

مقایسه و تعیین ثابت پایداری کمپلکس های دی اکسی و انادیم (V) و  
اکسی و انادیم (IV) با گلاپسین.

دکتر سعید عابدینی خرمی، دکتر فرخ قریب، دکتر کریم زارع و  
دکتر محمدرضا غلامی، مجله علمی علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی شمساره  
۶، (۶۲۰ - ۶۱۳)، زمستان ۱۳۷۱.

# مقایسه و تعیین پایداری کمپلکس‌های دی‌اکسی و انادیم (V) و اکسی و انادیم (IV) با گلايسين

دکتر سعید عابدینی خرمی، دکتر فرخ قریب، دکتر کریم زارع و دکتر محمد رضا غلامی  
اعضای هیأت علمی گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی و دانشگاه آزاد اسلامی

## چکیده

ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های دی‌اکسی و انادیم (V) و اکسی و انادیم (IV) با گلايسين در محیط اسیدی، قدرت یونی یک مول بر لیتر از سدیم پرکلرات و دمای  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ، به روش اسپکتروفتومتری و پتانسیومتری تعیین شده‌اند. تمام اندازه‌گیری‌ها در محدوده  $2/5 < \text{pH} < 1/3$  و طول موجهای مختلف انجام شده است. در این شرایط نسبت مولی فلز - لیگاند ۱:۱ بوده است. همچنین ثابت‌های پروتونه شدن گلايسين به روش پتانسیومتری در شرایط فوق اندازه‌گیری شده است.

## مقدمه

مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی دی‌اکسی و انادیم (V) و اکسی و انادیم (IV) با پلی آمینو پلی-کربوکسیلات‌ها، موضوع پژوهش‌های فراوانی بوده است (۱-۳). اما تاکنون تعداد اندکی از ثابت‌های پایداری یونهای و انادیم (V) و (IV) با آمینواسیدها گزارش شده است (۴-۶). در این تحقیق ثابت‌های پایداری یون‌های و انادیم (V) و (IV) با گلايسين در محیط اسیدی به روش اسپکتروفتومتری در ناحیه UV در دمای  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  و قدرت یونی یک مول بر لیتر سدیم پرکلرات تعیین شده‌اند. ثابت‌های پایداری محاسبه شده بر اساس  $A = f(\text{pH})$  است. همچنین نسبت مولی مرکز کوردیناتور به لیگاند محاسبه می‌شود.

## قسمت تجربی

### مواد شیمیایی

● سدیم متاوانادات با یک ملکول آب،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NaVO}_3$  از شرکت: DE HAENAG SEELZE RIDEL - HANNOVER با درجه خلوص بالا خریداری شده و بدون خالص سازی مصرف گردیده است. سدیم متاوانادات به روش تیتراسیون در مقابل محلول استاندارد فرسولفات تعیین غلظت شده است (۷ و ۸).

● وانادیل اکسید سولفات پنتاهیدرات،  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، از شرکت مرک<sup>۱</sup> با درجه خلوص بالا (P.A) خریداری شده است.

● باریم پرکلرات،  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  با درجه خلوص بالا، از شرکت Aldrich تهیه گردیده است.  
● تهیه محلول وانادیل اکسید پرکلرات،  $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ : محلول وانادیل اکسید پرکلرات ۰/۱ مولار با نسبت استوکیومتری محلول های وانادیل اکسید سولفات و باریم پرکلرات (با غلظت ۰/۱ مولار) تهیه شده اند. غلظت اکسی وانادیم (IV) با روش تیتراسیون با تیتراژول پتاسیم پرمنگنات (۹) و کمپلکس متری برگشتی با EDTA (۱۰) تعیین شده اند.

● گلاسیلین با درجه خلوص بالا از شرکت مرک تهیه گردیده و بدون خالص سازی در مقابل سدیم هیدراکسید فاقد  $\text{CO}_2$  به روش پتانسیومتری، تعیین غلظت شده است (۱۲ و ۱۱).

● اسید پرکلریک ۷۰٪،  $\text{HClO}_4$ ، از شرکت مرک تهیه گردیده و در حضور اندیکاتور فنل فتالین در برابر محلول پتاسیم هیدراکسید، تعیین غلظت گردیده است (۱۳).

● سدیم پرکلرات با یک ملکول آب،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{HClO}_4$ ، از شرکت مرک تهیه و با آمونیم تیوسیانات تعیین درصد شده است (۱۴).

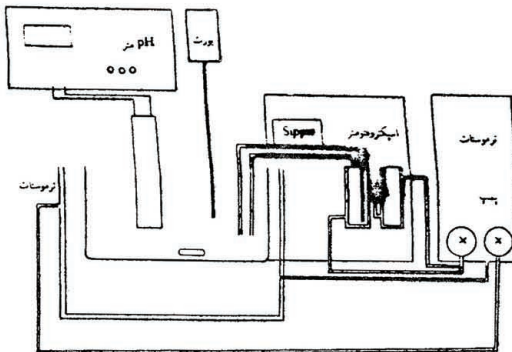
در تمام آزمایش ها، از آب مقطر دوبار تقطیر شده با هدایت الکتریکی  $0.1 \pm 1/3$  بر میکرو اهم  $(\mu\text{ohm})^{-1}$  استفاده شده است.

## دستگاه ها

مطالعه ثابت های پایداری کمپلکس ها، به روش اسپکتروفتومتری و ثابت های پروتونه شدن آمینواسیدها به روش پتانسیومتری انجام گرفته است. در این کار تحقیقاتی، از pH متر EYELA مدل PHM 2000 استفاده شده است. غلظت یون هیدروژن توسط اکتروود شیشه ای InGold Uo 3234 و اکتروود کالومل InGold Uo 3236 اندازه گیری شده است. محلول  $10^{-4} \times 1/100$  مول بر لیتر اسید پرکلریک که ۰/۹۹ مول بر لیتر سدیم پرکلرات دارد، به عنوان محلول استاندارد یون هیدروژن به کار رفته

است.

اندازه‌گیری‌های اسپکتروفتومتری، با اسپکتروفتومتر UV - Vis Shimadzu 2100 دو پرتوی مدل انجام گرفته است، که به یک کامپیوتر از نوع Shimadzu CDU - 20C و حمام آب Shimadzu TB 85 با دقت  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  مجهز است. محلول مورد مطالعه به وسیله یک پمپ مکشی (Sipper 260) در یک سیکل بسته به جریان می‌افتد. اندازه‌گیری همزمان جذب و pH در شکل ۱ نشان داده شده است.

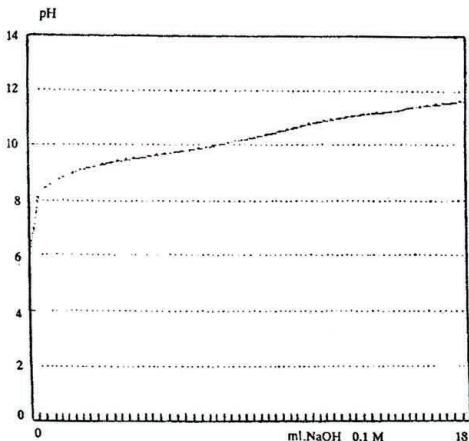


شکل ۱- اندازه‌گیری همزمان جذب و pH

## بحث و بررسی

### تعیین ثابت پروتونه شدن گلايسين

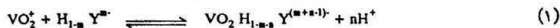
در مقاله‌های قبلی در مورد پروتونه شدن آمینواسیدها بحث شده است (۴-۶). ثابت پروتونه شدن گلايسين در دمای  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  و قدرت یونی یک مول بر لیتر از سدیم پرکلرات در مقابل سدیم هیدراکسید  $0.1$  مولار فاقد  $\text{CO}_2$  تعیین می‌شود. ثابت پروتونه شدن گلايسين در این شرایط برابر  $9.63 \pm 0.03$  است که نتایج آن با توجه به برنامه Harward Graphic در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- منحنی تیتراسیون گلايسين با مديوم هيدراکسید

تعیین ثابت‌های پایداری کمپلکس‌ها

تعیین ثابت‌های پایداری دی‌اکسی‌وانادیم (V) و اکسی‌وانادیم (IV) با گلايسين مطالعه شد. تمام آزمایش‌ها در دمای  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ، قدرت یونی یک مول بر لیتر مديوم پرکلرات و در محیط اسیدی انجام گرفته است. در این روش جذب تابع pH بوده و محاسبات در طول موجهای مختلف انجام شده است. واکنش عمومی زیر برای ثابت پایداری دی‌اکسی‌وانادیم (V) با گلايسين پیشنهاد شده است:



بنابراین ثابت پایداری به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_C = \frac{[\text{VO}_2 \text{H}_{1-m} \text{Y}^{(m-1)-}][\text{H}^+]^n}{[\text{VO}_2^+][\text{H}_{1-m} \text{Y}^{m-}]} \quad (2)$$

طبیعت واکنش (۱) به گونه‌ای است که براساس آن می‌توان جذب را به صورت زیر تعریف کرد:

$$A = \varepsilon_1 [\text{VO}_2^+] + \varepsilon_2 [\text{VO}_2 \text{H}_{1-n} \text{Y}^{(n-1)-}] \quad (3)$$

به طوری که  $\varepsilon_1$  و  $\varepsilon_2$  به ترتیب جذب مولی یون دی اکسی وانادیم ( $\text{VO}_2^+$ ) و کمپلکس هستند. در مقدمه بیان شده که ثابت‌های پایداری در طول موج‌های مختلف تعیین می‌شوند. بنابراین باید ضرایب جذب مولی فلز و کمپلکس نیز در طول موج‌های مختلف محاسبه شوند. ضرایب جذب مولی فلز در محیط یک مولار از سدیم پرکلرات در دمای  $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$  در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - ضرایب جذب مولی یون وانادیم ( $\text{VO}_2^+$ ) در محیط یک مولار از سدیم پرکلرات

| طول موج<br>(nm) | ضریب جذب مولی<br>$\nu(\bar{\nu})$ |
|-----------------|-----------------------------------|
| ۲۴۰             | $0.03 \times 10^4$                |
| ۲۴۵             | $0.46 \times 10^4$                |
| ۲۵۰             | $0.00 \times 10^4$                |
| ۲۵۵             | $0.04 \times 10^4$                |
| ۲۶۰             | $0.23 \times 10^4$                |
| ۲۶۵             | $4.82 \times 10^4$                |
| ۲۷۰             | $4.29 \times 10^4$                |
| ۲۷۵             | $3.68 \times 10^4$                |
| ۲۸۰             | $2.97 \times 10^4$                |

اگر غلظت آزاد گونه‌ها محاسبه شوند (۴) و در معادله (۲) قرار گیرند، خواهیم داشت:

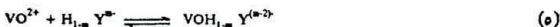
$$\frac{C_{\text{VO}_2}}{A} = \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(A - \varepsilon_1 C_{\text{VO}_2})[H^+]^n}{\varepsilon_2 A K_{\text{VO}_2}^n (\varepsilon_2 C_Y - \varepsilon_1 C_Y - A + \varepsilon_1 C_{\text{VO}_2})} \quad (4)$$

$A$ ،  $C_Y$  و  $K_{\text{VO}_2}^n$  به ترتیب جذب، غلظت کل لیگاند، غلظت کل فلز و ثابت پایداری کمپلکس است. تعداد پروتون‌ها را می‌توان با توجه به معادله (۴) به دست آورد. نتایج حاصل در طول موج‌های مختلف برای ضرایب جذب مولی کمپلکس‌های وانادیم ( $\text{VO}_2^+$ ) با گلايسين در محیط یک مولار از سدیم پرکلرات در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ - ضرایب جذب مولی کمپلکس های دی اکسی وانادیم (V) با گلايسين

| $\varepsilon$<br>VO <sub>2</sub> -Gly. | طول موج<br>(nm) |
|----------------------------------------|-----------------|
| $1/45 \times 10^2$                     | ۲۴۰             |
| $1/17 \times 10^2$                     | ۲۴۵             |
| $1/02 \times 10^2$                     | ۲۵۰             |
| $9/55 \times 10^2$                     | ۲۵۵             |
| $9/28 \times 10^2$                     | ۲۶۰             |
| $8/97 \times 10^2$                     | ۲۶۵             |
| $8/68 \times 10^2$                     | ۲۷۰             |
| $8/30 \times 10^2$                     | ۲۷۵             |
| $7/89 \times 10^2$                     | ۲۸۰             |

ثابت تعادل عمومی زیر نیز برای تعادل اکسی وانادیم (V) با گلايسين ارائه می شود:



بنابراین ثابت پایداری به صورت زیر تعریف می شود:

$$K' = \frac{[\text{VOH}_{1-n} \text{Y}^{(n-2)-}]}{[\text{VO}^{2+}] [\text{H}_{1-n} \text{Y}^{n-}]} \quad (6)$$

در این حالت جذب را می توان نوشت:

$$A = \varepsilon'_1 [\text{VO}^{2+}] + \varepsilon'_2 [\text{VOH}_{1-n} \text{Y}^{(n-2)-}] \quad (7)$$

به طوری که  $\varepsilon'_1$  و  $\varepsilon'_2$  به ترتیب جذب های مولی، یون اکسی وانادیم (IV) و کمپلکس می باشند. با قرار دادن غلظت های آزاد فلز و لیگاند در جمله جذب، مقدار  $\varepsilon'_2$  محاسبه می شود:

$$\varepsilon'_2 = \frac{A - \varepsilon'_1 (C_{\text{VO}} - C_Y + \alpha \cdot C_Y)}{(C_Y - \alpha \cdot C_Y)} \quad (8)$$

به طوری که  $C_p$  و  $C_{VO}$  به ترتیب غلظت های کلی اکسی و انادیم (IV) و گلیسین هستند. جزء مولی لیگاند را می توان به شکل زیر تعریف کرد:

$$\alpha_{Hy} = \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right)^{-1} \quad (۹)$$

ضرایب جذب مولی اکسی و انادیم (IV) در محیط یک مول از سدیم پرکلرات در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳ - ضرایب جذب مولی یون و انادیم (IV) در محیط یک مولار از سدیم پرکلرات.

| طول موج<br>(nm) | ضرایب جذب مولی<br>$\epsilon$ (IV) |
|-----------------|-----------------------------------|
| ۲۴۰             | $2/71 \times 10^4$                |
| ۲۴۵             | $2/64 \times 10^4$                |
| ۲۵۰             | $2/44 \times 10^4$                |
| ۲۵۵             | $2/20 \times 10^4$                |
| ۲۶۰             | $1/96 \times 10^4$                |
| ۲۶۵             | $1/61 \times 10^4$                |
| ۲۷۰             | $1/35 \times 10^4$                |
| ۲۷۵             | $1/09 \times 10^4$                |
| ۲۸۰             | $8/41 \times 10^3$                |

ضرایب جذب مولی کمپلکس های و انادیم (IV) با گلیسین در محیط اسیدی ( $2/5 < pH < 3/1$ ) با توجه به معادله (۸) در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴ - ضرایب جذب مولی کمپلکس های اکسی و انادیم (IV) با گلیسین

| طول موج<br>(nm) | $\epsilon$ VO-Gly. | طول موج<br>(nm) | $\epsilon$ VO-Gly. |
|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| ۲۴۰             | $1/46 \times 10^4$ | ۲۶۵             | $4/98 \times 10^4$ |
| ۲۴۵             | $8/32 \times 10^4$ | ۲۷۰             | $3/89 \times 10^4$ |
| ۲۵۰             | $8/15 \times 10^4$ | ۲۷۵             | $5/61 \times 10^4$ |
| ۲۵۵             | $6/04 \times 10^4$ | ۲۸۰             | $3/73 \times 10^4$ |
| ۲۶۰             | $4/67 \times 10^4$ |                 |                    |

ثابت تعادل عمومی (۶) به صورت زیر درمی آید:

$$K' = \frac{(A - \varepsilon'_1 C_{VO})(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{(\varepsilon'_1 C_{VO} - A)(C_V \varepsilon'_2 - \varepsilon'_1 C_V A - \varepsilon'_1 C_{VO})}$$

ثابت‌های پایداری وانادیم (V) و (IV) با گلايسين در محیط اسیدی و با قدرت یونی یک مول بر لیتر از سدیم پرکلرات اندازه گیری شده و نتایج آن در جدول ۵ گزارش شده است.

جدول ۵. ثابت‌های پایداری وانادیم (V) و (IV) با گلايسين

| یون       | لگاریتم ثابت پایداری |
|-----------|----------------------|
| $VO_2^+$  | $11/67 \pm 0/82$     |
| $VO^{2+}$ | $10/68 \pm 0/15$     |

### نتیجه گیری

لگاریتم ثابت‌های پایداری وانادیم (V) و (IV) با گلايسين به ترتیب برابر  $11/67 \pm 0/82$  و  $10/68 \pm 0/15$  تعیین شدند. ثابت پایداری وانادیم (V) نسبت به وانادیم (IV) با لیگاند مورد مطالعه، بزرگتر است، زیرا غلظت پار  $VO^{2+}$  نسبت به  $VO_2^+$  بیشتر است. این مسأله ناشی از تعداد بارهای بیشتر  $VO^{2+}$  و کوچک بودن یون  $VO^{2+}$  بوده بنابراین دافعه‌های الکترواستاتیکی در کمپلکس وانادیم (IV) با قسمت مثبت لیگاند بیشتر است، به همین دلیل پایداری آن کاهش می‌یابد.