

تعیین ثابت پایداری کمپلکس و انادیم (IV) با والین

نویسندگان:

دکتر فرخ قریب^۱، دکتر سعید عابدینی خرمی^۲، دکتر کریم زارع^۳ و دکتر محمدرضا غلامی^۴

چکیده

تشکیل کمپلکس و انادیم IV با والین به روش پتانسیومتری و اسپکتروفتومتری در ناحیه UV مطالعه شده است. تمام اندازه گیری ها در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ، قدرت یونی یک مول بر لیتر سدیم پرکلرات در محیط اسیدی ($\text{pH} < 2/3$) و طول موجهای متفاوت انجام شده است. بررسی ها نشان داده اند که تشکیل کمپلکس اکسی و انادیم IV با والین در شرایط فوق به صورت ۱:۱ و دارای فرمول VOHY^{2+} است، که HY^{+} نشان دهنده آمینو اسید می باشد. همچنین ثابت پروتونه شدن والین به روش پتانسیومتری در شرایط فوق تعیین گردیده است.

مقدمه

تاکنون درباره کمپلکس های دی اکسی و انادیم V با آمینو پلی کربوکسیلات های EDTA [۱-۴]؛

۱- گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی - دانشگاه آزاد اسلامی

۲- مرکز تحقیقات توسعه صنایع شیمیایی ایران - دانشگاه آزاد اسلامی

۳- گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی - دانشگاه آزاد اسلامی

۴- دانشکده شیمی و مهندسی شیمی - دانشگاه صنعتی شریف

NTA (۵ و ۴ و ۱)، MIDA (۴)، IDA (۱ و ۶ و ۷ و ۸)، EDDA (۶ و ۷ و ۸ و ۹)، و CDTA (۸) تحقیقات فراوانی انجام شده است و اخیراً ثابت پایداری دی اکسی وانادیم V با یک آمینوکرپوکسیلیک اسید (آلاتین) تعیین شده است [۹]. همچنین در مورد تشکیل کمپلکسهای اکسی وانادیم IV با آمینوکرپوکسیلیک اسیدها تحقیقات اندکی انجام گرفته است [۱۰ و ۱۱]، اما اطلاعاتی درباره ثابت های پایداری آنها گزارش نشده است. در این کار تحقیقاتی واکنش تعادلی فلز - لیگاند و تشکیل کمپلکس اکسی وانادیم IV، VO^{2+} ، با والین در $pH < 4/3$ و دما $1/3 \pm 0/1^\circ C$ در قدرت یونی یک مول بر لیتر سدیم پرکلرات بررسی گردیده است. قبل از تعیین ثابت پایداری کمپلکس مورد نظر ثابت پروتونه شدن والین در شرایط فوق به روش پتانسیومتری اندازه گیری شده است. تشکیل کمپلکس اکسی وانادیم IV با والین به روش پتانسیومتری و اسپکتروفتومتری در ناحیه UV و طول موجهای مختلف بررسی گردیده است.

قسمت تجربی

مواد شیمیایی

وانادیل IV اکسید سولفات با پنج مولکول آب، $VO_2SO_4 \cdot 5H_2O$ ، با درجه خلوص بالا (PA)، همچنین باریم پرکلرات $Ba(ClO_4)_2$ ، با درجه خلوص بالا (PA) تیتراول پتاسیم پرمنگنات همه آنها از شرکت E.Merck خریداری شده است.

وانادیل IV اکسید پرکلرات به وسیله واکنش وانادیل IV اکسید سولفات با باریم پرکلرات تهیه گردیده است و محلول وانادیل IV اکسید پرکلرات پس از جداسازی با تیتراول پتاسیم پرمنگنات تعیین غلظت شده است [۱۰]. اسید پرکلریک با درجه خلوص بالا از شرکت E.Merck تهیه و محلولهای رقیق آن در مقابل محلول پتاسیم تیترژن کرنات استاندارد تعیین غلظت شده است [۱۲].

سدیم تیتراکسید با درجه خلوص بالا از شرکت E.Merck تهیه و محلول رقیق آن از یک صفای شیشه ای مناسب عبور کرده و در طرف پلی اتیلنی نگهداری شده است [۶].

والین با درجه خلوص بالا از شرکت Aldrich-Chemie تهیه و به روش پتانسیومتری تعیین غلظت گردیده است [۱۳].

سدیم پرکلرات با یک مولکول آب، H_2O ، $NaClO_4$ ، با درجه خلوص بالا از شرکت E.Merck خریداری و بودن خالص سازی مصرف شده است.

در تمام آزمایش ها از آب دیوار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $1/10 \pm 1/3 \mu ohm$ استفاده شده است.

دستگاه ها

اندازه گیری اسپکتروفتومتری با اسپکتروفتومتر UV-VIS دو پرتوی مدل Shimadzu 2100 که به یک

کامپیوتر از نوع Shimadzu GDU - 20 C و یک حمام آب از نوع Shimadzu TB 58 مجهز است و با دقت $\pm 0.1^\circ\text{C}$ مورد استفاده قرار گرفته است. اندازه گیری‌های pH با pH متر Eylea مدل PHM 2000 انجام گرفته است و غلظت یون تیدرژن توسط الکتروده شیشه Ingold UO 3234 و الکتروده کالومل Ingold UO 3236 تعیین شده است. محلول $10^{-2} \times 1/00$ مول بر لیتر اسید پرکلریک که دارای $0.19/1$ مول بر لیتر سدیم پرکلرات بوده به عنوان محلول استاندارد یون تیدرژن به کار رفته است [۱۶-۱۴].

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت در محدوده pH مورد نظر تهیه و برای رسیدن به زمان تعادل به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت 25°C نگهداری می‌شود و هر محلول با غلظت معین به طور جداگانه مورد مطالعه قرار می‌گیرد. محلول‌ها با یک پمپ با یک پمپ مکنده (Sipper 260) و در یک مسیر بسته از ظرف واکنش که الکترودهای پتانسیومتر در آن قرار دارند به سل اسپکتروفتومتر و از سل اسپکتروفتومتر به ظرف واکنش انتقال می‌یابد. ظرف واکنش و سل‌های اسپکتروفتومتر به شکلی در سیستم قرار گرفته‌اند که آب با دمای ثابت $0.1^\circ\text{C} \pm 25$ در اطراف آن گردش می‌کند. سیستم طراحی شده از اسپکتروفتومتر، pH متر، کامپیوتر و حمام آب به طریقی عمل می‌کند که می‌توان مقدار جذب و pH محلول را هم‌زمان در درجه حرارت ثابت اندازه گرفت.

تفسیر و نتایج

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، ثابت پروتونه شدن والین باید قبل از تعیین ثابت پایداری کمپلکس اکسی ونا دیم IV با آن، در شرایط مورد نظر اندازه گیری شود.

الف - تعیین ثابت پروتونه شدن والین

تبادل پروتونه شدن آمینواسید در مقاله قبلی به تفصیل گفته شده است [۹]، بنابراین تعیین گونه غالب آمینواسید در شرایط آزمایش را می‌توان با اندازه گیری تعداد متوسط H^+ پیوند شده به آمینواسید، $\bar{n}$ ، با توجه به روابط (۱) و (۲) به دست آورد،

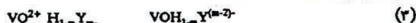
$$\bar{n} = \frac{[\text{HY}] + 2 [\text{H}_2\text{Y}^+]}{[\text{HY}] + [\text{H}_2\text{Y}^+]} \quad (۱)$$

$$\bar{n} = \frac{1 + 2K_{12}[\text{H}^+]}{1 + K_{12}[\text{H}^+]} \quad (۲)$$

نتایج حاصل نشان داده است که در محیط اسیدی ($\text{pH} < 2/3$) $\bar{n} = 1$ است. بنابراین گونه غالب در شرایط آزمایش، HY بوده و $0.3/0 \pm 9.65 \pm \text{Log } K_{11}$ می‌باشد.

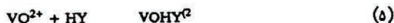
ب - تعیین ثابت پایداری کمپلکس

والین در ترکیب با اکسی و انادیم IV و در محیط اسیدی ($\text{pH} < 2/3$) به صورت لیگاند یک دندانه عمل می کند و کمپلکسی با فرمول VOHY^{2+} ایجاد می نماید [۱۱]. واکنش تعادلی فلز - لیگاند (رابطه ۳)، در محیط اسیدی مطالعه شده است.



$$K^H\text{VOHY} = \frac{[\text{VOH}_{1-m}\text{Y}^{(m-2)+}]}{[\text{VO}^{2+}][\text{VOH}_{1-m}\text{Y}^m]} \quad (4)$$

که Y^- نمایانگر آنیون آمینوکرئوکسیلات و $K^H\text{VOHY}$ ثابت پایداری واکنش (۳) می باشد. در محدوده pH مورد مطالعه، گونه غالب آمینواسید، همان طور که اشاره شد، HY بوده و بنابراین $m = 0$ است. به این ترتیب واکنش تعادلی (۳) به صورت واکنش (۵) خلاصه می شود،



والین در طول موج های مورد مطالعه دارای جذب نمی باشد [۱۷]، لذا مقدار جذب محلول، A ، به صورت زیر تعریف می شود [۱۸]،

$$A = \epsilon_0[\text{VO}^{2+}] + \epsilon_1[\text{VOHY}^{2+}] \quad (6)$$

بر اساس قانون اثر جرم، روابط (۷ و ۸)،

$$[\text{VO}^{2+}] = C_{\text{VO}} - [\text{VOHY}^{2+}] \quad (7)$$

$$[\text{HY}] = C_{\text{HY}} - [\text{VOHY}^{2+}] \quad (8)$$

رابطه (۶) به صورت زیر، رابطه (۹)، در می آید.

$$A = \epsilon_0(C_{\text{VO}} - [\text{VOHY}^{2+}]) + \epsilon_1(C_{\text{HY}} - [\text{VOHY}^{2+}]) \quad (9)$$

که ϵ_0 و ϵ_1 به ترتیب ضریب جذب مولی اکسی و انادیم IV و کمپلکس VOHY^{2+} ، C_{VO} و C_{HY} به ترتیب غلظت

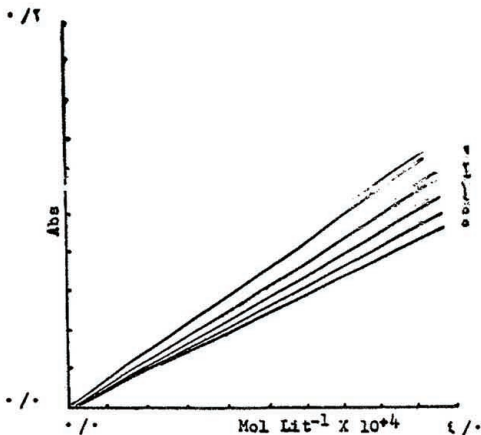
کلی یون اکسی و انادیم V و والین برحسب مول بر لیتر می باشند. با در نظر گرفتن کسر مولی اسید آمینه، α_0 ، در رابطه (۹)، رابطه (۱۰) نتیجه می شود،

$$A = \varepsilon_0(C_{VO} - C_{HY} + \alpha_0 C_{HY}) + \varepsilon_1(C_{HY} - \alpha_0 C_{HY}) \quad (10)$$

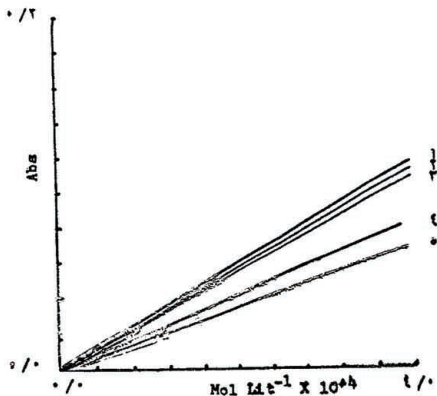
در نتیجه

$$\varepsilon_1 = \frac{A - \varepsilon_0(C_{VO} - C_{HY} + \alpha_0 C_{HY})}{C_{HY} - \alpha_0 C_{HY}} \quad (11)$$

ضریب جذب مولی اکسی و انادیم IV در شرایط مورد مطالعه در طول موج های مختلف اندازه گیری شده است (شکل های ۱ و ۲ و جدول ۱)



شکل (۱) - نمایش تغییرات جذب یون اکسی و انادیم IV برحسب غلظت، در طول موج های (۱) ۲۲۰، (۲) ۲۲۵، (۳) ۲۳۵، (۴) ۲۴۵، (۵) ۲۵۵ نانومتر.



شکل (۲) - نمایش تغییرات جذب یون اکسی و آنادیم IV بر حسب غلظت، در طول موج های ۲۲۰، ۲۳۰، ۲۴۰، ۲۴۵، ۲۶۰، ۲۶۵ نانومتر

جدول ۱- مقادیر ضریب جذب مولی اکسی و آنادیم IV، ϵ_0 در طول موج های مختلف.

λ (nm)	$\epsilon_0 \times 10^{-2}$	λ (nm)	$\epsilon_0 \times 10^{-2}$
۲۲۰	۳/۳۸	۲۴۵	۲/۵۶
۲۲۵	۲/۹۲	۲۵۰	۲/۴۴
۲۳۰	۲/۷۸	۲۵۵	۲/۲۰
۲۳۵	۲/۷۲	۲۶۰	۱/۹۶
۲۴۰	۲/۷۱	۲۶۵	۱/۵۱

همچنین با توجه به رابطه (۱۱) ضریب جذب مولی کمپلکس VOHY^{2+} در طول موج های مختلف

تعیین گردیده است (جدول ۲)،

جدول ۲. میانگین ضریب جذب مولی کمپلکس VOHY^{2+} در سه غلظت مختلف لیگاند
($2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ، $1/5 \times 10^{-2}$ و $1/10 \times 10^{-2} \text{ M}$) و $C_{\text{VO}} = 1/10 \times 10^{-2} \text{ M}$ در طول موج‌های مختلف.

λ (nm)	ε_1	λ (nm)	ε_1
۲۲۰	$2/78 \times 10^{-2}$	۲۴۵	$9/28 \times 10^{-2}$
۲۲۵	$1/72 \times 10^{-2}$	۲۵۰	$5/23 \times 10^{-2}$
۲۳۰	$9/58 \times 10^{-2}$	۲۵۵	$3/36 \times 10^{-2}$
۲۳۵	$2/73 \times 10^{-2}$	۲۶۰	$2/51 \times 10^{-2}$
۲۴۰	$2/12 \times 10^{-2}$	۲۶۵	$2/37 \times 10^{-2}$
		۲۷۰	$1/93 \times 10^{-2}$

با جایگزینی مقادیری از روابط ۶، ۷ و ۸ در رابطه (۴) ثابت پایداری به صورت رابطه (۱۲) بیان می‌شود،

$$K^{\text{HVOHY}} = \frac{(A - \varepsilon_0 C_{\text{VO}})(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_1 C_{\text{VO}} - A)(C_{\text{HY}} \varepsilon_1 - C_{\text{HY}} \varepsilon_0 - A + \varepsilon_0 C_{\text{VO}})} \quad (12)$$

در جداول ۳، ۴ و ۵ مقادیر ثابت پایداری کمپلکس با استفاده از رابطه (۱۲) در طول موج‌های مختلف و برای غلظت‌های متفاوت لیگاند محاسبه و نشان داده شده است.

جدول ۳. مقادیر میانگین $\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$ در طول موج‌های مختلف، در محدوده pH مورد مطالعه

برای $C_{\text{VO}} = 1/10 \times 10^{-2} \text{ M}$ و $C_{\text{HY}} = 1/10 \times 10^{-2} \text{ M}$

λ (nm)	$\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$	λ (nm)	$\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$
۲۲۰	۱/۰۲۶	۲۳۵	۰/۹۹۹
۲۲۵	۱/۰۲۰	۲۴۰	۰/۹۶۸
۲۳۰	۱/۰۰۹		

جدول ۴- مقادیر میانگین $\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$ در طول موج‌های مختلف، در محدوده pH مورد مطالعه

برای $C_{\text{VO}} = 1/0 \times 10^{-1} \text{ M}$ و $C_{\text{HY}} = 1/5 \times 10^{-1} \text{ M}$

λ (nm)	$\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$	λ (nm)	$\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$
۲۲۰	۱/۰۶۳	۲۴۰	۱/۰۵۵
۲۲۵	۱/۰۶۰	۲۴۵	۱/۰۷۲
۲۳۰	۱/۰۵۹	۲۵۰	۱/۰۴۵
۲۳۵	۱/۰۶۲	۲۵۵	۰/۹۸۴

جدول ۵- مقادیر میانگین $\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$ در طول موج‌های مختلف، در محدوده pH مورد مطالعه

برای $C_{\text{VO}} = 1/0 \times 10^{-1} \text{ M}$ و $C_{\text{HY}} = 2/0 \times 10^{-1} \text{ M}$

λ (nm)	$\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$	λ (nm)	$\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$
۲۲۰	۱/۱۱۲	۲۴۰	۱/۱۵۶
۲۲۵	۱/۱۱۴	۲۴۵	۱/۲۴۸
۲۳۰	۱/۱۲۰	۲۵۰	۱/۳۴۷
۲۳۵	۱/۱۲۸		

در نتیجه، میانگین $\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$ برای غلظت‌های مختلف لیگاند و در طول موج‌های متفاوت در محدوده pH مورد مطالعه برابر $1/076 \pm 0/099$ تعیین گردیده است.

نتیجه‌گیری

$\text{Log } K^{\text{HVOHY}}$ و لگاریتم ثابت پروتونه شدن والین به ترتیب برابر با $1/076 \pm 0/099$ ، $1/65 \pm 0/03$ تعیین شد. ثابت پایداری کمپلکس والین با اکسی‌وانادیم IV با تلفیق این دو مقدار به صورت زیر به دست می‌آید،

$$K_{\text{VOHY}} = \frac{[\text{VOHY}^{2+}]}{[\text{VO}^{2+}][\text{H}^+][\text{Y}]} = K^{\text{HVOHY}} \cdot K_{11} \quad (13)$$

با توجه به رابطه (۱۳) نتیجه می‌شود،

$$\text{Log } K_{\text{VOHY}} = 1/0726 \pm 0/129$$

همان‌طور که در جداول ۳، ۴ و ۵ مشاهده می‌شود، با توجه به رابطه (۱۲) ثابت پایداری رابطه ۵ در غلظت‌ها و طول موج‌های مختلف بسیار نزدیک به هم به دست آمده است، ک رابطه ۱۲ را تأیید می‌کند و بیان‌کننده این حقیقت است که در شرایط گفته شده از نظر pH گونه کمپلکس غالب تشکیل شده، دارای فرمول VOHY^{2+} می‌باشد.

منابع و مآخذ

- ۱- کریم زارع - نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۷، صفحه ۷۲، مهر ۱۳۶۵
- 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, 965, (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.Funahashi and M.Tanaka, J.Inorg. Nucl. Chem., 38, 617, (1976).
- 8- J.Ito, T.Yotsuyangi and K.Amura, Analytica chimica Acta, 75, 471, (1975).
- ۹- سعید عابدینی خرمی، فرخ قرب، کریم زارع و حسین آقایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۱۱، شماره ۲، زمستان ۷۱.
- 10- H.Tomiyasu, K.Dreyer and G.Gordon, Inorg. Chem., Vol. 11, NO. 10, 2409, (1972).
- 11- H. Tomiyasu and G.Gordon, Inorg. Inorg. Chem., Vol. 11, NO. 10, 2409, (1972).
- 12- J. Lagrange, K.Aka and P. Lagrange, J.Chem. Soc. Dalton, 239, (1984).
- 13- M.A. Ghalambor, Experimental Biochemistry, Vol. 1, 141.
- 14- A.E.Martel and R.J.Motekaitis, The Determination and use of stability constants, Texas A and M Uni., 2, (1988).
- 15- J. Polster and H. Lachmann, Spectrometric Titrations, Cambridge; New York; N.Y., 39, (1989)
- 16- K. Zare, P. Lagrange and J. Lagrange, J. Chem. Soc. Dalton, 1372, (1379).
- 17- A.L.Lehninger, Biochemistry, Second ed., Worth Publishers, Inc. (1975).
- (ترجمه فارسی، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ سوم، صفحه ۹۴)
- 18- F. J.C.Rossotti and H.Rossotti, The determination of stability constants, (1961)