

مطالعه ترمودینامیکی تشکیل کمپلکسهای دی اکسو وانادیم (V)، VO_2^+

با گلوتامیک اسید

دکتر حسین آقایی * - سپیده کتابی * - دکتر فرخ قریب **

* گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم - ** گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی

Temp (°C)	$\log K_f$	$\log K_f$
25	4.97 ± 0.10	4.98 ± 0.10
30	4.97 ± 0.10	4.97 ± 0.10
35	4.97 ± 0.10	4.97 ± 0.10

وانادیم در ترکیبات خود دارای حالت‌های اکسیداسیون مختلفی از ۱- تا ۵+ است؛ اما تنها حالت‌های اکسیداسیون ۴ و ۵ آن در سیستم‌های بیولوژیکی اهمیت دارند. یکی از دلایل اهمیت ترکیبات وانادیم در سیستم‌های بیولوژیکی، توانایی آنها در تشکیل کمپلکس با آمینواسیدهای موجود در جانداران است. یون VO_2^+ در pH های بالا به سهولت هیدرولیز شده و به HVO_2^+ و VO_3^- تبدیل می‌شود [۵] و در محیط با قدرت اسیدی متوسط پلیمریزه می‌شود [۶]. به همین دلیل کار با آن بسیار مشکل است. با وجود این، کارهای پژوهشی متعددی در مورد کمپلکسهای دی اکسو وانادیم (V) با آمینوکرئوسیلات‌ها صورت گرفته است. آمینوکرئوسیلات‌هایی که در مورد کمپلکسهای آنها با VO_2^+ مطالعاتی صورت گرفته است عبارتند از:

[۹]MIDA، [۹،۱۰،۱۳]NTA، [۷-۹، ۱۳]EDTA

[۱۲]CDTA، [۱۱، ۱۳]EDDA، [۱۳]IDA

در عین حال، در مورد کمپلکسهای VO_2^+ با آمینواسیدها، مقالات زیادی منتشر شده است. [۱۴، ۱۵، ۱۶]. در این تحقیق، تشکیل کمپلکسهای VO_2^+ با گلوتامیک اسید مورد مطالعه قرار گرفته است. گلوتامیک اسید دارای یک عامل آمینی و دو عامل کربوکسیل است که هر سه ممکن است به عنوان عامل کمپلکس دهنده وارد واکنش شوند.

خلاصه: گلوتامیک اسید با VO_2^+ در دماهای مختلف (۲۵، ۳۰، ۳۵) در این پژوهش، تشکیل کمپلکسهای دی اکسو وانادیم (V)، VO_2^+ با گلوتامیک اسید در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم، در گستره pH ۱ الی ۹ و در سه دمای ۲۵، ۳۰ و ۳۵C به روش اسپکتروفتومتری در ناحیه UV مورد مطالعه قرار گرفته است و ثابتهای پایداری و برخی توابع ترمودینامیکی کمپلکسهای تشکیل شده محاسبه شده‌اند.

مقدمه:

عنصر وانادیم در سال ۱۸۳۱ توسط N. G. Sefstiom شناسایی شد [۱۹] و از آن به بعد مقالات تحقیقی بسیاری در مورد این عنصر و ترکیبات آن انتشار یافته است. با وجود این، در همین دهه اخیر، به اهمیت بیولوژیکی وانادیم و نقش آن در آنزیم‌های حیاتی پی برده شده است [۱-۴].

بخش تجربی:

مواد شیمیایی مورد استفاده:

اسید پرکلریک (با درصد خلوص ۶۰٪، g/cm^3)
 پرکلرات سدیم یک آبه (با درصد خلوص ۹۹٪) و
 $d=1/53$)،
 هیدروکسید سدیم (با درصد خلوص ۹۹٪) از شرکت Merck
 تهیه شدند. ال-گلوتامیک اسید (با درصد خلوص بسیار بالا)
 از شرکت Merck و متاوانادات سدیم یک آبه (با درصد
 خلوص ۹۹٪) از شرکت Riedel - Dehaenag Seelze -
 Hannover تهیه شدند. محلول متاوانادات سدیم با سولفات
 آهن (II) استاندارد به روش تیتراسیون در مجاورت معرف
 مناسب [۱۷]، و همچنین اسید پرکلریک و هیدروکسید سدیم
 به ترتیب با محلولهای استاندارد پتاسیم هیدروژن کربنات
 [۱۸] و اسید پرکلریک تعیین غلظت شدند. در تمام آزمایشها از
 آب دوبار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $10^{-6} \mu ohm$
 استفاده شد.

دستگاههای مورد استفاده:

pH متر مورد استفاده از شرکت Eyela مدل PHM 2000
 بوده است. غلظت یون هیدروژن توسط الکتروود شیشه‌ای
 Ingold Uo3234 و الکتروود کالومل Ingold Vo 3236
 اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری، از
 اسپکتروفتومتر UV-vis دو پرتوی مدل Shimadzu 2100
 مجهز به یک کامپیوتر از نوع Shimadzu GDU-20C و یک
 حمام آب از نوع Shimadzu TB 85، با دقت $\pm 0/1^\circ C$ استفاده
 شده است. محلول توسط یک پمپ مکنده، Sipper 260، و در
 یک سیکل بسته از ظرف واکنش که الکتروودهای پتانسیومتر در
 آن قرار دارند به سل اسپکتروفتومتر و از آنجا به ظرف واکنش
 انتقال می‌یابد. بنابراین جذب و pH محلول به طور همزمان در
 دمای ثابت قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

نتایج تجربی:

(۱) تعیین ثابتهای اسیدی گلوتامیک اسید:

ثابتهای اسیدی گلوتامیک اسید در سه دمای ۲۵ و ۳۰ و

۳۵°C در شرایط بالا از راه پتانسیومتری و با استفاده از برن
 کامپیوتری Harvard Graphic به روش غیرخطی (به کار بر
 حداقل مربعات) تعیین گردید. نتایج در جدول ۱ خلاصه ش
 است.

جدول ۱: ثابتهای اسیدی گلوتامیک اسید در سه دما و در قدرت یونی یک برن
 لیتر پرکلرات سدیم.

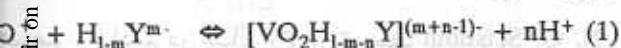
دما/C	$pK_R(COOH)$	$pK_2(\alpha-NH_3)$
۲۵	$3/67 \pm 0/05$	$8/86 \pm 0/05$
۳۰	$3/72 \pm 0/05$	$8/83 \pm 0/05$
۳۵	$3/76 \pm 0/05$	$8/80 \pm 0/05$

(۲) تشکیل کمپلکسهای VO_2^+ با گلوتامیک اسید:

جذب محلول حاوی VO_2^+ با غلظت $10^{-4} \times 1/0000 M$
 گلوتامیک اسید با غلظت $10^{-2} \times 1/0000 M$ در pHهای مختلف
 و طول موجهای مختلف اندازه‌گیری شد و به عنوان نمود
 شکل ۱ به دست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود، در
 گستره $3 < pH < 9$ و $1/3 < pH < 6$ جذب با pH شدیداً تغی
 می‌کند که نشان دهنده تشکیل دو گونه کمپلکس در این
 محدوده‌های pH است.

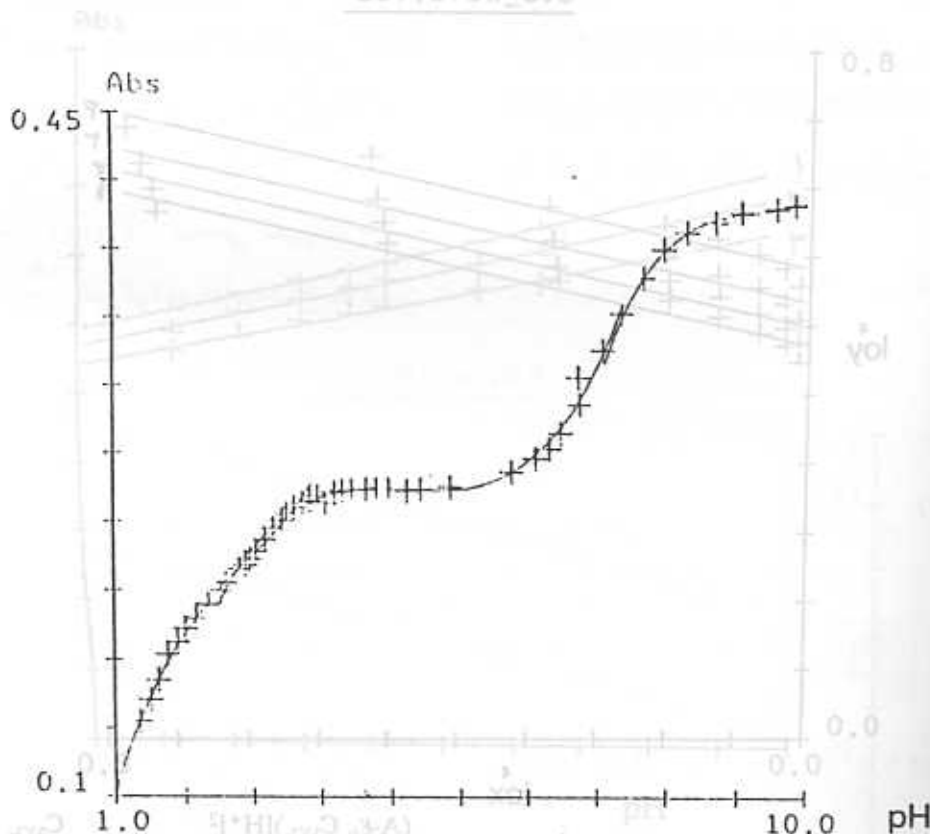
همانطور که در مقدمه ذکر شد، دی‌اکسو وانادیم آزاد
 pHهای بالا هیدرولیز و در محیط اسیدی متوسط پلیمریز
 می‌شود. اما این دو اثر در حضور مقدار زیاد لیگاندها و
 $pH < 7/5$ قابل صرفنظر کردن است [۱۳].

واکنش میان یون دی‌اکسو وانادیم آزاد و آمینو اسیدها و
 آنیونهای آنها در نخستین مرحله می‌تواند به وسیله الگوی
 زیر بیان شود:



که تعداد عاملهای کربوکسیل در مولکول آمینو اسید می‌باشد
 در مورد گلوتامیک اسید $2 = m$ می‌باشد.

باتوجه به مقادیر pK گلوتامیک اسید، در pHهای
 یعنی $pH < 2/5$ ، این آمینو اسید به طور عمده به صورت
 H_2Y می‌باشد و بنابراین با در نظر گرفتن الگوی کلی داده‌شده



شکل ۱: تغییرات جذب یو حسب pH برای کمپلکسهای VO_2^+ - گلوتامیک اسید، در $25^\circ C$ و در طول موج ۲۶۵ نانومتر.

$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\epsilon_1} +$$

(۶)

$$\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)(A - \epsilon_0 C_{VO_2}) [H^+]^2}{\epsilon_1 K^H_{VO_2Y} (\epsilon_1 C_{H_2Y} - \epsilon_0 C_{H_2Y} - A + \epsilon_0 C_{VO_2}) A}$$

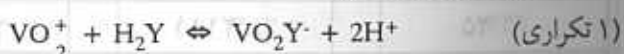
در این معادله C_{VO_2} و C_{H_2Y} به ترتیب غلظت‌های مولی اولیه VO_2^+ و لیگاند، و ϵ_0 و ϵ_1 به ترتیب ضرایب جذب مولی یون فلزی و کمپلکس و A جذب محلول می‌باشد.

باتوجه به معادله اخیر، چنانچه $\frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $\frac{[H^+]^2}{(A - \epsilon_0 C_{VO_2})}$ رسم شود، بایستی خط راستی به دست

آید تا تشکیل کمپلکس مربوطه را تأیید کند (شکل ۲). با استفاده از عرض از مبدا این خط، ϵ_1 و با استفاده از شیب آن، $K^H_{VO_2Y}$ به دست می‌آید (جداول ۲ و ۳).

در معادله (۱)، واکنش تشکیل کمپلکس در $pH < 2/5$ ممکن

است به صورت زیر داده شود:



ثابت تشکیل این کمپلکس به صورت زیر است:

$$K = \frac{[VO_2Y] [H^+]^2}{[VO_2^+] [H_2Y]} \quad (2)$$

گلوتامیک اسید در طول موجهای مورد مطالعه دارای جذب نمی‌باشد [۲۰]، بنابراین بستگی جذب محلول با غلظت به صورت زیر نشان داده می‌شود

$$A = \epsilon_0 [VO_2^+] + \epsilon_1 [VO_2Y] \quad (3)$$

باتوجه به آن و براساس قانون موازنه جرم به معادله‌های زیر می‌رسیم:

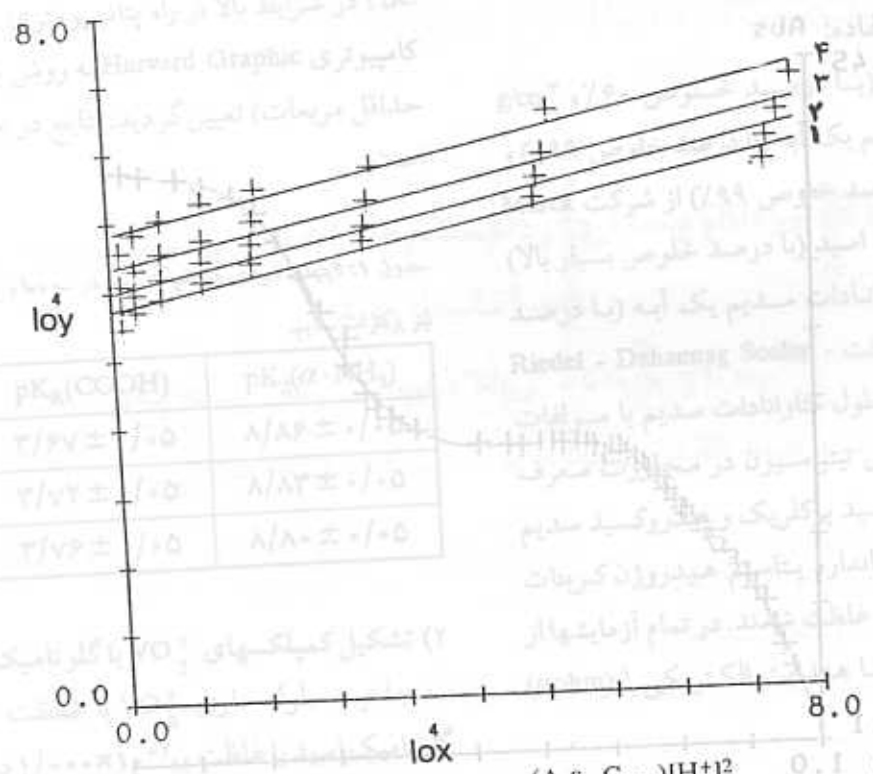
$$[VO_2^+] = C_{VO_2} - [VO_2Y] \quad (4)$$

$$[H_2Y] = C_{H_2Y} - [VO_2Y] \quad (5)$$

با قرار دادن معادله‌های (۴) و (۵) در معادله (۳) و نوآرایی آن،

به معادله زیر می‌رسیم:

Glu₂acid, VO₂⁺



دمای °C	pK _a (COOH)	pK _a (VO ₂ ⁺)
۲۵	۳/۶۷ ± ۰/۰۵	۸/۸۶ ± ۰/۰۵
۳۰	۲/۷۲ ± ۰/۰۵	۸/۸۳ ± ۰/۰۵
۳۵	۳/۷۶ ± ۰/۰۵	۸/۸۰ ± ۰/۰۵

شکل ۲: نمایش تغییرات $y = \frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $x = \frac{(A - \epsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^2}{A}$ در دمای ۲۵°C و در گسترده $2/5 < pH < 3/1$ و در قدرت یونی یک مول بر لیتر.

جدول ۲: ضرایب جذب مولی کمپلکس VO₂Y⁻ در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم در سه دما در و طول موجهای مختلف.

دمای °C	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
λ/nm	۲۱۸۱	۲۰۸۴	۱۹۷۳	۱۸۳۲
۲۵	۱۹۲۹	۱۸۴۷	۱۷۳۸	۱۶۱۱
۳۰	۱۶۳۶	۱۵۵۶	۱۴۸۳	۱۳۹۶

جدول ۳: میانگین مقادیر log K^H_{VO₂Y⁻} در دمای‌های مختلف.

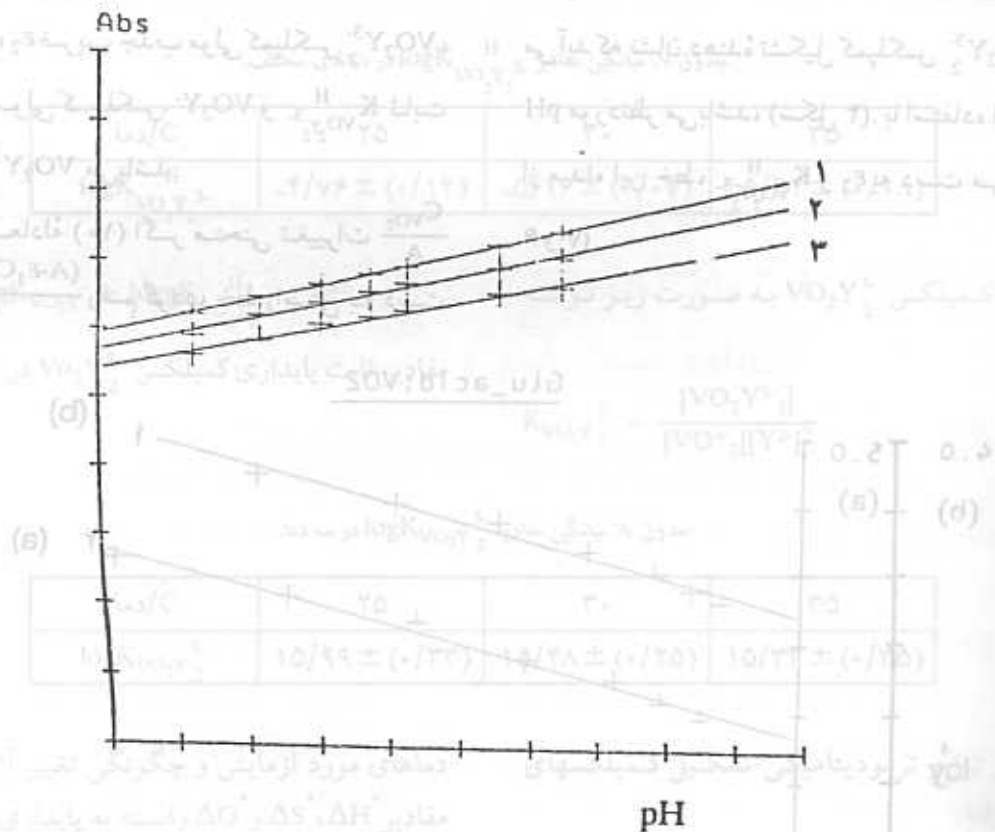
دمای °C	۲۵	۳۰	۳۵
log K ^H _{VO₂Y⁻}	-۰/۶۴ ± (۰/۰۴)	-۰/۷۴ ± (۰/۰۷)	-۰/۷۸ ± (۰/۱۲)

ε₀، ضریب جذب مولی VO₂⁺ در شرایط مورد مطالعه و در طول موجهای مختلف تعیین گردید. (جدول ۴ و شکل ۳) ثابت پایداری کمپلکس VO₂Y⁻ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_{VO_2Y^-} = \frac{[VO_2Y^-]}{[VO_2^+][Y^-]} \quad (V)$$

$$\log K_{VO_2Y^-}^H = \log K_{VO_2Y^-}^H + p_R^K + p_2^K \quad (A)$$

مقادیر ثابت پایداری کمپلکس VO₂Y⁻ حاصل از پژوهش در سه دما در جدول ۵ آمده است.



شکل ۳: نمایش تغییرات جذب دی‌اکسو وانادیم (V) بر حسب pH در طول موجهای مختلف: ۲۵۵(۱)، ۲۶۰(۲)، ۲۶۵(۳) نانومتر در دمای ۲۵°C و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

جدول ۴: میانگین ضرایب ϵ_0 ، VO_2^+ در دماها و طول موجهای مختلف و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

دما/C	λ/nm	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
۲۵		۵۵۴	۵۲۳	۴۸۲	۴۲۹
۳۰		۶۱۹	۵۹۵	۵۵۱	۴۸۷
۳۵		۷۱۸	۷۰۴	۶۳۸	۵۶۲

جدول ۵: میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y}$ در چند دما.

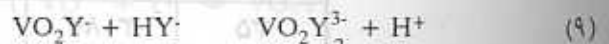
دما/C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_{VO_2Y}$	$11/89 \pm (0/14)$	$11/81 \pm (0/17)$	$11/78 \pm (0/22)$

$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\epsilon_2} +$$

$$\frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)(A - \epsilon_1 C_{VO_2})[H^+]}{K^H_{VO_2Y^3-} \epsilon_2 (\epsilon_2 C_{H_2Y} - \epsilon_1 C_{H_2Y} - \epsilon_2 C_{VO_2} - 2\epsilon_1 C_{VO_2} + 3A)A}$$

$$K^H_{VO_2Y^3-} \epsilon_2 (\epsilon_2 C_{H_2Y} - \epsilon_1 C_{H_2Y} - \epsilon_2 C_{VO_2} - 2\epsilon_1 C_{VO_2} + 3A)A$$

از سوی دیگر، در گستره $9 < pH < 6$ نیز باتوجه به شکل ۱، پیش‌بینی می‌شود که واکنش زیر در حال انجام باشد.



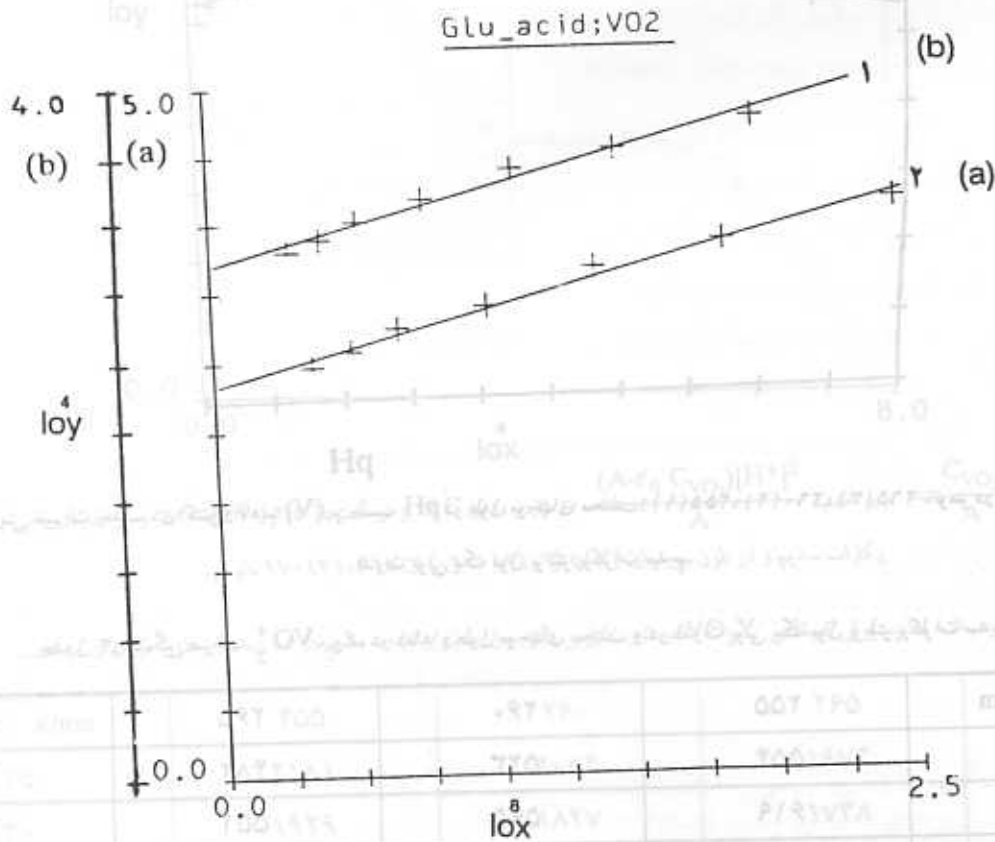
با همان استدلالهای قبلی معادله زیر برای تشکیل این

کمپلکس به دست خواهد آمد:

می‌آید که نشان دهنده تشکیل کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ در محدوده pH مورد نظر می‌باشد، (شکل ۴). با استفاده از شیب و عرض از مبدا این خط، $K_{VO_2Y_2^H}$ و ϵ_2 به دست می‌آیند. (جدول ۶ و ۷)

در معادله اخیر، ϵ_2 ضریب جذب مولی کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ ، ϵ_1 ضریب جذب مولی کمپلکس VO_2Y^{\cdot} و $K_{VO_2Y_2^H}$ ثابت تشکیل کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ می‌باشد.

باتوجه به معادله (۱۰) اگر منحنی تغییرات $\frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A-\epsilon_1 C_{VO_2})[H^+]}{A}$ رسم گردد، خط راستی به دست



شکل ۴: نمایش تغییرات $y = \frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $x = \frac{(A-\epsilon_1 C_{VO_2})[H^+]}{A}$ در دمای $30^\circ C$ و در گستره $6 < pH < 9$ و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم، در طول موجهای (۱۱) ۲۶۰ و (۲) ۲۶۵ نانومتر.

جدول ۶: ضرایب جذب مولی کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ در سه دما و در طول موجهای مختلف و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

دما/°C	λ/nm	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
۲۵	Hq	۳۶۰۶	۳۶۷۸	۳۶۸۵	۳۵۰۴
۳۰		۳۳۳۳	۳۵۳۲	۳۶۲۳	۳۴۸۱
۳۵		۳۱۸۳	۳۴۰۴	۳۵۲۱	۳۴۲۷

جدول ۷: میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y_2}^H$ در دماهای مختلف.

دما/C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_{VO_2Y_2}^H$	$-۴/۷۶ \pm (۰/۱۴)$	$-۵/۱۶ \pm (۰/۰۷)$	$-۵/۲۴ \pm (۰/۰۸)$

$$\log K_{VO_2Y_2}^{3-} = \log K_{VO_2Y^-} + \log K_{VO_2Y_2}^H + pK_2$$

مقادیر ثابت پایداری کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ در سه دما.

ثابت پایداری کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K_{VO_2Y_2}^{3-} = \frac{[VO_2Y_2^{3-}]}{[VO_2^+][Y^{2-}]^2}$$

جدول ۸: میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y_2}^{3-}$ در سه دما.

دما/C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_{VO_2Y_2}^{3-}$	$۱۵/۹۹ \pm (۰/۳۳)$	$۱۵/۴۸ \pm (۰/۲۵)$	$۱۵/۳۳ \pm (۰/۳۵)$

دماهای مورد آزمایش و چگونگی تغییر آنها با دما می‌توان مقادیر ΔH° ، ΔS° و ΔG° وابسته به پایداری این کمپلکسها را تخمین زد (جدول ۹).

(۳) تعیین برخی توابع ترمودینامیکی تشکیل کمپلکسهای VO_2Y^- و $VO_2Y_2^{3-}$:
با استفاده از ثابتهای پایداری هر یک از کمپلکسها در

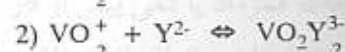
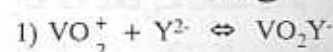
جدول ۹: مقادیر ΔH° ، ΔS° و ΔG° در $۲۵^\circ C$.

کمپلکس مورد نظر	$\Delta H^\circ (KJ/mol)$	$\Delta S^\circ (J/molK)$	$\Delta G^\circ (KJ/mol)$
VO_2Y^-	$-۱۹/۲۹$	$۱۶۲/۷۹$	$-۶۷/۸۰$
$VO_2Y_2^{3-}$	$-۱۱۵/۲۷$	$-۸۱/۷۶$	$-۹۰/۹۰$

می‌شوند، بنابراین انتظار می‌رود که پایداری از مواد تشکیل دهنده خود باشند. این پایداری با استفاده از یک مدل ساده الکتروستاتیکی قابل توضیح است. منفی بودن ΔH° در جدول ۹ تأیید کننده این نتیجه‌گیری است. برای توجیه مقادیر ΔS° باید در نظر داشته باشیم که تغییر آنتروپی وابسته به این سیستم تشکیل کمپلکس، در واقع مجموع تغییرات آنتروپی تشکیل کمپلکس و تغییرات آنتروپی حوزه حلالی اطراف یونهای شرکت کننده در واکنش می‌باشد. با توجه به واکنش (۱) و (۲) چنانچه فقط به تعداد گونه‌های واکنش دهنده و حاصل توجه کنیم پیش‌بینی می‌شود که آنتروپی در حین تشکیل هر دو

بحث و نتیجه‌گیری:

باتوجه به جداول ۲ و ۵، مشخص می‌شود که ضریب جذب مولی و کلاً جذب کمپلکس VO_2Y^- بزرگتر از VO_2^+ و ضریب جذب مولی $VO_2Y_2^{3-}$ بزرگتر از VO_2Y^- می‌باشد که این مسئله از نمودار جذب بر حسب pH کاملاً مشهود است. عموماً واکنشهای تشکیل کمپلکس گرماده هستند. باتوجه به واکنشهای تشکیل کمپلکس به شرح زیر:



هر دو کمپلکس چون از به هم پیوستن بارهای مخالف حاصل

وابسته به کم شدن تعداد یونها در واکنش تشکیل کمپلکس گردد و لذا ΔS در مجموع مثبت شود. اما بر عکس انتظاری می رود که در واکنش (۲)، کاهش آنتروپی مربوط به کم شدن تعداد یونها در واکنش تشکیل کمپلکس، بیشتر از افزایش آنتروپی حوزه حلالی باشد و در نتیجه ΔS روی هم رفته منفی شود.

کمپلکس کاهش یابد، در عین حال کاهش آنتروپی در واکنش (۲) بیشتر از واکنش (۱) باشد. از سوی دیگر چون یونها در محلول، از حوزه حلالی منظم تری برخوردارند، بنابراین پیش بینی می شود که با واکنش دادن آنها، آنتروپی حلال در هر دو واکنش (۱) و (۲) افزایش یابد. و احتمالاً این افزایش آنتروپی حوزه حلالی در واکنش (۱) بیش از کاهش آنتروپی

REFERENCES

- Bonadiez, J. A.; Butler, W. M; Pecorano, V. L.; Pecorano, C. J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1218.
- Deboer, E.; Vankooyk, Y.; Tromp, M. G. M.; Plat, H.; Ver, R. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1986, 869,48.
- Hales, B. J.; Case, E. B.; Morning Star, J. E; Dzeda, M. Mauterer, L. A. *Biochemistry*, 1986, 25, 7251.
- Holm, R. H.; Kovacs, J. A.; *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 26.
- S. Yamada, S. Funahashi and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975, 37, 835.
- F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 1966, 10, 957.
- J. Lagrange and P. Lagrange, *Bull. Soc. Chim Fr.*, 1972, 1972, 1972.
- K. Kustin and D. L. Toppen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3564.
- Yamada, Y. Ukei, M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1976.
- J. Lagrange and P. Lagrange, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 1979.
- S. Yamada, J. Nagase, S. Funahashi and M Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, 38, 617.
- J. Itoh, T. Yotsuyangi and K. Amura, *Analytica Chimica Acta*, 1975, 76, 471.
- K. Zare, P. Lagrange, and, J. Langrange, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1979, 1372.
- S. A. Khorrarni, F. Charib, K. Zare, H. Aghai, *Iranian J. of Chem. and Chem. Eng.*, 1992, 11, 17.
- F. Gharib, K. Zare, S. A. Khorrarni, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 186.
- H. Aghai, F. Gharib, J. Abedini, *J. Sci. Tarbiat Moallem University*, 1994, 6, 1, 39.
- G. Charlot, *Les Methods de la Chimie Analytique, Analyze Quantitative*, 4th. Ed., Masson, Paris, 1961.
- J. Lagrange, K. Ako and p. Lagrange, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 239.
- Green Wood, N. N., Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press, 1984, 1138.
- A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Second ed., Worth Publishers, Inc., 1975.