

اندازه گیری ثابت پایداری کمپلکس دی اکسی وانادیم (V) با سرین

مؤلفان: فرخ قریب، دکتر کریم زارع^۱، سعید عابدینی خرمی^۲

چکیده

در این مقاله، تشکیل کمپلکس ۱:۱ سرین با دی اکسی وانادیم (V) در محیط اسیدی ($\text{pH} < 2/3$) در دمای $25 \pm 0/1^\circ\text{C}$ و قدرت یونی یک مول بر لیتر سدیم پرکلرات به روش اسپکتروفتومتری در ناحیه (UV) مورد مطالعه قرار گرفته است. تشکیل کمپلکس VO^{2+} در شرایط فوق یک مرحله ای بوده که 2^- نمایانگر آنیون آمینو کربوکسیلات کاملاً تفکیک شده می باشد. قبل از مطالعه کمپلکس مذکور، ثابت پروتونه شدن سرین در همان شرایط به روش پتانسیومتری تعیین گردیده و ثابت پایداری VO^{2+} برابر $\text{Log } K = 10.098 \pm 0.146$ محاسبه شده است.

در پایان این مقاله، چکیده انگلیسی آن ارائه شده است.

مقدمه

تاکنون مطالعات ترمودینامیکی فراوانی در مورد تشکیل و تفکیک شدن، کمپلکس دی اکسی وانادیم (V) با آمینو پلی کربوکسیلات های EDTA, EDDA, MIDA, NTA, IDA, EGTA, CDTA و اسید تارتاریک انجام شده است [۹-۱]. اما تشکیل کمپلکس دی اکسی وانادیم (V) با آمینو اسیدها گزارش نشده است. در این مقاله، تشکیل دی اکسی وانادیم (V) با سرین که یک آمینو اسید است، مورد بحث و گفتگو قرار می گیرد. تحقیق حاضر در محیط ۱ M سدیم پرکلرات در دمای $25 \pm 0/1^\circ\text{C}$ و pH کمتر از ۲/۳ برای غلظت های مختلف لیگاند انجام گرفته است.

۱- اعضای هیأت علمی گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، دانشگاه آزاد اسلامی

۲- عضو هیأت علمی گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، دانشگاه آزاد اسلامی

قسمت تجربی

مواد شیمیایی - سدیم متاوانادات با درجه خلوص PA از شرکت: Riedel-De Haenag Seelze - Hannover تهیه و محلول آن به روش غلظت‌سنجی درمقابل فروسولفات استاندارد سنجیده شده است [۱۰ و ۱۱].

اسید پرکلریک با درجه خلوص PA از شرکت E. Merck تهیه و محلولهای رقیق آن در برابر محلول پتاسیم تی‌دروژن کربنات استاندارد تعیین غلظت شده است [۱۲].

تی‌دروکسیدسدیم با درجه خلوص PA از شرکت E. Merck تهیه شده و محلول رقیق آن از یک صافی شیشه‌ای مناسب عبور داده و در ظرف پلی اتیلنی نگهداری شده است [۶].

آمینواسید سرین، با درجه خلوص PA از شرکت Aldrich - Chemie تهیه شده و به روش پتانسیومتری تعیین غلظت گردیده است [۱۳].

سدیم پرکلرات با درجه خلوص PA از شرکت E. Merck تهیه شده و بدون خالص سازی مصرف شده است.

در تمام آزمایشها از آب دو بار تقطیر شده با رسانایی الکتریکی $10^{-6} \pm 0.1 (\mu\text{ohm})^{-1}$ استفاده گردیده است.

دستگاه‌ها و اندازه‌گیری‌ها

pH متر مورد استفاده از شرکت Eyela مدل M 2000 pH بوده است. (غلظت یون تی‌دروژن توسط الکترود شیشه‌ای Ingold Uo 3234 و الکترود کالومل Ingold Uo 3236 اندازه‌گیری شده است).

محلول $10^{-2} \times 1/0.0$ مول بر لیتر اسید پرکلریک که دارای $0.99/0$ مول بر لیتر سدیم پرکلرات می‌باشد، به عنوان محلول استاندارد یون تی‌دروژن به کار رفته است [۱۶-۱۴].

اندازه‌گیری‌های اسپکتروفتومتری با اسپکتروفتومتر UV-VIS دو پروتوی مدل Shimadzu 2100 که مجهز به یک کامپیوتر از نوع Shimadzu GDU-20 C و یک حمام آب از نوع Shimadzu TB 85 با دقت $0.1 \pm$ مورد استفاده قرار گرفته است.

محلول مورد مطالعه بوسیله یک پمپ می‌کنده (Sipper 260) و در یک سیکل بسته از ظرف واکنش که الکترودهای پتانسیومتر در آن قرار دارند، به سل اسپکتروفتومتر و از سل به ظرف واکنش انتقال می‌یابد.

نتایج و تفسیر

لازم است قبل از مطالعه کمپلکس فلز - آمینواسید، ثابت پروتونه شدن سرین در شرایط عنوان شده تعیین گردد. بنابراین واکنش تعادلی (۱) مطالعه شده است،



$$K_{ij} = \frac{[H_i Y^{(j)-}]}{[H^+][H_{i-1} Y^{(j+i)-}]} \quad 1 \leq i \leq j+1 \quad (۲)$$

که Y^- نمایشگر آنیون آمینو کربوکسیلات کاملاً تفکیک شده می باشد [۱۶]. 'زو' به ترتیب معرف تعداد عوامل کربوکسیلیک و آمین لیگاند هستند. برای آمینو اسید مورد مطالعه، 'زو' هر دو با یک برابرند.

تعیین ثابت پروتونه شدن سرین

ثابت پروتونه شدن K_{H_1} سرین به طریق پتانسیومتری با به کار گرفتن برنامه کامپیوتری HG که در آن از روش غیرخطی حداقل مربعات استفاده شده، تعیین و محاسبه گردیده است [۱۵-۱۳].

در محلول اسیدی گونه پروتونه نشده Y^- مقدار قابل اغماض دارد و می توان از غلظت آن صرف نظر کرد. بنابراین برای تعیین گونه غالب آمینو اسید در شرایط آزمایش، طبق رابطه (۳) می توان h^- (تعداد متوسط H^+ پیوند شده به Y^-) را اندازه گیری کرد [۷].

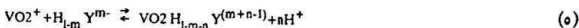
$$h = \frac{[HY] + 2[H^2Y^+]}{[HY] + [H^2Y^+]} \quad (۳)$$

$$h = \frac{1 + 2K_{12}[H^+]}{1 + K_{12}[H^+]} \quad (۴)$$

محاسبات نشان داده است که در محلول اسیدی ($pH < 2/3$) $h = 1$ می شود. بنابراین گونه غالب HY است و $\log K_{H_1} = 9/20 \pm 0/05$ می باشد.

تعیین ثابت پایداری کمپلکس

دی اکسی و انادیم (V) در محیط اسیدی ($pH < 2/3$) به صورت یون VO_2^+ گزارش شده است [۱۸ و ۱۷]. اما در بررسی های انجام شده، مشخص گردیده است که این یون در محیط اسیدی مورد مطالعه و در حضور مقدار اضافی لیگاند، تیدرولیز و پلیمره نمی شود [۱۸ و ۱۶]. واکنش تعادلی (۵)، در محیط اسیدی مورد مطالعه به وقوع می پیوندد،



$$K_{VO_2Y}^H = \frac{[VO_2 H_{l-m-n} Y^{(m+n-1)-}][H^+]^n}{[VO_2^+][H_{l-m} Y^{m-}]} \quad (۶)$$

که $K_{VO_2Y}^H$ ثابت پایداری واکنش (۵) می باشد [۸]. با توجه به مقدار h در رابطه (۵)، مقدار m با صفر برابر

است.

در مجموع به صورت زیر تعریف می شود [۱۹]:

$$A = \Sigma_0 [VO_2^+] + \Sigma_1 [VO_2Y] \quad (v)$$

بر اساس قانون اثر جرم، رابطه (v) به صورت زیر در می آید:

$$A = \Sigma_0 (C_{VO_2} \cdot [VO_2Y]) + \Sigma_1 (C_{HY} \cdot [VO_2Y]) \quad (8)$$

به معنای رابطه (۸)، رابطه (۹) به دست می آید:

$$K_{VO_2Y} = \frac{(A \cdot \Sigma_0 C_{VO_2})(\Sigma_1 \cdot \Sigma_0)[H^+]^n}{(\Sigma_1 C_{VO_2} \cdot A)(\Sigma_1 C_{HY} \cdot \Sigma_0 C_{HY} \cdot A + \Sigma_0 C_{VO_2}) \cdot A} \quad (9)$$

به مرتب کردن رابطه (۹)، رابطه ۱۰ حاصل می شود:

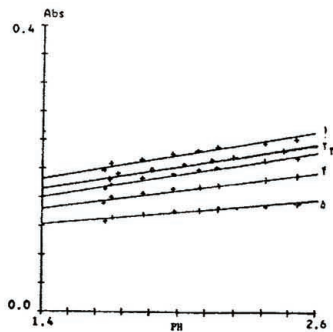
$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\Sigma_1} + \frac{(\Sigma_1 \cdot \Sigma_0)(A \cdot \Sigma_0 C_{VO_2})[H^+]^n}{\Sigma_1 K_{VO_2Y} (\Sigma_1 C_{HY} \cdot \Sigma_0 C_{HY} \cdot A + \Sigma_0 C_{VO_2}) \cdot A} \quad (10)$$

که C_{VO_2} و C_{HY} به ترتیب غلظت کلی یون دی اکسی وانادیم (V) و سربین بر حسب مول بر لیتر، Σ_1 و Σ_0 به ترتیب جذب مولی دی اکسی وانادیم (V) و VO_2Y می باشند.

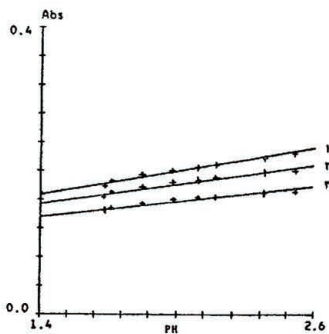
نکته: ذکر است که رابطه (۱۰) تأییدی بر تبعیت جذب از pH است [۲۰ و ۸]، مقادیر Σ_0 با توجه به شکل های ۱ و ۲ در جدول (۱) ملاحظه می شود.

جدول ۱- مقادیر ضریب جذب مولی دی اکسی وانادیم (V)

λ (nm)	Σ_0	λ (nm)	Σ_0
۲۱۵	$0/16 \times 10^{-2}$	۲۳۵	$1/12 \times 10^{-2}$
۲۵۰	$0/00 \times 10^{-2}$	۲۷۰	$1/22 \times 10^{-2}$
۲۵۵	$0/01 \times 10^{-2}$	۲۷۵	$2/38 \times 10^{-2}$
۲۶۰	$0/22 \times 10^{-2}$	۲۸۰	$1/17 \times 10^{-2}$



شکل ۱- نمایش تغییرات جذب یون دی اکسی و اتانادیم (V): (۱) $\lambda=245$ (۲) $\lambda=250$ (۳) $\lambda=260$ (۴) $\lambda=270$ و $\lambda=280$ (۵)



شکل ۲- نمایش تغییرات جذب یون دی اکسی و اتانادیم (V): (۱) $\lambda=250$ (۲) $\lambda=260$ (۳) $\lambda=270$

نمایش تغییرات $\frac{C_{VO2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A - \Sigma_0 C_{VO2})[H^+]}{A}$ ، در حالت $n=1$ به صورت خط مستقیم درمی آید و معکوس عرض از مبدأ مقدار n را نشان می دهد (جدول ۲).

جدول ۲- مقایسه ضریب جذب مولی $VO2Y$

λ (nm)	Σ_0	λ (nm)	Σ_0
۲۱۰	۱۶۵۰/۳	۲۶۵	۱۱۶۶/۵
۲۱۵	۱۱۷۱/۱	۲۷۰	۱۱۱۱/۳
۲۵۰	۱۳۱۶/۱	۲۷۵	۱۰۱۱/۸
۲۵۵	۱۲۶۶/۶	۲۸۰	۹۷۸/۵
۲۶۰	۱۲۲۹/۲		

تعداد لیگاند یا لیگاندهای متصل به مرکز کاتیون در کمپلکس های یک هسته ای، n به صورت زیر تعریف می شود [۲۱]:

$$\bar{n} = \frac{A - \Sigma_0 C_{VO2}}{C_{VO2}(\Sigma_1 - \Sigma_0)} \quad (11)$$

نتایج حاصل، نشان می دهد که با توجه به مقدار $n = 1$ کمپلکس مورد بررسی از نوع ۱:۱ است. بنابراین می توان K_{VO2Y}^H را از رابطه (۱۰) به دست آورد.

جدول ۳- جذب محلولها برای $C_{VO2} = 1 \times 10^{-4} M$ و $C_{HY} = 1 \times 10^{-2} M$ در pH و طول موج های مختلف

	۲۵۰	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵	۲۸۰
pH	A						
۱/۱۸	۰/۱۱۳	۰/۱۰۶	۰/۱۰۴	۰/۱۰۲	۰/۰۹۷	۰/۰۹۲	۰/۰۸۸
۱/۵۷	۰/۱۱۵	۰/۱۰۸	۰/۱۰۶	۰/۱۰۳	۰/۰۹۹	۰/۰۹۶	۰/۰۸۹
۱/۶۲	۰/۱۱۸	۰/۱۱۲	۰/۱۰۹	۰/۱۰۶	۰/۱۰۱	۰/۰۹۶	۰/۰۹۱
۱/۶۸	۰/۱۱۸	۰/۱۱۱	۰/۱۱۰	۰/۱۰۷	۰/۱۰۲	۰/۰۹۶	۰/۰۹۱
۲/۰۳	۰/۱۳۱	۰/۱۲۲	۰/۱۱۹	۰/۱۱۶	۰/۱۱۰	۰/۱۰۴	۰/۰۹۸
۲/۲۰	۰/۱۳۸	۰/۱۳۰	۰/۱۲۶	۰/۱۲۲	۰/۱۱۶	۰/۱۱۰	۰/۱۰۲

(a) طول موج بر حسب نانومتر

جدول ۴- جذب محلولها برای: $C_{VO_2} = 1 \times 10^{-2} M$ و $C_{HY} = 1/5 \times 10^{-2} M$ در pH و طول موج های مختلف

	۲۵۰°	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵	۲۸۰
pH	A						
۱/۵۰	-/۱۰۸	-/۰۹۹	-/۰۹۹	-/۰۹۸	-/۰۹۳	-/۰۸۹	-/۰۸۶
۱/۸۹	-/۱۱۲	-/۱۰۵	-/۱۰۴	-/۱۰۱	-/۰۹۵	-/۰۹۲	-/۰۸۸
۲/۱۵	-/۱۱۹	-/۱۱۲	-/۱۰۸	-/۱۰۵	-/۰۹۹	-/۰۹۵	-/۰۹۰
۲/۲۱	-/۱۲۱	-/۱۱۳	-/۱۰۹	-/۱۰۶	-/۱۰۰	-/۰۹۵	-/۰۹۱
۲/۳۰	-/۱۲۳	-/۱۱۵	-/۱۱۲	-/۱۰۹	-/۱۰۱	-/۰۹۷	-/۰۹۱

(e) طول موج بر حسب نانومتر

جدول ۵- جذب محلولها برای $C_{VO_2} = 1 \times 10^{-2} M$ و $C_{HY} = 2 \times 10^{-2} M$ در pH و طول موج های مختلف.

	۲۵۰°	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵	۲۸۰
pH	A						
۱/۴۶	-/۱۱۵	-/۱۰۶	-/۱۰۳	-/۱۰۱	-/۰۹۶	-/۰۹۳	-/۰۸۸
۱/۶۵	-/۱۱۵	-/۱۰۹	-/۱۰۶	-/۱۰۵	-/۰۹۹	-/۰۹۴	-/۰۹۰
۱/۸۲	-/۱۱۲	-/۱۱۲	-/۱۱۱	-/۱۰۷	-/۱۰۱	-/۰۹۶	-/۰۹۲
۱/۹۱	-/۱۲۲	-/۱۱۵	-/۱۱۱	-/۱۱۰	-/۱۰۳	-/۰۹۷	-/۰۹۳
۲/۱۱	-/۱۳۰	-/۱۲۲	-/۱۱۹	-/۱۱۴	-/۱۰۸	-/۱۰۰	-/۰۹۵
۲/۲۳	-/۱۳۱	-/۱۲۳	-/۱۱۹	-/۱۱۵	-/۱۰۸	-/۱۰۱	-/۰۹۵
۲/۳۰	-/۱۳۱	-/۱۲۷	-/۱۲۳	-/۱۱۸	-/۱۱۲	-/۱۰۴	-/۰۹۷

(e) طول موج بر حسب نانومتر

در نتیجه میانگین $\log K_{VO_2Y}^H$ به دست آمده از جداول (۳-۵) برابر $0/96 \pm 0/898$ تعیین گردیده است.

نتیجه گیری

مقدار K_{VO_2Y} از حاصل ضرب K_{11} در $K_{VO_2Y}^H$ به دست می آید. در حالتی که $\bar{n}=1$ و $\bar{h}=1$ باشد $\log K_{11}$ و $\log K_{VO_2Y}^H$ به ترتیب برابر $0/96 \pm 0/898$ و $0/05 \pm 0/20$ است، در نتیجه $\log K_{VO_2Y}^H = 10/98 \pm 0/146$ می باشد. در این روش اندازه گیری، $K_{VO_2Y}^H$ در غلظتهای مختلف لیگاند و طول موجهای مختلف بسیار نزدیک به هم به دست آمده است. مقدار ثابت پایداری تعیین شده، نسبت به ثابتهای پایداری پلی آمینو کربوکسیلاتها (EDTA, EDDA, CDTA, IDA, MIDA, NTA, EGTA) کوچک تر است. این مطلب از قبل هم حدس زده می شد، زیرا سرین، یک لیگاند دو دندانه می باشد. در حالی که پلی آمینو کربوکسیلاتهای گزارش شده، حداقل دارای سه دندانه هستند.

Abstract

The equilibria solution of dioxy vanadium (V) complex formed with serine in acidic media (pH < 2.3) is potentiometrically and spectrophotometrically investigated. In this condition the 1:1 complex has the formula as VO_2Y , where Y^- represents a complete dissociated aminocarboxylate anion. The stability constant for VO_2Y is determined where $\log K_{VO_2Y} = 10.098 \pm 0.146$ at $25 \pm 0.1^\circ C$ and $I=1$ mole per litre of sodium perchlorate. The protonation constant of serine is also determined potentiometrically as above condition.

منابع و مأخذ

۱- کریم زارع، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۷، ۱۳۵۶، 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, 946, (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. Funagashi, and M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 617, (1976).
- 8- J. I. Itoh, T. Yotsuyengi, and K. Aomura, Ana. Chem. Acta., 76, 471, (1975).
- 9- K. Kustin and R. Pizer, Inorg. Chem., Vol. 9, No. 6, (1970), PP. 1536-41.
- 10- G. Charlot, Les Methods de la Chimie Analytique, Analyse Quantitative, 4th. ed. Masson, Paris, (1961).
- 11- Merch standards, pp. 817-819.
- 12- J. Lagrange, K. Aka, and P. Lagrange, J. Chem. Soc. Dalton, pp. 239, (1984).
- 13- M. A. Ghalambor, Experimental Biochemistry, Vol. I, pp. 141-145.
- 14- A. E. Marteland R. J. Motekaities, The Determination and use of stability Constants, Texas A and M Uni., pp. 2-19, (1988).
- 15- J. Polster, H. Lechmann, Spectrometric Titrations, Camb. N. Y., pp. 39-42, (1989).
- 16- K. Zare, P. Lagrange, and J. Lagrange, J. Chem. Soc. Dalton, 1372, (1979).

- 17-F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorg. Chem.*, Third ed. pp. 821-824, (1972).
- 18-F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, *The Determination of Stability const.*, (1961)
- 19-F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, *Acta. Chem. Scand.*, 10, 957, (1956).
- 20-B. P. Karadakov, and P. I. Venkova, *Talanta*, 17, 878, (1970).
- 21-M. T. Beck and I. Nagypal, *Chem. of complex equilibria*, pp. 134-136, (1990).
- 22-H. Rossotti, *Chemical Applications of Potentiometry*, pp. 170-176.