

تعیین ثابت پایداری کمپلکس وانا دیم (V) با سیستین.

دکتر فرخ قریب، دکتر کریم زارع، دکتر سعید عابدینی خرمی، دکتر
مهدی شفقانی، مرزده قانع، دکتر مجید منجمی. مجله علمی علوم پایه
دانشگاه آزاد اسلامی شماره ۲۲-۱۹، (۱۲۵۳-۱۲۵۹)، سال
۱۳۵۴^{۷۶}

تعیین ثابت پایداری کمپلکس و انادایوم (V) باسیستین

دکتر فرخ قریب - گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی
دکتر کریم زارع - گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی و دانشگاه آزاد اسلامی
دکتر سعید عابدینی خرمی، دکتر مهدی شفایی
گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات
مژده قانع - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک
دکتر مجید منجمی - گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز

چکیده

تشکیل کمپلکس و انادایوم (V) باسیستین به روش پتانسیومتری و اسپکتروفتومتری در ناحیه UV بررسی شده است. تمام اندازه گیری ها در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ، قدرت یونی 0.15 مول بر لیتر سدیم پرکلرات در محیط اسیدی ($\text{pH} < 5$)، و طول موج های مختلف انجام گردیده است. نتایج به دست آمده نشان داده که تشکیل کمپلکس دی اکسی و انادایوم (V) باسیستین در شرایط گفته شده به صورت $1:1$ دارای فرمول VO_2L است، L نماینده آنیون آمینو کربوکسیلات کاملاً تفکیک شده است. همچنین ثابت پروتونه شدن سیستین به روش پتانسیومتری در شرایط فوق تعیین شده است.

مقدمه

با آنکه تاکنون مقالات متعددی (۷-۱) در مورد تعیین ثابت پایداری کمپلکس های دی اکسی و انادایوم (V) با آمینو اسیدهای مختلف منتشر شده، ولی در مورد تشکیل کمپلکس سیستین با این یون فلزی تا به حال مقاله ای منتشر نشده است. یکی از مسائلی که این امر را باعث شده، تشکیل پیوند دی سولفید مابین دو مولکول سیستین در شرایط آزمایش به خصوص در غلظت های بالاتر می باشد. همچنین جذب اندک ولی غیر قابل اغماض سیستین در منطقه UV نیز مشکلاتی به وجود می آورد که باید به حساب آورده شود. در این کار تحقیقاتی تشکیل کمپلکس یون دی اکسو و انادایوم (V) با L-سیستین به روش اسپکتروفتومتری در ناحیه UV و $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ و قدرت یونی 0.15 مول بر لیتر سدیم پرکلرات بررسی شده و

ثابت پایداری آن در محیط اسیدی اندازه گیری گردیده است. برای تعیین ثابت پایداری کمپلکس مورد نظر، احتیاج به اندازه گیری ثابت پروتونه شدن سیستمین در شرایط فوق بوده که به روش تیتراسیون پتانسیومتری انجام گرفته است.

قسمت تجربی

مواد شیمیایی: سدیم متاوانادات با درجه خلوص (P.A) از شرکت Riedel - De Haenag seetze Hannover تهیه و محلول تهیه شده از آن به روش تیتراسیون در مقابل محلول سولفات آهن (II) استاندارد تعیین غلظت شده است (۸). اسید پرکلریک با درجه خلوص بالا از شرکت Merch تهیه و به روش تیتراسیون پتانسیومتری تعیین غلظت شده است (۱). سدیم پرکلرات با درجه خلوص بالا از شرکت Merch تهیه و محلول های رقیق آن در مقابل محلول KHCO_3 استاندارد تعیین غلظت شده است (۹). سدیم هیدروکسید با درجه خلوص بالا از شرکت Merch تهیه شده و محلول رقیق آن از یک صافی شیشه ای مناسب عبور داده شده و در ظرف پلی اتیلنی نگهداری شده است (۱۰). L-سیستین با درجه خلوص بالا از شرکت Merch تهیه و به روش تیتراسیون پتانسیومتری تعیین غلظت شده است (۱). سدیم پرکلرات با درجه خلوص بالا از شرکت Merch تهیه و بدون خالص سازی مصرف شده است. در تمام آزمایش ها از آب دوبار تقطیر شده با هدایت مخصوص $1 \text{ mohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 1/3$ استفاده گردیده است.

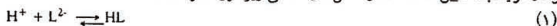
pH متر مورد استفاده از شرکت EYELA مدل PHM ۲۰۰۰ بوده است. غلظت یون هیدروژن به وسیله الکترود شیشه Ingold Uo 3234 و الکترود کالومل Ingold Uo 3236 اندازه گیری شده است. محلول $10^{-2} \times 1/00$ مول بر لیتر اسید پرکلریک که دارای $0/14$ مول بر لیتر سدیم پرکلرات می باشد، به عنوان محلول استاندارد یون هیدروژن به کار رفته است (۱۱). اندازه گیری های اسپکتروفتومتری با اسپکتروفتومتر UV-Vis Shimadzu ۲۱۰۰ که به یک کامپیوتر از نوع Shimadzu GDU - 20 $^{\circ}\text{C}$ و یک حمام آب از نوع Shimadzu TB 85 با دقت $1/0^{\circ}\text{C} \pm$ مجهز می باشد، مورد استفاده قرار گرفته است.

محلول های مورد مطالعه در محدوده pH های مورد نظر تهیه و به مدت ۲۴ ساعت برای رسیدن به تعادل در دمای 25°C نگهداری می شدند. سپس هر محلول جداگانه بررسی می شد. محلول مورد نظر به وسیله یک پمپ مکند 260 Sipper و در یک سیکل بسته از ظرف واکنش که الکترودهای پتانسیومتر در آن قرار دارند به سل اسپکتروفتومتر و از سل اسپکتروفتومتر به ظرف واکنش انتقال می یابد. بنابراین جذب و pH محلول به طور همزمان در درجه حرارت ثابت قابل اندازه گیری بودند.

نتایج و تفسیر

۱- پروتونه شدن آمینو کربوکسیلیک اسید: قبل از مطالعه سیستم فلز - مینواسید، ثابت پروتونه شدن

سیستین در شرایط بالا تعیین شده است. واکنش های تعادلی زیر مورد نظر است:



که K_1 و K_2 به ترتیب ثابت پروتونه شدن گروه های سولفید ریل و آمین می باشند. ثابت های پروتونه شدن به طریق تیتراسیون پتانسیومتری و استفاده از برنامه کامپیوتری Harvard Graphic به روش غیر خطی حداقل مربعات تعیین گردیده و به صورت لگاریتمی عبارتند از:

$$\text{Log} K_1 = 8/20 \pm 0/01$$

$$\text{Log} K_2 = 9/00 \pm 0/02$$

۲. مطالعه تشکیل کمپکس: در محیط اسیدی ($pH < 3$) یون دی اکسوانادیوم به صورت VO_2^+ گزارش شده است (۱۲). هیدرولیز و پلی مر شدن این یون در حضور مقدار زیاد لیگاند در $pH < 7/5$ قابل اغماض است (۱۲). در محدوده pH مورد مطالعه ($pH < 3$)، جذب و pH محلول هایی از وانادیوم (V) با غلظت 10^{-4} مول بر لیتر با مقدار اضافی از سیستین با غلظت 10^{-2} مول بر لیتر اندازه گیری شده است. واکنش تعادلی (۳) در محیط اسیدی مورد مطالعه قرار گرفته است.



ثابت تشکیل واکنش ۳ به صورت زیر تعریف می شود.

$$K_{VO_2L}^H = \frac{[VO_2L^+][H^+]^2}{[VO_2^+][H_2L]} \quad (۴)$$

با توجه به ثابت پروتونه شدن سیستین در محدوده pH کمتر از ۳ غالب ترین گونه برای تشکیل کمپلکس H_2L می باشد. با این فرض که در محدوده pH مورد مطالعه فقط یک گونه کمپلکس تشکیل می شود، قانون جذب به صورت زیر درمی آید.

$$A = \epsilon_0[VO_2^+] + \epsilon_1[VO_2L^+] + \epsilon_2[H_2L] \quad (۵)$$

که ϵ_0 ، ϵ_1 و ϵ_2 به ترتیب ضرایب جذب مدلی VO_2^+ ، VO_2L^+ ، H_2L می باشند. همچنین با توجه به قانون بقای جرم می توان روابط (۶)، (۷) را بیان داشت.

$$C_{VO_2} = [VO_2^+] + [VO_2L^+] \quad (۶)$$

$$C_{H_2L} = [H_2L] + [VO_2L^+] \quad (۷)$$

با جایگزینی روابط (۵)، (۶)، (۷) در رابطه (۴) و مرتب نمودن آن رابطه (۸) به دست می آید:

$$\frac{\epsilon_2(C_{H_2L} - C_{VO_2})}{A} = \frac{A - \epsilon_1 C_{VO_2}}{A} + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0 - \epsilon_2)(A - \epsilon_0 C_{VO_2} - \epsilon_2 C_{H_2L})[H^+]^n}{K_{VO_2L}^H - (\epsilon_1 C_{H_2L} - \epsilon_0 C_{H_2L} - A + \epsilon_0 C_{VO_2})A} \quad (۸)$$

که C_{H_2L} ، C_{VO_2} به ترتیب غلظت کل دی اکسوانادایوم (V) و سیستین می باشند. با رسم تغییرات

$$X = \frac{(A - \epsilon_0 C_{VO_2} - \epsilon_2 C_{H_2L}) [H^+]^n}{A} \quad Y = \frac{\epsilon_2 (C_{H_2L} - C_{VO_2})}{A} \quad \text{بر حسب}$$

در حالت $n=2$ خط مستقیمی ایجاد می گردد که نشان دهنده تشکیل یک گونه کمپلکس با فرمول VO_2L می باشد.

مقادیر ϵ_0 ، ϵ_2 با توجه به روشی که قبلاً داده شده تعیین (۳) و در جدول II نشان داده شده است. با توجه به عرض از مبدا رابطه (۸) مقادیر ϵ_1 محاسبه و در جدول III درج گردیده است، شکل ۱. چنانچه $\bar{\epsilon}$ به صورت زیر تعریف شود،

$$\bar{\epsilon} = \frac{A - \epsilon_2 [L]}{C_{VO_2}} \quad (9)$$

می توان نسبت مولی لیگاند به فلز را در گونه کمپلکس ($\bar{n}$) به صورت زیر تعیین کرد.

$$\bar{n} = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \quad (10)$$

با این توجه که

$$[L] = \frac{\epsilon_1 C_{H_2L} - \epsilon_0 C_{H_2L} - A + \epsilon_0 C_{VO_2}}{\epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_0} \quad (11)$$

مقدار $\bar{n}$ در محدوده pH مورد نظر برابر ۰/۹۵ به دست آمده که مزید تشکیل کمپلکس دی اکسوانادایوم (V) با سیستین با نسبت مولی ۱:۱ بوده و در نتیجه $K_{VO_2L}^H$ از طریق شیب رابطه (۸) به دست می آید. مقادیر $K_{VO_2L}^H$ همراه با انحراف از مقدار میانگین محاسبه شده و عبارت است از:

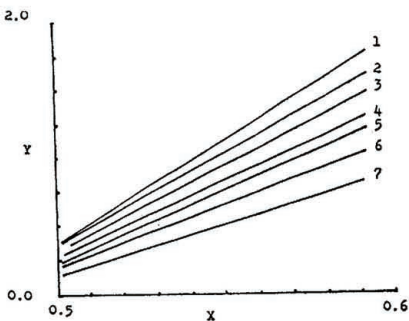
$$-\log K_{VO_2L}^H = 1/95 \pm 0/05$$

از طریق جدول I- جذب محلول ها برای $C_{VO_2} = 10^{-4} M$ ، $C_{H_2L} = 10^{-2} M$ در طول موج ها و pH های متفاوت، قدرت یونی ۰/۱۵ مول بر لیتر سدیم پرکلرات و $25 \pm 0/1^\circ C$

pH	A							
	۲۹۰nm	۲۹۵nm	۳۰۰nm	۳۰۵nm	۳۱۰nm	۳۱۵nm	۳۲۰nm	۳۲۵nm
۲/۱۳	-/۱۹۷۳	-/۳۵۶۱	-/۲۷۷۷	-/۲۳۸۲	-/۲۰۳۵	-/۱۷۵۸	-/۱۵۲۵	-/۱۳۱۳
۲/۲۳	-/۵۱۳۲	-/۳۷۳۸	-/۲۹۷۵	-/۲۵۰۱	-/۲۱۹۱	-/۱۹۰۸	-/۱۶۵۷	-/۱۴۳۱
۲/۳۷	-/۵۲۸۸	-/۳۹۱۱	-/۳۱۹۹	-/۲۵۹۰	-/۲۳۵۱	-/۲۰۵۲	-/۱۷۹۰	-/۱۵۵۵
۲/۵۵	-/۵۴۲۳	-/۴۰۷۱	-/۳۳۱۱	-/۲۸۱۵	-/۲۴۹۱	-/۲۱۸۵	-/۱۹۰۲	-/۱۶۵۰
۲/۷۵	-/۵۵۰۳	-/۴۱۹۸	-/۳۴۲۵	-/۲۹۵۲	-/۲۵۹۱	-/۲۲۹۹	-/۱۹۸۷	-/۱۷۱۸
۲/۹۵	-/۵۵۴۰	-/۴۲۱۱	-/۳۴۷۷	-/۲۹۹۸	-/۲۶۲۱	-/۲۳۰۹	-/۱۹۰۸	-/۱۷۴۰

جدول II- ضرایب جذبی مولی دی اکسوانادایوم (ϵ_0 ، V)، در غلظت $10^{-4}M$ و ضرایب جذب مولی سیستین، ϵ_2 ، در غلظت $10^{-4}M$ در قدرت یونی $0/15$ مول بر لیتر سدیم پرکلرات، $1^\circ C \pm 25.0$ در طول موج‌های مختلف

$\lambda(nm)$	ϵ_0	ϵ_2
۲۴۰	۳۶۸	۳۶/۴
۲۴۵	۳۹۸	۲۴/۲
۲۵۰	۴۰۲	۱۷/۴
۲۵۵	۴۱۵	۱۳/۷
۲۶۰	۴۰۸	۱۱/۲
۲۶۵	۳۶۹	۹/۳
۲۷۰	۳۲۳	۷/۹
۲۷۵	۲۹۳	۶/۵



نمایش تغییرات Y بر حسب X در غلظت‌های $C_{H_2O_2} > 10^{-4}M$ و $C_{H_2O_2} = 10^{-2}M$ در قدرت یونی $0/15$ مول بر لیتر سدیم پرکلرات و $1^\circ C \pm 25.0$ در طول موج‌های (۱) 270 ، (۲) 265 ، (۳) 260 ، (۴) 255 ، (۵) 250 ، (۶) 245 ، (۷) 240 nm.

$$- (۶,۲۵۰ - (۷,۲۴۵ - ۲۴۰ \text{ نانومتر})$$

با توجه به K_{vo2l}^H و ثابت‌های پروتونه شدن لیگاند، می‌توان ثابت پایداری کمپلکس تشکیل شده را به صورت زیر تعیین کرد.

$$K_{vo2l} = \frac{[VO_2L]}{[VO_2^+][L^{-2}]} \\ = K_{vo2l}^H \cdot K_1 \cdot K_2$$

$$\log K_{vo2l} = ۱۵/۲ \pm ۰/۴$$

ثابت پایداری کمپلکس‌های وانادیوم (V) با تعدادی از اسیدهای آمینه قبلاً گزارش شده است (۷-۱). با مقایسه ثابت پایداری کمپلکس دی‌اکسو وانادیوم (V) با سیستین ملاحظه می‌شود که ثابت پایداری گونه مورد نظر در این مقاله به مقدار قابل توجهی بزرگ‌تر از مقادیر گزارش شده قبلی می‌باشد. دلیل را می‌توان در سه دندانه بودن سیستین و اتصال قوی تر گروه سولفیدریل با وانادیوم دانست.

Abstract

Formation equilibria of dioxo vanadium (V) Complex With cysteine in acidic media (pH < 5) has been investigated potentiometrically and spectrophotometrically. All measurements are done at $25 \pm 0/1^\circ \text{C}$ and $0/15 \text{ mol lit}^{-1}$ sodium perchlorate as ionic strength, a different wave lengths. In this condition the 1:1 complex has the formula VO_2L , where L represents the fully dissociated aminocarboxylate anion. The protonation constants of cysteine was also determined potentiometrically under above condition.

منابع و مأخذ

- 1- S.A.Khorrami, F. Gharib, K. Zare, H. Aghai, Iran. J. Chem. & Chem. Eng., 11.19.1992.
- 2- S.A.Khorrami, F. Gharib, Rus. Inorg. Chem. 40, 486, 1995.
- 3- F.Gharib, K. Zare, S.A.Khorrami, J.Chem. Eng. Data, 38, 602, 1993.
- 4- F.Gharib, K.Zare, S.A. Khorrami, J.Chem. Eng. Data, 40, 186, 1995.
- 5- M.Monaggemi, K.Zare, F.Gharib, J.Chem. Eng. ata, 40, 419, 1995.
- 6- F.Gharib, K.Zare, S.A.Khorrami, J.Sci. Al- Zahra univ., 4, 33, 1994.
- 7- F.Gharib, S.A.Khorrami, S.Sharifi, Indian Aca. Sciences, 1996 (in press).
- 8- G.Charlot, Les Method de La Chimie Analytique, 4th. Ed., Masson, Paris, 1961.
- 9- Merck Standards, 817, Merch, AG, Darmstadt Germany.
- 10- K. Zare, J. Lagrange, p.Lagrang Inorg. Chem., 18, 568, 1979.
- 11- K.Zare, P.Lagrange, J.Lagrange, J.Chem. Soc. Daltom Trans., 1372, 1979.
- 12- F.A.Cotton, G. wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd. Ed., John Wiley, N.Y., 1972.