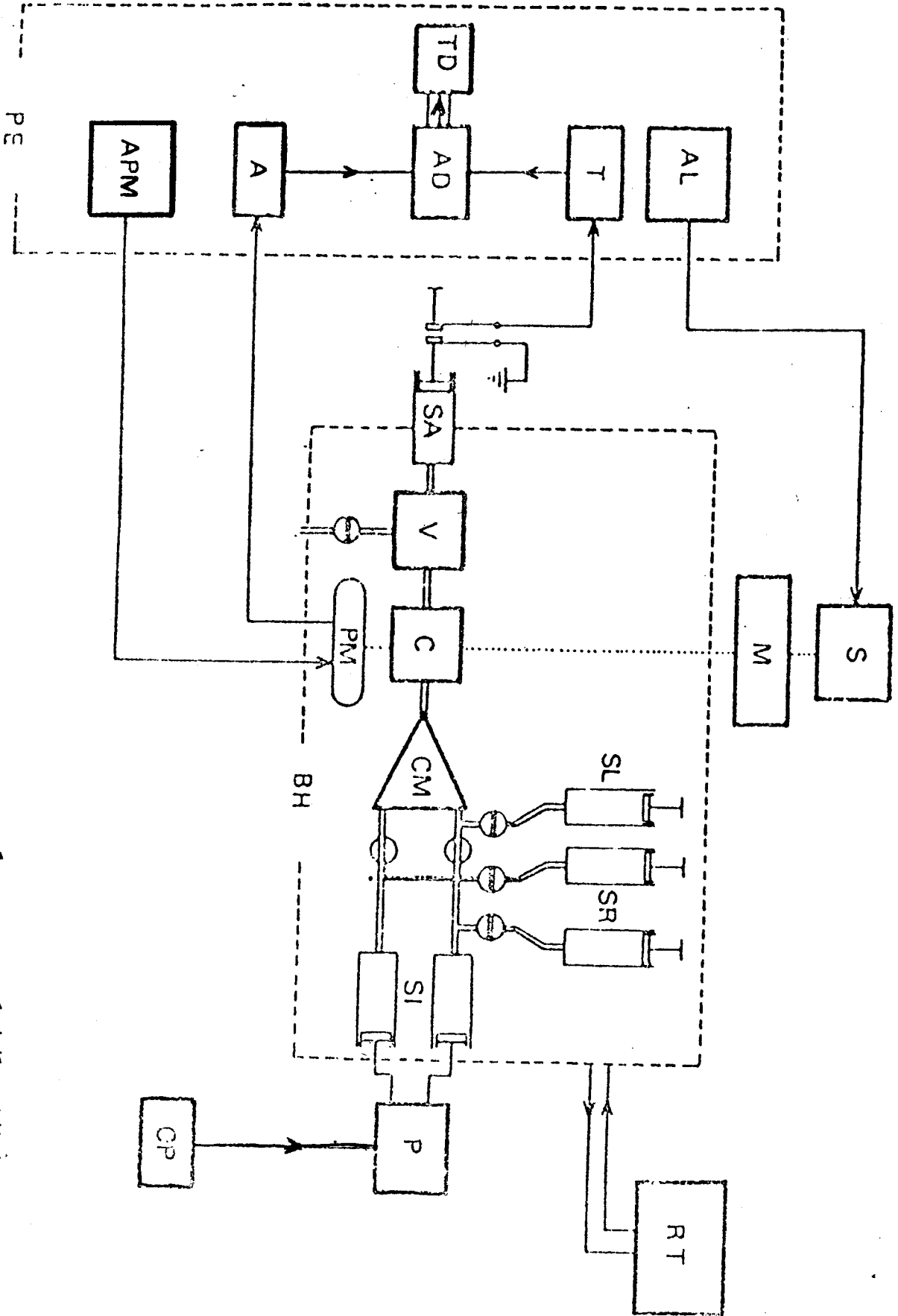
شاید تفسیر مسئله به این صورت باشد که در این کیلات دو گروه آمین نسبت به اتم وانادیوم در موقعیت ترانس قرار دارند. در این شرایط حمله از جانب آب از حمله از جانب آنیونی مانند OH^- آسانتر است. در نتیجه به نظر می‌رسد که شکستن اتصال این فلز و ازت بر سرعت تاءثیری کامل داشته باشد.

خلاصه نتایج:

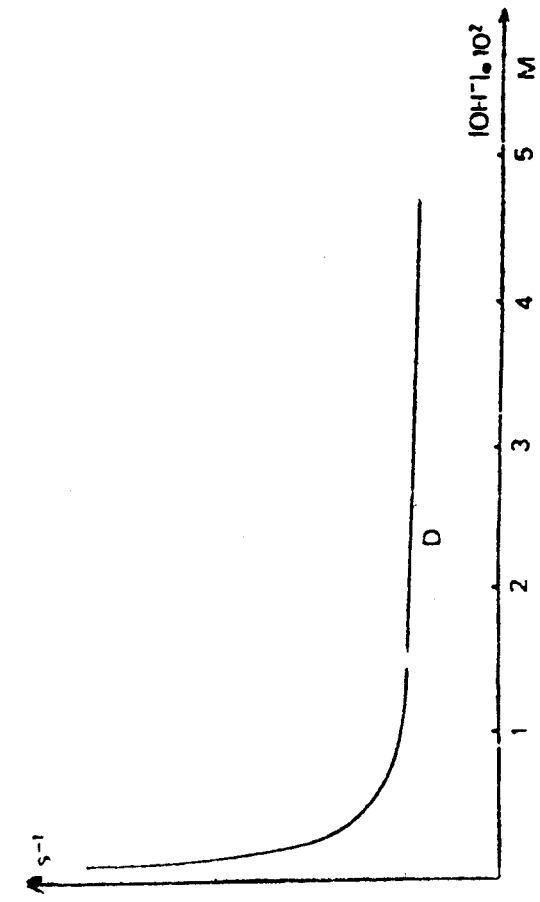
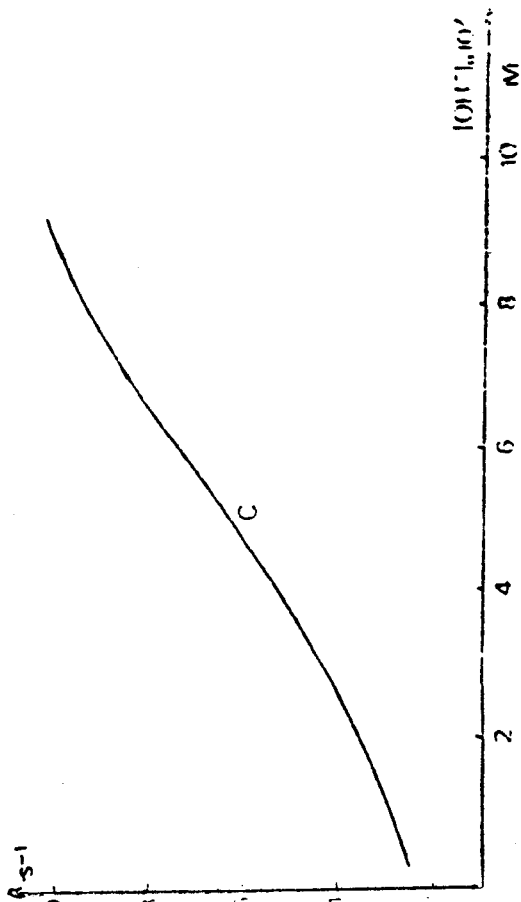
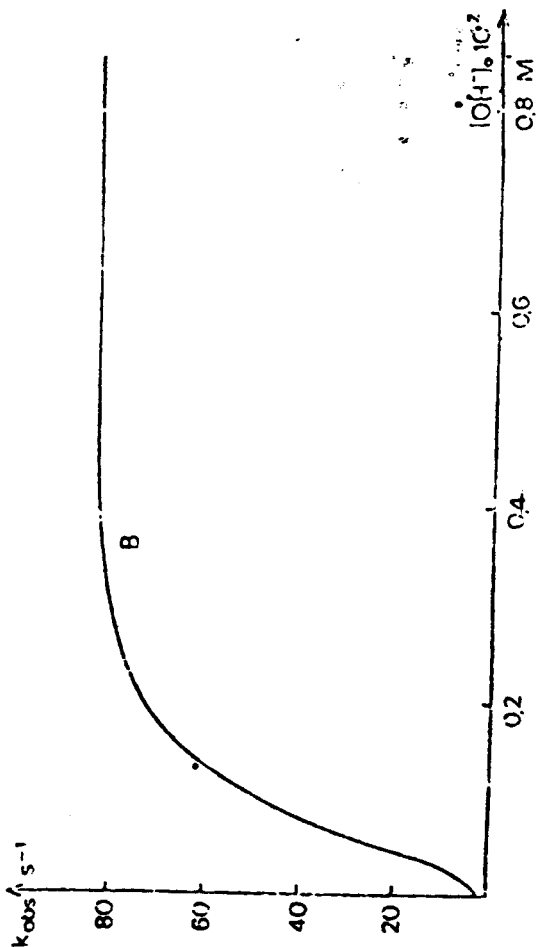
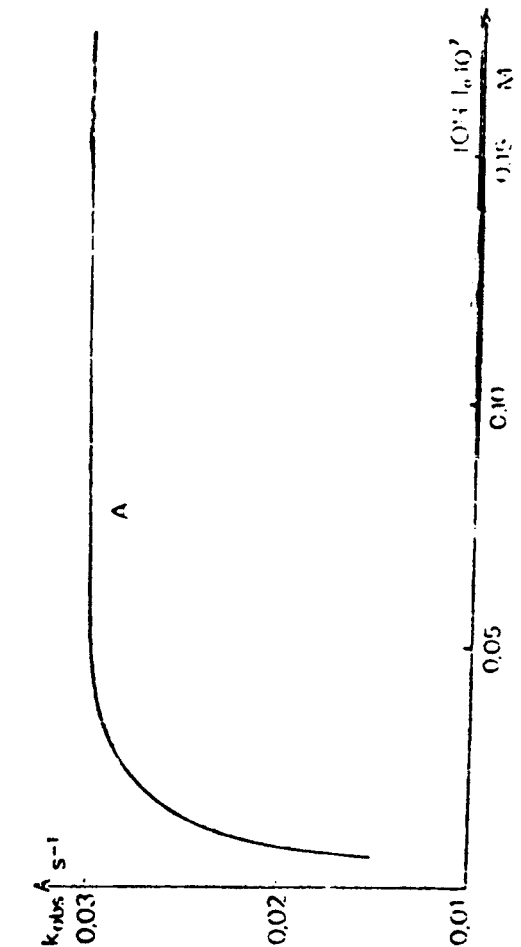
در این مطالعه و بررسی، عوامل مختلفی را کسه می‌توانند بر سرعت واکنش تفکیک کیلاتهای آمیدو کربوکسیلات وانادیوم (V) مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) تاءثیرگذارند شناسائی کرده‌ایم. از این جمع بندیها چنین به نظر می‌آید که سرعت شکستن پیوند ازت-فلز، عامل اصلی است.



شکل ۱- طرح‌واره دستگاه اسپکتروفتومتری با جریان ایستای دوروم گیسیون .



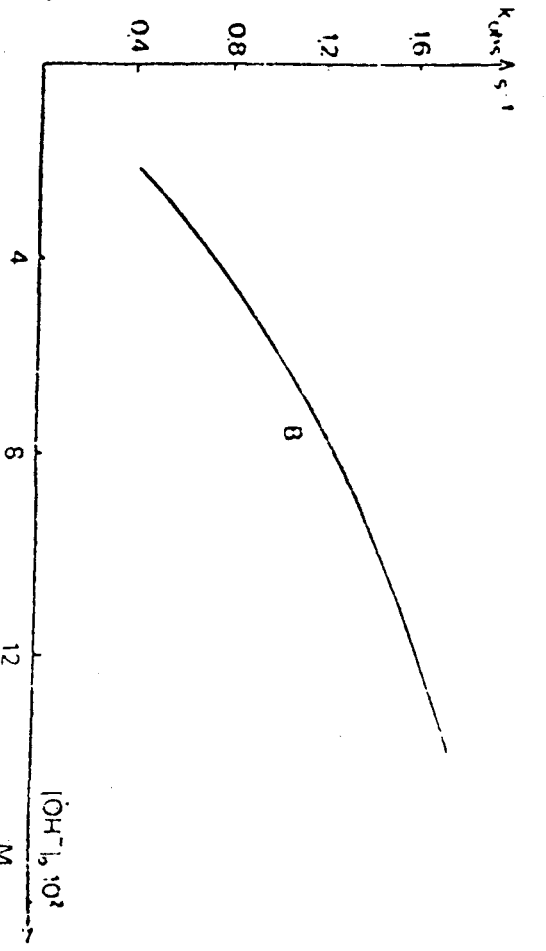
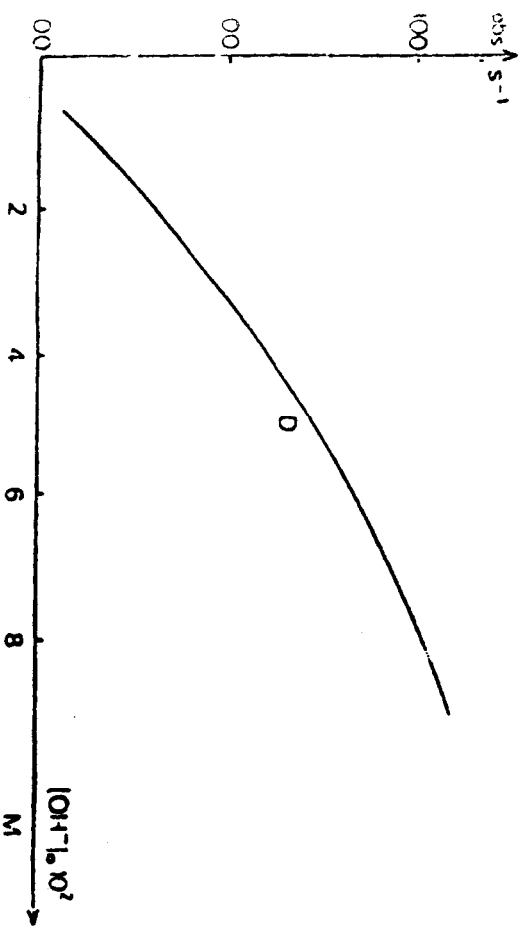
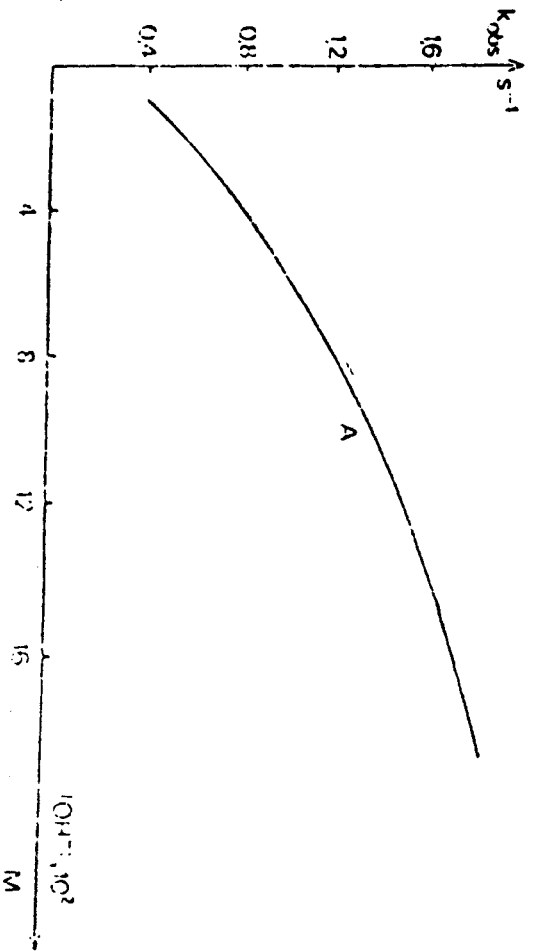
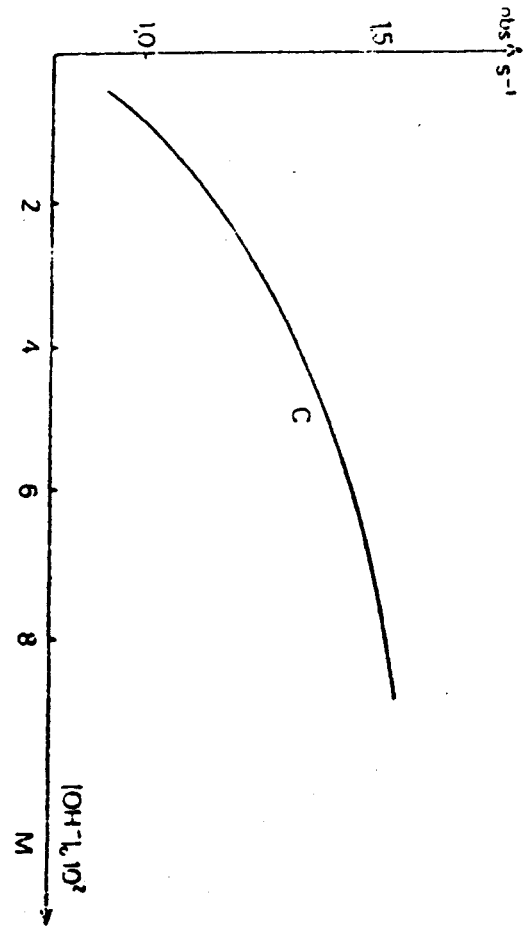
شکل ۲- نمای کامل دستگاه اسپکتروفتومتری در دوم گیمسون.



شکل ۳-۱ نمودار مربوط به کمپلکس وانادیوم (V) -EDTA

شکل ۳-۲ نمودار مربوط به کمپلکس وانادیوم

A: V(V)-EDTA
C: V(V)-EDDA
D: V(V)-IDA

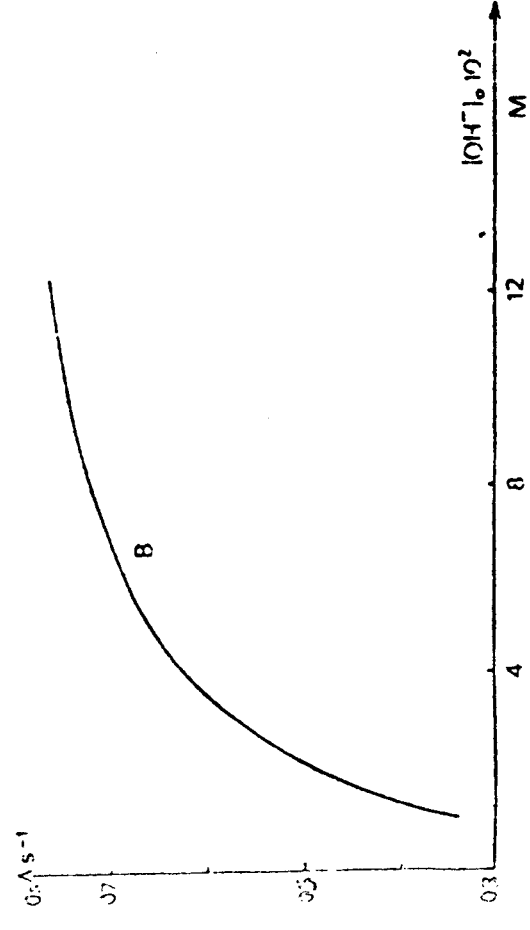
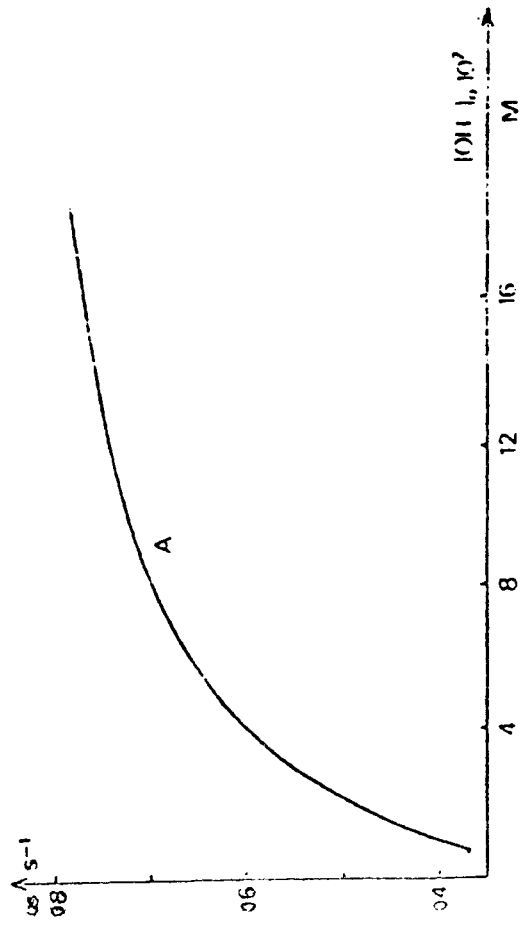
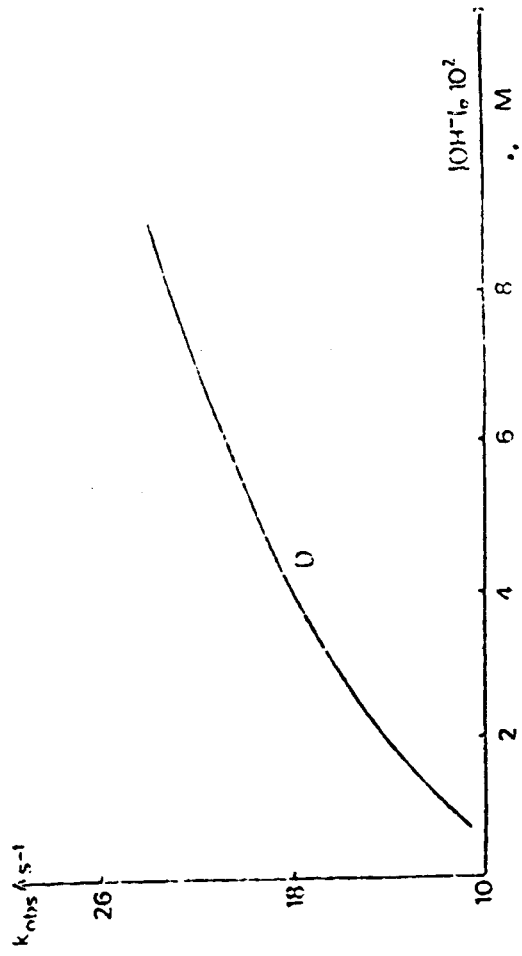
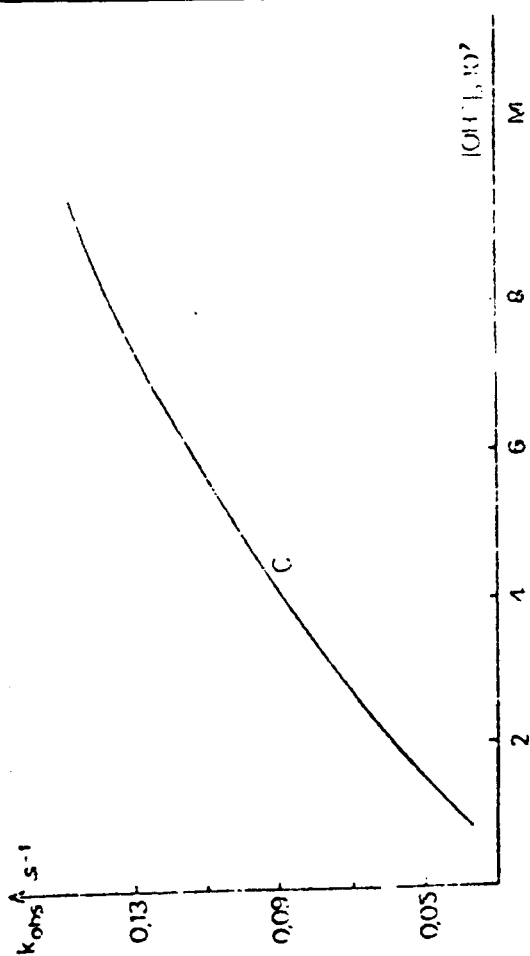


C: MO(VI)-EDDA
D: MO(VI)-IDA

شکل ۵-۲ نمودار مربوط به کمپلکس مولیبدن (VI)

A: NO(VI)-EDTA

شکل ۵-۱ نمودار مربوط به کمپلکس مولیبدن (VI)



شکل ۶-۲ نمودار مربوط به کمپلکس تنگستن (V)

C: W(VI)-EDDA
D: W(VI)-IDA

شکل ۶-۱ نمودار مربوط به کمپلکس تنگستن (VI)

A: W(VI)-EDTA
B: W(VI)-NTA

Chelate	Ligand			
	IDA	EDDA	NTA	EDTA
Vanadium(V) -L k_1/s^{-1} k_2/s^{-1} k_0/M^{-2}		2,80	0,80	0,0060
		160	85,2	0,0303
		$1,50 \times 10^2$	$1,52 \times 10^6$	$1,82 \times 10^8$
Molybdene(VI) -L k_1/s^{-1} k_2/s^{-1} k_0/M^{-1}	79	0,82	0,020	0,26
	660	1,90	4,40	3,60
	7,93	23,0	4,79	4,90
Tungstene(VI) -L k_1/s^{-1} k_2/s^{-1} k_0/M^{-1}	8,4	0,021	0,0030	0,202
	38,0	0,400	0,0870	0,0870
	12,1	5,46	57,0	35,9

جدول ۱- عواملی سینتتیکی مربوط به تفکیک کمپلکسهای

۱-۱

Chelate V(V)-IDA : $\text{VO}_2\text{L}_2^{3-}$

k_1/s^{-1} 14,3

k_2/s^{-1} 1,85

k_0/M^{-2} $6,10 \times 10^5$

جدول ۲ - مقادیر ثابتهای کمپلکس و انادایوم IDA(V)

REFERENCES

- 1) R.H.PECOSK and R.S.JUVET, J. Am. Chem. SOC, 75, 1202(1953).
- 2) K.MICKA and A.TOCKSTEIN, Chem Iisty, 48,648, (1954).
- 3) K.Zare, P.Lagrange and J.Lagrange. J. Chem. Soc. Dalton, trans., 18,568, (1979).
- 4) K.Zare, J.Lagrange and P.Lagrange Inorg. Chem. 1372,1376(1979).
- 5) J.Lagrange and P.Lagrange, Bull. Soc. Chim. France, 1,13(1972).
- 6) J.Lagrange and P.Lagrangr, Bull. Soc. Chim. France, 7-8.1455(1975).
- 7) S.Yamada, J.Nagase, S.Funahashi, and M.Tanaka, J. Inorg. Nuclear Chem, 38. 617(1976).
- 8) J.I. Itoh, T. Yotsuyanagi and K. Aomura, Anal. Chim. Acta, 76,471 (1975).
- 9) J.I. Itoh, T.Yotsuyanagi and k.Aomura, Anal. Chim. Acta, 77,229(1975).
- 10) R.Kula, Anal. Chem., 38,1581(1966).
- 11) R Kula and D.L. Rabemstein, Anal. Chem., 38, 1934 (1966).
- 12) L.W.Amos and D.T. Sawyer, Inorg. Chem., 11,2692(1972).
- 13) A.S.Brown, J. amer. Chem. Soc. 56, 646(1934).
- 14) J.Lagrange, P.Lagrange and K.Zare, Bull Soc Chim. France, 1-2,7(1978).
- 15) M.Brighli, J.Lagrange and P. Lagrange, Polyhedron, 3,4,469-474 (1984).
- 16) M.Brighli, P.Fux, J.Lagrange, and P.Lagrange, Inorg. Chem. 80, 84 (1985).