

## مطالعه ترمودینامیکی کمپلکسهای دی اکسی وانادیم (V) با گلايسين

مهران آقايي، کریم زارع، حسین آقايي\*

گروه شیمی، واحد تهران شمال و واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

توابع ترمودینامیکی کمپلکسهای دی اکسی وانادیم (V) با گلايسين ( $VO_2L^-$  و  $VO_2L$ ) به روش اسپکتروفتومتری  $UV - vis$  و توأم با  $pH$  متری در محلولهای آبی در قدرت یونی  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  سدیم پرکلرات تعیین شد. از مطالعه تغییرات ثابت تعادل  $K$ ، با دما  $\Delta H^\circ$  واکنش تشکیل کمپلکس به تخمین درآمد و سپس  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  واکنش مورد نظر در دمای  $25^\circ C$  برای سیستم فوق تخمین زده شد. در این مطالعه از غلظت بالای لیگاند نسبت به یون فلز استفاده شد و گستره  $pH$  بین  $1/3$  الی  $9$  انتخاب گردید. همچنین مقادیر  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  پروتونه شدن گلايسين به کمک تخمین ثابت پروتونه شدن  $K_1^H$  آن در دماهای مختلف تعیین شده است.

واژه‌های کلیدی: دی اکسی وانادیم، گلايسين، کمپلکس شدن

### مقدمه

نقش وانادیم در رشد موجودات زنده، جلبکها و گیاهان مورد مطالعه قرار گرفته است (۱). یکی از اثرات وانادیم تنظیم فعالیت آنزیم‌ها می‌باشد. آنزیم هالوپراکسیداز که فعالیت خود را در حضور  $EDTA$  از دست می‌دهد با افزایش یون وانادات (V) فعال می‌شود (۲). این یون در آنزیم هالوپراکسیداز و آنزیم نیترژناز که از آزوباکتر به دست می‌آید شرکت دارد (۳ و ۴) و با پروتئین‌هایی نظیر ترانسفرین کمپلکسهای پایدار تشکیل می‌دهد (۵).

از سوی دیگر با بررسی توابع ترمودینامیکی کمپلکسهای وانادیم (V) با اسیدهای آمینه به‌طور جداگانه می‌توان به مطالعه نقش آنها در پیوند با ساختار پروتئین‌ها پرداخت. از این رو، در این تحقیق به مطالعه توابع

ترمودینامیکی کمپلکسهای دی اکسی وانادیم (V) با گلايسين پرداخته‌ايم.

## بخش تجربي

### مواد شيميايي

سدیم متوانادات، گلايسين، سدیم پرکلرات، پرکلریک اسید و سدیم هیدروکسید با درجه خلوص بالا از شرکت Merck تهیه شد. محلول رقیق پرکلریک اسید به وسیله محلول پتاسیم هیدروژن کربنات استاندارد و محلول سدیم متوانادات به وسیله محلول فروسولفات استاندارد تعیین غلظت شد. [۶ و ۷]. محلول رقیق سدیم هیدروکسید را از صافی شیشه‌ای مناسب عبور داده شد و در ظرف پلی اتیلنی مناسب نگهداری شد و به وسیله محلول استاندارد پرکلریک اسید تعیین غلظت گردید. علاوه بر آن، محلول سدیم پرکلرات با آمونیم تیوسیانات به روش تیتراسیون تعیین غلظت شد. ضمناً گلايسين بدون خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفت. در همه آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر شده با هدایت الکتریکی  $(\pm 0.1) \times 10^{-3}$  میکروزیمنس استفاده گردید.

### دستگاه‌ها

اندازه‌گیری‌های اسپکتروفتومتری به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری دوپرتوی  $UV - vis$  مدل Shimadzu 2101 PC مجهز به کامپیوتر از نوع AcerMate 486 SX/250 صورت گرفت. سل اسپکتروفتومتر  $vis$  - به ضخامت ۱۰ میلی‌متر و از جنس کوارتز انتخاب شد. یک حمام آب از نوع MLW8UH با دقت  $0.1^\circ C$  مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری به وسیله  $pH$  متر متعلق به شرکت HORIBA مدل D-14 انجام گرفت و غلظت یون هیدروژن توسط الکتروود شیشه‌ای ترکیبی S8720 با دقت  $(\pm 0.1)$  واحد  $pH$  اندازه‌گیری شد.

### روش تجربي

آزمایش‌ها با غلظت بالای لیگاند گلايسين نسبت به دی اکسی وانادیم (V) انجام شد. محلول دی اکسی وانادیم (V) با غلظت  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  تهیه شد. اندازه‌گیری‌ها در دماهای ۲۵، ۳۰ و  $35^\circ C$  انجام گرفت و قدرت یونی محلول روی مقدار  $I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  توسط سدیم پرکلرات ثابت نگاه داشته شد. تشکیل کمپلکس با استفاده از طیف‌های جذبی کمپلکس در ناحیه  $UV - vis$  (بر اساس سیستم‌های سه جزئی لیگاند، یون فلز و یون هیدروژن در  $pH$  متغیر) در غلظت اولیه ثابت لیگاند و یون فلز به عنوان تابعی از  $pH$  بررسی شد. در این سیستم یون هیدروژن و یون فلز در تشکیل پیوند با لیگاند رقابت می‌کنند و تعادل کمپلکس تحت تأثیر  $pH$  است. با توجه به تغییرات جذب محلول با  $pH$  به دلیل تشکیل کمپلکس و با کار بردن معادلات مربوط  $[N]$  مقادیر ثابت تعادل تشکیل کمپلکس،  $K$ ، تعیین شد. همچنین مقادیر ثابت پروتونه شدن گلايسين با روش

پتانسیومتری در شرایط تجربی ذکر شده با استفاده از برنامه کامپیوتری به روش غیرخطی حداقل مربعات تعیین گردید.

### نتایج تجربی

یون دی اکسی وانادیم (V) در محلول‌های قلیایی به صورت  $HVO_4^{2-}$ ،  $VO_4^{3-}$  و سایر گونه‌ها هیدرولیز می‌شود [۹] ولی در محلول‌های اسیدی در  $pH < 2.5$  به صورت گونه  $VO_2^+$  وجود دارد. هر چند که در محلول‌های اسیدی ملایم امکان پلیمریزه شده نیز وجود دارد [۱۰]، با وجود این در حضور غلظت بالای لیگاند نسبت به یون فلز در  $pH < 7.5$  می‌توان تا حدود زیادی از پلیمریزاسیون و هیدرولیز صرف نظر کرد [۱۱]، در جدول (۱) ثابت پروتونه شدن گلايسين در دماهای ۲۵، ۳۰ و ۳۵C با دقت  $\pm 0.1$  گزارش شده است.

جدول ۱: مقادیر لگاریتم ثابت پروتونه شدن گلايسين، HL، در قدرت یونی  $I=1 \text{ mol dm}^{-3}$

| HL   | $\log K_1^H$       |
|------|--------------------|
| ۲۵C° | ۹/۷۷ ( $\pm 0.1$ ) |
| ۳۰C° | ۹/۶ ( $\pm 0.1$ )  |
| ۳۵C° | ۹/۴۹ ( $\pm 0.1$ ) |

همچنین مقادیر آنتالپی، آنتروپی و  $\Delta G^\circ$  در دمای ۲۵C° برای پروتونه شدن گلايسين، HL، در جدول (۲) گزارش شده است.

جدول ۲: مقادیر ترمودینامیکی پروتونه شدن گلايسين در قدرت یونی  $I=1 \text{ mol dm}^{-3}$ ،  $\text{NaClO}_4$

| گونه | $\Delta H^\circ$<br>$\text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta S^\circ$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G^\circ$<br>$\text{kJ mol}^{-1}$ |
|------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| HL   | (۴۹/۲۷ $\pm 0.15$ )                      | (۲۱/۵۶ $\pm 0.15$ )                                  | ۵۵/۶۹                                    |

علاوه بر آن، ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های  $ML$  و  $ML_2^-$  در گستره  $pH$  ذکر شده تعیین شده که مقادیر آنها در جدول‌های (۳ و ۴) گزارش گردیده است که  $M$  بیانگر یون فلز دی اکسی وانادیم (V) است.

جدول ۳: مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری کمپلکس گلايسين با دی اکسی وانادیم (V)، ML،

در قدرت یونی  $I=1 \text{ mol dm}^{-3}$ ،  $\text{NaClO}_4$

| ML                  | $\log K_{ML}$    |
|---------------------|------------------|
| $25^\circ \text{C}$ | $10.52(\pm 0.2)$ |
| $30^\circ \text{C}$ | $10.2(\pm 0.2)$  |
| $35^\circ \text{C}$ | $9.91(\pm 0.2)$  |

جدول ۴: مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری کمپلکس گلايسين با دی اکسی وانادیم (V)،  $\text{ML}_2^-$

در قدرت یونی  $I=1 \text{ mol dm}^{-3}$ ،  $(\text{NaClO}_4)$

| ML                  | $\log K_{\text{ML}_2^-}$ |
|---------------------|--------------------------|
| $25^\circ \text{C}$ | $14.73(\pm 0.3)$         |
| $30^\circ \text{C}$ | $14.05(\pm 0.3)$         |
| $35^\circ \text{C}$ | $13.57(\pm 0.3)$         |

همچنین با بررسی تغییرات  $\log K$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  از آنجا  $\Delta G^\circ$  برای پایداری کمپلکس‌های ML و  $\text{ML}_2^-$  تعیین شد که در جدول (۵) داده شده است.

جدول ۵: مقادیر ترمودینامیکی کمپلکس‌های دی اکسی وانادیم (V)، با گلايسين، ML و  $\text{ML}_2^-$

در قدرت یونی  $I=1 \text{ mol dm}^{-3}$ ،  $(\text{NaClO}_4)$

| گونه کمپلکس     | $\Delta H^\circ$<br>$\text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta S^\circ$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G^\circ$<br>$\text{kJ mol}^{-1}$ |
|-----------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| ML              | $-10.7/17$<br>( $\pm 0.2$ )              | $-158/29$<br>( $\pm 1$ )                             | $-59/99$                                 |
| $\text{ML}_2^-$ | $-20.2/0.2$<br>( $\pm 0.8$ )             | $-20.3/24$<br>( $\pm 3$ )                            | $-83/87$                                 |

#### بحث و نتیجه گیری

مطالعه اسپکتروفتومتری توأم با pH متری تعادل تشکیل کمپلکس‌های دی اکسی وانادیم (V) با گلايسين در گستره pH ۱/۵ تا ۹ با تشکیل دو کمپلکس  $\text{VO}_2\text{L}$  و  $\text{VO}_2\text{L}^-$  در دمای آزمایش سازگار است. pH حدود ۱/۵ به بعد با افزایش pH میزان جذب نور در محدوده طول موج مورد نظر افزایش می‌یابد که نشان دهنده تشکیل یک گونه کمپلکس  $\text{VO}_2\text{L}$  در این محدوده از pH است. پس از تشکیل این کمپلکس با وجود افزایش pH

میزان جذب نور توسط سیستم ثابت باقی می ماند. اینکه از  $pH$  حدود ۶الی ۹ دوباره میزان جذب نور افزایش می یابد که از تشکیل کمپلکس دیگری،  $VO_2L^-$  خبر می دهد. ثابت های پایداری کمپلکس های یاد شده در دماهای ۲۵، ۳۰ و ۳۵°C به تخمین درآمده است.

میزان جذب نور برای کمپلکس  $VO_2L^-$  از  $VO_2L$  بیشتر است که چنین روندی در مورد ضرایب جذب مولی نیز مشاهده شده است.

از مقایسه ثابت های پایداری کمپلکس های  $VO_2L$  و  $VO_2L^-$  بر می آید که کمپلکس  $VO_2L^-$  از  $VO_2L$  پایدارتر است. ضمناً مقادیر منفی تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد در واکنش تشکیل کمپلکس های فوق تأییدی بر پایداری آنهاست.

تشکیل کمپلکس های  $VO_2L$  و  $VO_2L^-$  از  $VO_2^+$  و گلايسين با آزاد شدن یون هیدروژن  $H^+$  همراه است. از سویی هیدراته شدن این یون  $10^9 \text{ kmol}^{-1}$  - انرژی آزاد می کند که نشان می دهد واکنش شدیداً گرمایی است. از این رو  $\Delta H$  منفی در اینگونه واکنش های تشکیل کمپلکس می تواند اثرات نامطلوب  $\Delta S$  را جبران کرده و نهایتاً باعث منفی شدن  $\Delta G$  و پایداری کمپلکس های مورد مطالعه شود. گلايسين در گستره مناسبی از  $pH$  به صورت یون دو قطبی با بار مثبت و منفی ست که در مجموع به عنوان یک لیگاند خنثی عمل می کند و در واکنش با  $VO_2^+$  کمپلکس های پایداری را تشکیل می دهد.

در توجیه مقادیر ترمودینامیکی تشکیل اینگونه کمپلکس ها نمی توان تنها یک عامل مانند بازیتیه لیگاند، دافعه فضایی بین لیگاندها، کاهش درجه آزادی در تشکیل کمپلکس، پخش بار و غیره را در نظر گرفت؛ بلکه بایستی مجموعه ای از عوامل یاد شده و تلفیق آنها را مورد ارزیابی قرار داد.

## منابع و مراجع

- 1- K. Schwarz, D. Milne, *Science* (Washington) **174**, 426(1971).
- 2- M. J. Konolrick, M. T. May, M. J. Plishka and K. D. Robinson, *Metal in Biological System*, Ellis Harwood, New York (1992).
- 3- E. Dobore, R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta*, **48**, 869 (1986).
- 4- R. L. Robson, T. H. Richardsons, *Nature* (London), **322**, 388 (1986).
- 5- N. D. Chasteenm, J. K. Grady and C.E. Halloway, *Inorg. Chem.*, **25**, 2754 (1986).
- 6- G. Charlot, *Les Methods dela Chimie, Anglytique, Analyse Quantitative Minerale*, 4thed, Massonet Cie, Paris (1961).
- 7- Merck. Standards, (1972).

- 8- F. Gharib, K. Zare, A.S. Khorrami, *J. Chem. Eng. Data*, 40,186 (1995).
- 9- F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* 3 rd. John Wiley and Sons, New York, 821 (1972).
- 10- F. J. C. Rossotti, *Acta. Chem. Scand.* 10, 957 (1956).
- 11- K. Zare P. Lagrange, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1372 (1979).