

تعیین ثابت پایداری کمپلکس وناادیم (V) با لیزین.

دکتر فرخ قریب ، دکتر کریم زارع ، دکتر سعید عابدینی خرمی ، مجله
علوم پایه دانشگاه الزهراء ، شماره ۴-۱ ، سال ۱۳۷۲ .

تعیین ثابت پایداری کمپلکس وانادیم (V) با لیزین

فرخ قریب - کریم زارع

گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی

معهد هایدپنی خرمی

گروه شیمی، جهاد دانشگاهی صنعتی شریف

چکیده: مطالعات پتانسیل سنجی و طیف نور سنجی در ناحیه UV نشان می دهد که تشکیل کمپلکس دی اکسی وانادیم (V) با لیزین در محیط اسیدی ($pH < 3$) به صورت ۱:۱ بوده و فرمول کمپلکس در این محیط VO_2Y است که Y آمینوکرکسيلات كاملا تفكيك شده را نشان می دهد.

لگاریتم ثابت پایداری VO_2Y برابر 10.39 ± 0.15 تعیین شده است. تمام اندازه گیریها در دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ و قدرت یونی یک مول پرلیتر سدیم پرکلرات انجام گرفته است. همچنین، ثابت پروتونهار شدن لیزین به روش پتانسیل سنجی در شرایط پیش گفته تعیین شده است.

Abstracts:

The solution of dioxo vanadium(V) complex formed by lysine in acidic media ($pH < 2.3$) has been investigated potentiometrically and spectrophotometrically. In this condition the 1:1 complex has the formula VO_2Y , where Y represents the dissociated aminocarboxylate anion. The stability constant of VO_2Y was determined; $\log K_{VO_2Y} = 10.39 \pm 0.15$ at $25 \pm 0.1^\circ C$ and $I=1$ mole per liter of sodium perchlorate. The protonation constant of lysine was also determined potentiometrically in above condition.

مقدمه

تاکنون تحقیقات فراوانی در مورد کمپلکس دیروکسی و انادیم (V) با آمینو پلی کریوکسیلاتهای اتیلن دی آمین تترآ استیک اسید ، EDTA [1-4] ، نیتروتری استیک اسید ، NTA [1,4,5] ، N- متیل ایمینودی استیک اسید ، MIDA [4] ، ایمینودی استیک اسید ، IDA [1,6] اتیلن آمین دی استیک اسید ، EDDA [1,6,7] و سیکلو هگزان دی آمین تتراستیک اسید ، CDTA [8] به عمل آمده است. با اینکه ترکیبات اکسیژن دار و انادیم (V) از کاتالیزورهای رایج صنعتی هستند و کمپلکسهای این فلزات خاصیت پایداری جالبی نشان می دهند هنوز به طور نظامدار، خواص ترمودینامیکی و سینتیکی آنها در محلولها مورد مطالعه قرار نگرفته است.

در این تحقیق ابتدا ثابتهای پایداری پلی آمینو کریوکسیلیک اسیدهای یادشده تعیین و با مقادیر گزارش شده مقایسه می شود. علاوه بر این، چون در مورد تشکیل کمپلکسهای دیروکسی و انادیم (V) با آمینو اسیدها تحقیقات اندکی صورت گرفته و اطلاعاتی درباره ثابتهای پایداری آنها گزارش نشده است، واکنش تعادلی فلز- لیگاند و تشکیل کمپلکس دیروکسی و انادیم، VO_2^{+} با لیزین در $pH \approx 1/3$ و دمای $25 \pm 0.1^\circ C$ و قدرت یونی یک مول بر لیتر سدیم پرکلرات بررسی می شود. برای تعیین ثابت پایداری کمپلکس مورد نظر، اندازه گیری ثابت پروتوندار شدن لیزین در شرایط یادشده مورد نیاز بوده که به روش پتانسیل سنجی انجام گرفته است.

تجرباتی

مواد شیمیایی: سدیم متاوانادات از شرکت R.S.H تهیه و غلظت محلولهای آن به روش تیتراسیون در مقابل محلول فروسولفات استاندارد (۰.۰۱N) تعیین شده است.

پرکلریتک اسید از شرکت مرک (Merck) تهیه و غلظت محلولهای رقیق آن در مقابل محلول $KHCO_3$ استاندارد تعیین شده است [۱۱].

سدیم هیدروکسید از شرکت مرک تهیه و محلول رقیق آن پس از عبور از یک صافی شیشه ای مناسب در ظرف پلی اتیلنی نگهداری شده است [۱۲].

DL- لیزین از شرکت آلد ریچ- شیمی (Aldrich - Chemie) تهیه و به روش پتانسیل سنجی غلظت آن تعیین شده است [۱۲].

سدیم پرکلرات از شرکت مرک تهیه و بدون خالص سازی مصرف شده است.

مواد یاد شده همگی درجه خلوص بالا داشته‌اند و در تمام آزمایشها از آب دیوار تقطیر شده با رسانندگی الکتریکی $1 \pm 0.1 \mu\text{ohm}$ استفاده شده است.

دستگاهها: pH متر مورد استفاده از شرکت ایلا (EYELA, مدل PHM 2000) است. غلظت یون هیدروژن توسط الکتروود شیشه‌ای (نوع In Gold Uo 3234) و الکتروود کالومل (نوع In Gold Uo 3236) اندازه‌گیری شده است. محلول $10^{-2} \times 10^{-4}$ مول پرکلریک اسید که دارای $M/99$ سدیم پرکلرات است به عنوان محلول استاندارد یون هیدروژن به کار رفته است (۱۵ و ۱۳).

اندازه‌گیریهای اسپکتروفترومتری با دستگاه طیف‌نور سنجی UV-VIS در پرتوی (مدل Shimadzu 2100) که مجهز به یک کامپیوتر (نوع Shimadzu GDU-20C) و یک حمام آب (نوع Shimadzu TB 85) با دقت $\pm 0.1^\circ\text{C}$ است برای اندازه‌گیری طیف نور سنجی مورد استفاده قرار گرفته است.

روش کار: ابتدا محلولهای مورد مطالعه در محدوده pH مطلوب تهیه و به مدت ۲۴ ساعت برای رسیدن به حالت تعادل در دمای 25°C نگهداری می‌شدند. سپس هر محلول به طور جداگانه مورد مطالعه قرار می‌گرفت. محلول مورد نظر به وسیله یک پمپ مکثنده (Sipper 260) و در یک دور چرخه بسته از ظرف واکنش که الکترودهای پتانسیل سنج در آن قرار داشت به سلول طیف نور سنج و از آنجا دوباره به ظرف واکنش انتقال می‌یافت. بنابراین، جذب و pH محیط به طور همزمان در دمای ثابت قابل اندازه‌گیری بودند.

نتایج و بحث

تعیین ثابت پروتوندار شدن لیزین: قبل از مطالعه کمپلکس دیوکسی و آنادیم (V) - لیزین، باید ثابت پروتوندار شدن آمینواسید در قدرت یونی برابر $I = 0.1$ و پایداری آن در محدوده pH مورد نظر تعیین شود. برای این کار، واکنش تعادلی زیر مورد مطالعه قرار گرفت.



که Y^{m-} نشان دهنده آنیون آمینوکرپوکسیلات کاملاً تفکیک شده است (۱۵). به این ترتیب ثابت پروتوندار شدن به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_{ii} = \frac{[\text{H}_i\text{Y}^{(m-i)-}]}{[\text{H}^+][\text{H}_{i-1}\text{Y}^{(m+1-i)-}]}, 1 < i < m + 1 \quad (2)$$

که m تعداد عاملهای گبروکسیلیک و m تعداد عاملهای آمین لیگاند را نشان می‌دهد. برای لیزین $m=1$ و $m=2$ است.

ثابت پروتوندار شدن، K_{11} ، با روش پتانسیل سنجی و با استفاده از برنامه کامپیوتری HG به روش غیرخطی حداقل مربعات محاسبه شده است (۱۲). لگاریتم ثابت پروتوندار شدن برای محاسبات بعدی مورد استفاده قرار گرفت که $\log K_{11}$ برابر با 8.0 ± 0.4 است.

تعیین ثابت پایداری کمپلکس (V) دیوکسی و آنادیم با لیزین

دیوکسی و آنادیم (V) در محیط اسیدی $2/5 < pH < 1/3$ به صورت یون VO_2^+ گزارش شده و در pH های بالاتر به شکلهای پلیمری وجود دارد (۱۶ و ۱۷). بنابراین، کمپلکس یاد شده در این محدوده pH مورد مطالعه قرار گرفته است. این یون در محیط اسیدی ضعیف پلیمر می‌شود و ناپایدار است (۱۷). ولی، در حضور مقادیر زیاد لیگاند حتی در $pH < 7/5$ پلیمر شدن و هیدرولیز آن قابل چشمپوشی است (۱۵).

در محدوده pH مورد مطالعه، جذب و pH محلولهایی اندازه گیری شده است که دارای دیوکسی و آنادیم (V) $(10^{-4} M)$ با مقادیر اضافی لیزین $(10^{-2} - 10^{-4} M)$ است. واکنش تعادلی زیر در محیط اسیدی مورد مطالعه قرار گرفته است:



که ثابت پایداری VO_2Y به صورت زیر تعریف می‌شود (۸):

$$K_{VO_2Y} = \frac{[VO_2H_{1-m-n}Y^{(m+n)-}][H^+]^n}{[VO_2^+][H_{1-m}Y^{m-}]} \quad (4)$$

با توجه به ثابت پروتوندار شدن لیزین در محدوده pH مورد نظر، شکل غالب کمپلکس کننده HY است. در این صورت در روابط ۳ و ۴، برابر صفر است و فقط یک گونه کمپلکس تشکیل می‌شود (۸).

با توجه به رابطه ۴ و روابط زیر (۱۸ و ۱۴):

$$A = \epsilon_0 [VO_2^+] + \epsilon_1 [VO_2Y] \quad (5)$$

$$[VO_2^+] = C_{VO_2} - [VO_2Y] \quad (6)$$

$$[HY] = C_{HY} - [VO_2Y] \quad (7)$$

رابطه ۸ به دست می‌آید.

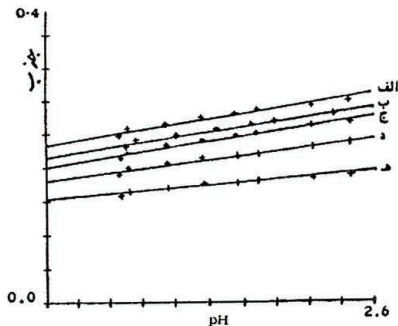
$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(A - \varepsilon_0 C_{VO_2})(H^+)^n}{A \varepsilon_1 K^H VO_2 Y (\varepsilon_1 C_{HY} - \varepsilon_0 C_{HY} - A + \varepsilon_0 C_{VO_2})} \quad (A)$$

که C_{VO_2} و C_{HY} به ترتیب غلظت کلی دیوکسی وانادیم (V) و لیترین بر حسب مول بر لیتر، ε_1 به ترتیب ضریبهای جذب مولی دیوکسی وانادیم (V) و کمپلکس VO_2Y و A جذب محلول است.

از آنجا که A تابع pH است [۸، ۱۹]، مقادیر ε_0 در جدول ۱ نشان داده شده است (شکلهای ۱ و ۲).

جدول ۱- مقادیر ضرایب جذب مولی وانادیم (V) دیوکسی در طول موجهای مختلف

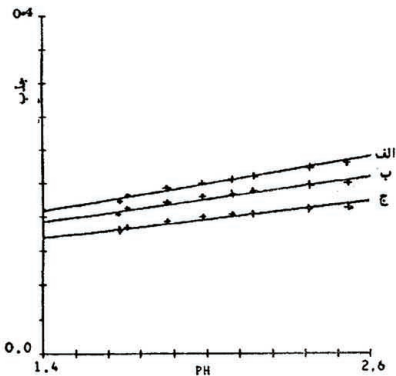
λ	ε_0	λ_{max}	ε_0
۲۴۵	$5/6 \times 10^{-2}$	۲۶۵	$7/43 \times 10^{-2}$
۲۵۰	$5/55 \times 10^{-2}$	۲۷۰	$6/29 \times 10^{-2}$
۲۵۵	$5/54 \times 10^{-2}$	۲۷۵	$3/38 \times 10^{-2}$
۲۶۰	$5/23 \times 10^{-2}$	۲۸۰	$2/97 \times 10^{-2}$



شکل (۱)- نمایش تغییرات جذب یون دیوکسی وانادیم (V) با pH در طول موجهای:
 (الف) ۲۴۵، (ب) ۲۵۰، (ج) ۲۶۰، (د) ۲۷۰ و (هـ) ۲۸۰ نانومتر.

جدول ۲- مقادیر ضریب جذب مولی VO_2Y

λ_{max}	ϵ_l	λ_{max}	ϵ_l
۲۶۵	$۱۵/۲۳ \times ۱۰^{-۲}$	۲۶۵	$۱۱/۲ \times ۱۰^{-۲}$
۲۵۰	$۱۲/۹۸ \times ۱۰^{-۲}$	۲۷۰	$۱۱/۰.۶۳ \times ۱۰^{-۲}$
۲۵۵	$۱۲/۱۶ \times ۱۰^{-۲}$	۲۷۵	$۱۰/۰.۶۳ \times ۱۰^{-۲}$
۲۶۰	$۱۱/۹۶ \times ۱۰^{-۲}$	۲۸۰	$۱۰/۰.۱ \times ۱۰^{-۲}$



شکل (۲) - نمایش تغییرات جذب یون دیوکسی وانادام (V) با pH در طول موجهای: (الف) ۲۵۵، (ب) ۲۶۵ و (ج) ۲۷۵ نانومتر

با رسم خط پرات $\frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A - \epsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^n}{A}$ معلوم می‌شود. برای اینکه رابطه ۸ به صورت خط مستقیم درآید لازم است $n = 1$ باشد. مقدار ϵ_1 از طریق عرض از مبدا رابطه تعیین شده است (شکلهای ۱ و ۲). چنانچه $\bar{\epsilon}$ به صورت زیر تعریف شود (۲۰)،

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_0 \frac{[VO_2^*]}{[VO_2^*] + [VO_2Y]} + \epsilon_1 \frac{[VO_2Y]}{[VO_2^*] + [VO_2Y]} \quad (۹)$$

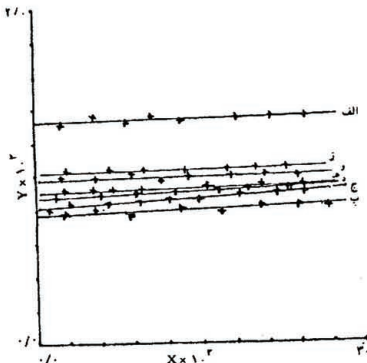
می‌توان با مرتب کردن رابطه ۹ نسبت مولی لیگاند در کمپلکس $\bar{n}$ را به صورت زیر تعیین کرد (۲۱ و ۲۲):

$$\bar{n} = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\epsilon_1 - \epsilon_0}$$

با جایگزینی مقادیر عددی ϵ_0 ، ϵ_1 ، $\bar{\epsilon}$ در رابطه ۱۰، مقدار عددی $\bar{n}$ محاسبه می‌شود.

در این تحقیق مقدار $\bar{n}$ برابر ۰/۹۶ محاسبه شد که نشان دهنده تشکیل کمپلکس دیوکسی وانادیم (V) با

لیزین با نسبت مولی ۱:۱ و در نتیجه $K_{VO_2Y}^{II}$ از طریق شیب رابطه ۸ به دست می‌آید.

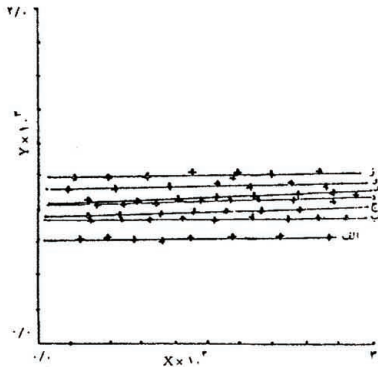


شکل ۳- نمایش تغییرات $X = \frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $Y = \frac{(A - \epsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^n}{A}$ در شرایط $C_{HY} = 1/8 \times 10^{-4} M$

$C_{VO_2} = 1 \times 10^{-4} M$ در طول مرجعهای: الف-۲۴۵، ب-۲۵۰، ج-۲۵۵، د-۲۶۰، هـ-۲۶۵، و ز-۲۸۰ نانومتر.

جدول ۳ - جذب محلولها برای $M_{CO_2} = 1 \times 10^{-4}$ و $M_{TPV} = 1/8 \times 10^{-2}$ در pH ها و طول موجهای مختلف.

$\lambda(nm)$	۲۴۵	۲۵۰	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵	۲۸۰
pH	A							
۲/۳۱	-۰/۱۴۲	-۰/۱۳۲	-۰/۱۲۰	-۰/۱۱۴	-۰/۱۱۰	-۰/۱۰۵	-۰/۱۰۲	-۰/۹۹
۱/۹۱	-۰/۱۴۱	-۰/۱۳۲	-۰/۱۲۹	-۰/۱۱۴	-۰/۱۰۹	-۰/۱۰۷	-۰/۱۰۲	-۰/۹۹
۱/۸۷	-۰/۱۴۴	-۰/۱۳۲	-۰/۱۲۲	-۰/۱۱۷	-۰/۱۱۲	-۰/۱۰۹	-۰/۱۰۴	-۰/۱۰۰
۱/۸۱	-۰/۱۴۰	-۰/۱۲۸	-۰/۱۱۸	-۰/۱۱۳	-۰/۱۰۹	-۰/۱۰۵	-۰/۱۰۲	-۰/۹۹
۱/۷۹	-۰/۱۴۰	-۰/۱۲۹	-۰/۱۱۸	-۰/۱۱۲	-۰/۱۰۹	-۰/۱۰۵	-۰/۱۰۰	-۰/۹۹
۱/۷۸	-۰/۱۱۹	-۰/۱۲۸	-۰/۱۱۸	-۰/۱۱۲	-۰/۱۰۸	-۰/۱۰۵	-۰/۱۰۰	-۰/۹۷
۱/۷۱	-۰/۱۴۹	-۰/۱۲۹	-۰/۱۱۸	-۰/۱۱۱	-۰/۱۰۷	-۰/۱۰۴	-۰/۱۰۰	-۰/۹۵
۱/۶۹	-۰/۱۴۸	-۰/۱۲۹	-۰/۱۱۵	-۰/۱۱۱	-۰/۱۰۶	-۰/۱۰۴	-۰/۱۰۰	-۰/۹۵



شکل ۴ - نمایش تغییرات $X = \frac{C_{CO_2}}{A}$ بر حسب $Y = \frac{(A - \epsilon_0 C_{CO_2}) [H^+]^n}{A}$ در شرایط $M_{TPV} = 1/8 \times 10^{-2}$ و

$C_{CO_2} = 1 \times 10^{-4} M$ در طول موجهای: الف-۲۴۵، ب-۲۵۰، ج-۲۵۵، د-۲۶۰، ه-۲۶۵، و-۲۷۵، ز-۲۸۰ نانومتر.

جدول ۴ - جذب محلولهای برای $C_{VO_2} = 1 \times 10^{-4} M$ و $C_{HY} = 2 \times 10^{-4} M$ در pH ها و طول موجهای مختلف.

$\lambda(nm)$	۲۴۵	۲۵۰	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵	۲۸۰
pH	A							
۲/۲۶	-/۱۵۴	-/۱۴۱	-/۱۳۰	-/۱۲۲	-/۱۱۶	-/۱۱۳	-/۱۰۸	-/۱۰۱
۲/۲۱	-/۱۶۶	-/۱۴۴	-/۱۳۲	-/۱۲۲	-/۱۱۸	-/۱۱۴	-/۱۰۹	-/۱۰۳
۱/۸۰	-/۱۶۲	-/۱۳۸	-/۱۲۷	-/۱۱۹	-/۱۱۵	-/۱۱۲	-/۱۰۷	-/۱۰۱
۱/۷۱	-/۱۶۶	-/۱۳۷	-/۱۲۶	-/۱۱۹	-/۱۱۴	-/۱۱۲	-/۱۰۷	-/۱۰۲
۱/۶۶	-/۱۶۰	-/۱۳۶	-/۱۲۵	-/۱۱۷	-/۱۱۴	-/۱۱۲	-/۱۰۷	-/۱۰۲
۱/۶۰	-/۱۶۰	-/۱۳۶	-/۱۲۴	-/۱۱۸	-/۱۱۳	-/۱۱۱	-/۱۰۶	-/۱۰۱
۱/۵۶	-/۱۶۰	-/۱۳۶	-/۱۲۵	-/۱۱۸	-/۱۱۳	-/۱۱۱	-/۱۰۶	-/۱۰۰
۱/۵۲	-/۱۵۹	-/۱۳۴	-/۱۲۴	-/۱۱۷	-/۱۱۲	-/۱۱۰	-/۱۰۴	-/۹۹

مقادیر $K_{VO_2Y}^H$ از طریق شیب خط رابطه A در pH های مختلف به دست آمده است. در نتیجه، میانگین

$\log K_{VO_2Y}^H$ از جدول ۳ و ۴ برابر $1/489 \pm 0/1$ تعیین می شود.

نتیجه گیری

لگاریتم ثابت پایداری VO_2Y ، $\log K_{VO_2Y}^H$ و لگاریتم ثابت پروتوندار شدن لیزین به ترتیب برابر $1/489 \pm 0/1$ و $8/90 \pm 0/5$ تعیین شد. ثابت پایداری VO_2Y با تلفیق این دو ثابت به صورت زیر به دست می آید.

$$K_{VO_2Y} = \frac{[VO_2Y]}{[VO_2][Y^-]} = K_{VO_2Y}^H \cdot K_{11} \quad (11)$$

با توجه به رابطه (۱۱)

$$\log K_{VO_2Y} = -/39 \pm 0/10$$

تعیین می شود که $K_{VO_2Y}^H$ در غلظتهای مختلف لیگاند و طول موجهای مختلف، همانطور که ملاحظه شد، بسیار نزدیک هم به دست می آید. خطا به صورت زیر برابر $9/16$ درصد است.

همچنین لگاریتم ثابتهای پایداری کمپلکسهای ۱:۱ یون دیوکسی و انادیم (V) با EDDA (V)، [A]CDTA،

EDTA (۱۵)، در محیطهایی با قدرت یونی ثابت به روش طیف نورسنجی در $25^\circ C$ تعیین شده و به ترتیب به

دست آمده اند که با مقادیر گزارش شده قابل مقایسه اند: $14/5 \pm 0/3$ ، $16/61$ ، $14/8 \pm 0/3$ و $15/04 \pm 0/2$.

از آنجا که لیزین یک لیگاند سه دندانه است حدس زده می شد که ثابت پایداری این آمینو اسید از EDDA،

NTA و EDTA که به ترتیب چهار دندانه، شش دندانه، چهار دندانه و شش دندانه اند کمتر باشد که با توجه به نتایج تجزیه به دست آمده این حدس به یقین تبدیل شد.

REFERENCES

- 1) کریم زارع، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۷، مهر ۱۳۹۵ صفحه ۷۲ تا ۷۹
- 2) J. Lagrange and P.Lagrange, Bull. Soc. Chim .Fr. , 19 (1972).
- 3) K.Kustin and D.L. Toppen , J . Am Chem .Soc ., 95,3564 (1973).
- 4) S . Yamada , Y . Ukei, and M. Tanaka,Inorg.Chem.,15,964(1976).
- 5) J. Lagrange and P. Lagrange,Bull.Soc.Chim. Fr.,1460(1975).
- 6) K.Zare,J. Lagrange, and P.Lagrange, Inorg. Chem., 18,568(1979).
- 7) S.Yamada, J.Nagase,S.Funahasht,and M.Tanaka, J.Inorg.Nuel.Chem.,38,617 (1976)
- 8) J.I.Itoh,T.Yotsuyangi,and K.Aomura ,Ane.Chim. Acta,76,471(1975).
- 9) G. Charlot, Les Methods de la Chimie Analyse Quantitative,4th.Ed.Masson, Paris, (1961)
- 10) Merck Standards, pp.817-819.
- 11) J.Lagrange,K.Aka,and p.Lagrange,J.Chem.Soc.Dalton,pp.239(1984).
- 12) M.A.Ghalambor, Experimental Biochemistry ,Volume 1 , pp. 141-145.
- 13) A.E.Martel and R.J.Motekaitis,The Determination and Use of Stability Constants, Texas A and M Uni., pp. 2-19(1988)
- 14) J . Polster , H. Lachmann , Spectrometric Titration,Cambridge:New York: NY., pp. 24-251(1989).
- 15) K. Zare ,p. Lagrange,and J. Lagrange,J. Chem. Soc. Dalton,1372(1979).
- 16) F.A.Cotten and G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3th.od.,pp.821-824 (1972).
- 17) F.J.C.Rosotti, and H.Rosotti , Acta Chem.Scand. 10,957(1956).
- 18) F.J. Rosotti ,and H.Rosotti, The Determination of Stability Constants, (1961).
- 19) B.P. Karadakov , and P. I. Venkova, Talanta , 17,878 (1970).
- 20) M.T. Beck and I.Nagypal , Chemistry of Complex Equilibria, pp.134-136(1990).
- 21) H. Rosotti, Chemical Applications of Potentiometry, pp.170-176