

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

با گلوتامیک اسید

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

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

۵۲	5.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1
۵۳	5.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1
۵۴	5.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1

وانادیم در ترکیبات خود دارای حالت های اکسیداسیون مختلفی از ۱- تا ۵+ است؛ اما تنها حالت های اکسیداسیون ۴ و ۵ آن در سیستم های بیولوژیکی اهمیت دارند. یکی از دلایل اهمیت ترکیبات وانادیم در سیستم های 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 می شود [۵] و در محیط با قدرت اسیدی متوسط پلیمریزه می شود [۶]. به همین دلیل کار با آن بسیار مشکل است. با وجود این، کارهای پژوهشی متعددی در مورد کمپلکسهای دی اکسو وانادیم (V) با آمینوکرئوکسیلات ها صورت گرفته است. آمینوکرئوکسیلات هایی 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 کرئوکسیل است که هر سه ممکن است به عنوان عامل کمپلکس دهنده وارد واکنش شوند.

خلاصه:

در سالهای اخیر به دنبال کشف وجود ترکیبات وانادیم بافت موجودات زنده و نیز نقش برخی از این ترکیبات به عنوان بازدارنده در آنزیم های حیاتی مختلف، مطالعه بر روی ترکیبات وانادیم به ویژه کمپلکس های آن با آمینواسیدها مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، وانادیم می تواند جایگزین Zn^{2+} در انسولین شود.

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 شده اند.

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 آنزیم های حیاتی پی برده شده است [۱-۴].

بخش تجربی:

مواد شیمیایی مورد استفاده:

اسید پرکلریک (با درصد خلوص ۶۰٪، g/cm^3 ، $d=1/53$)، پرکلرات سدیم یک آبه (با درصد خلوص ۹۹٪) و 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 $1/3 \pm 0/1$ 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 الکترودهای 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

$35^\circ C$ 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 شده است.

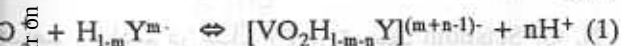
جدول ۱: ثابتهای اسیدی گلوتامیک اسید در سه دما و در قدرت یونی یک مولیتر پرکلرات سدیم.

دما/ $^\circ C$	$pK_R(COOH)$	$pK_2(\alpha-NH_3)$
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 $1/000 \times 10^{-4} M$ گلوتامیک اسید با غلظت $1/000 \times 10^{-2} M$ در pHهای مختلف و طول موجهای مختلف اندازه‌گیری شد و به عنوان نمودار شکل ۱ به دست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود، گستره $3 < pH < 9$ و $6 < pH < 9$ جذب با pH شدیداً تغییر می‌کند که نشان دهنده تشکیل دو گونه کمپلکس در این محدوده‌های pH است.

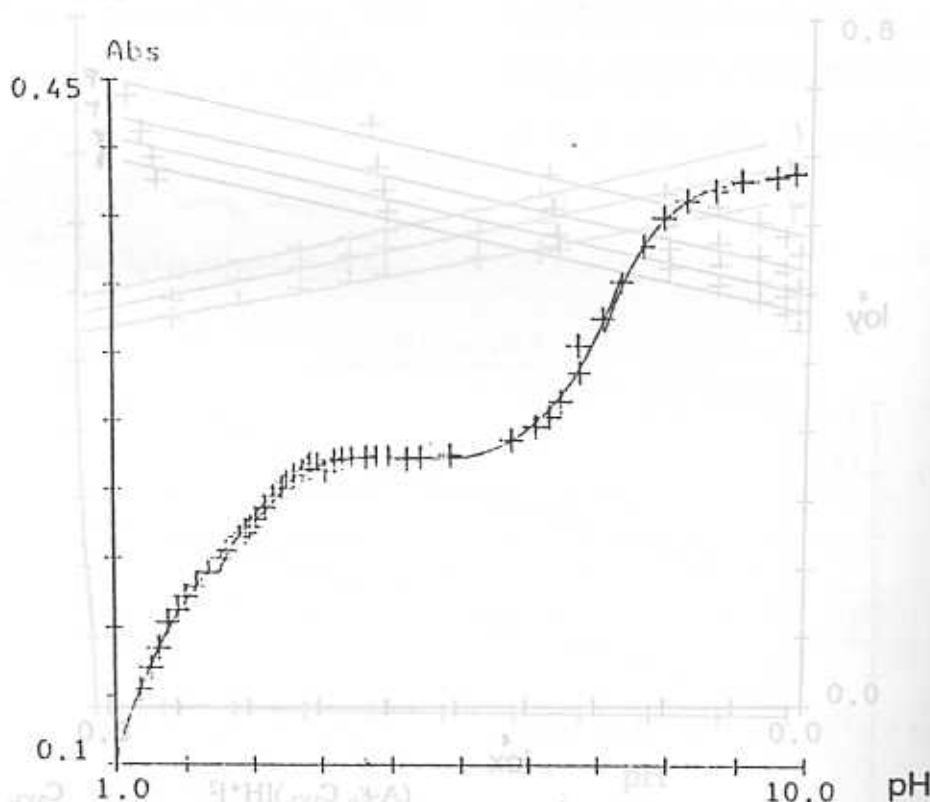
همانطور که در مقدمه ذکر شد، دی‌اکسو وانادیم آزاد pHهای بالا هیدرولیز و در محیط اسیدی متوسط پلیمریز می‌شود. اما این دو اثر در حضور مقدار زیاد لیگاند و $pH < 7/5$ قابل صرف نظر کردن است [۱۳].

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



که اعداد عاملهای کربوکسیل در مولکول آمینو اسید می‌باشد. در مورد گلوتامیک اسید $1=2$ می‌باشد.

باتوجه به مقادیر pK گلوتامیک اسید، در pHهای ۲/۵ 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)

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

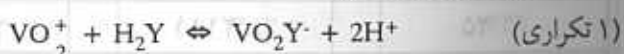
در این معادله C_{VO_2} و C_{H_2Y} به ترتیب غلظت‌های مولی اولیه VO_2^+ و لیگاند، ϵ_0 و ϵ_1 به ترتیب ضرایب جذب مولی یون فلزی و کمپلکس و A جذب محلول می‌باشد.

باتوجه به معادله اخیر، چنانچه $\frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A - \epsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^2}{A}$ 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:

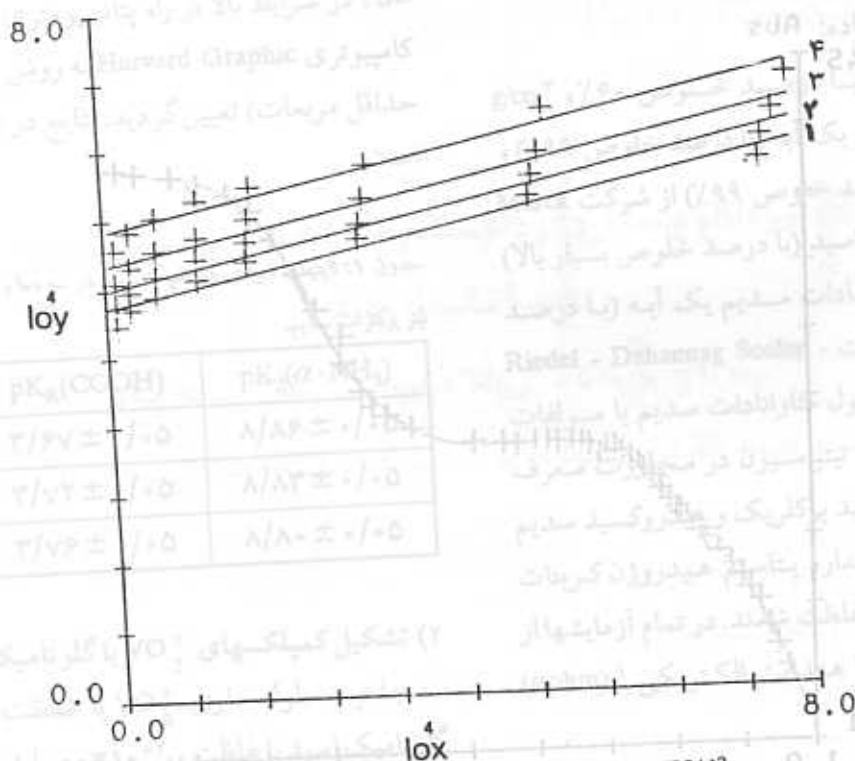
$$[VO_2^+] = C_{VO_2} - [VO_2Y^-] \quad (4)$$

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

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

به معادله زیر می‌رسیم:

Glu_acid, VO₂



$$y = \frac{C_{VO_2}}{A} \text{ بر حسب } x = \frac{(A - \epsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^2}{A} \text{ در دمای } 25^\circ\text{C} \text{ و در گسترده } 2/5 < pH < 3/1 \text{ و در قدرت یونی یک مول بر لیتر}$$

برکلات سدیم و در طول موجهای (۱) ۲۵۵، (۲) ۲۶۰، (۳) ۲۶۵، (۴) ۲۷۰ نانومتر.

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

دما/°C	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
۲۵	۲۱۸۱	۲۰۸۴	۱۹۷۳	۱۸۳۲
۳۰	۱۹۲۹	۱۸۴۷	۱۷۳۸	۱۶۱۱
۳۵	۱۶۳۶	۱۵۵۶	۱۴۸۳	۱۳۹۶

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

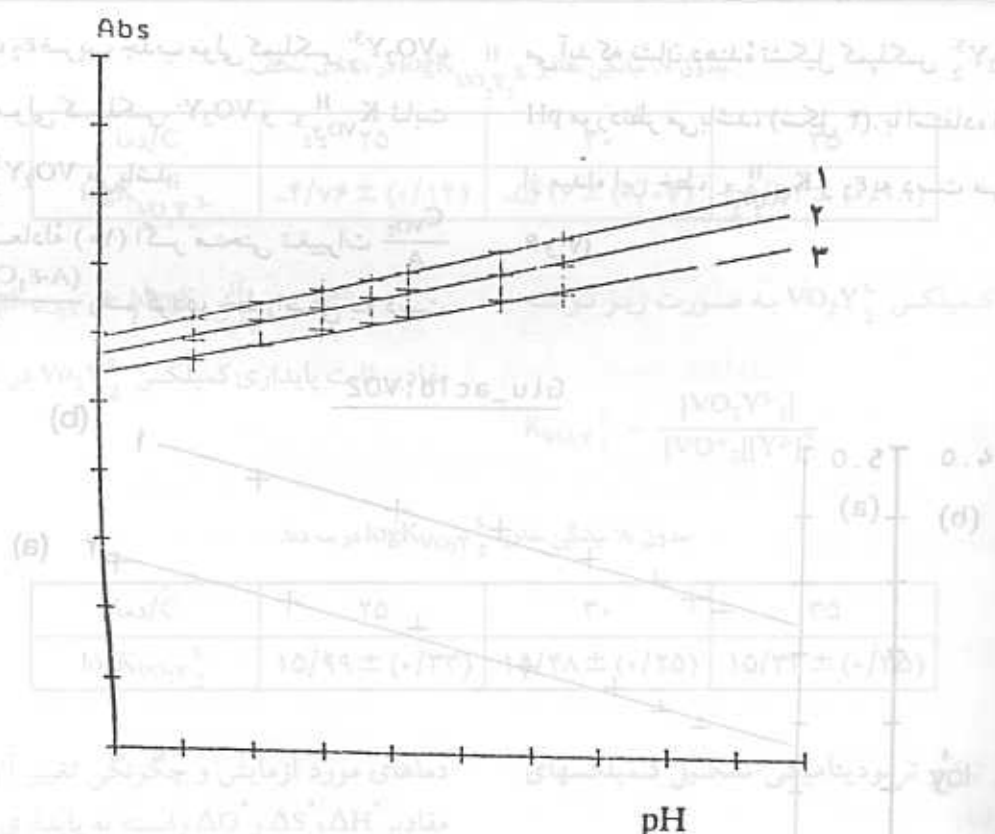
دما/°C	۲۵	۳۰	۳۵
log K ^H _{VO₂Y⁻}	-۰/۶۴ ± (۰/۰۴)	-۰/۷۴ ± (۰/۰۷)	-۰/۷۸ ± (۰/۱۲)

$$\log K_{VO_2Y^-} = \log K_{VO_2Y^-}^H + p_R^K + p_2^K \quad (۸)$$

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

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:

$$K_{VO_2Y^-} = \frac{[VO_2Y^-]}{[VO_2^{+}][Y^{2-}]} \quad (۷)$$



شکل ۳: نمایش تغییرات جذب دی‌اکسو و آنادیم (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

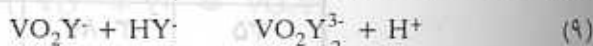
جدول ۵: میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y^-}$ در چند دما.

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

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

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

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

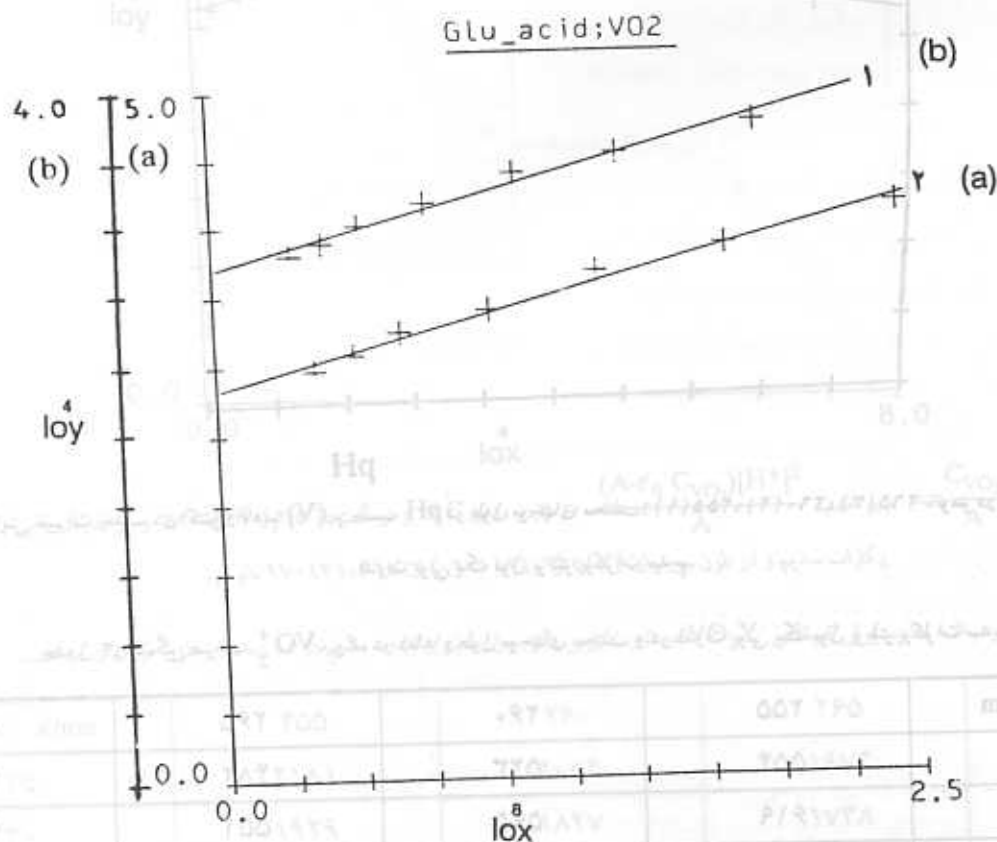


با همان استدلالهای قبلی معادله زیر برای تشکیل این کمپلکس به دست خواهد آمد:

می‌آید که نشان دهنده تشکیل کمپلکس $\text{VO}_2\text{Y}_2^{3-}$ در محدوده pH مورد نظر می‌باشد، (شکل ۴). با استفاده از شیب و عرض از مبدا این خط، $K_{\text{VO}_2\text{Y}_2^{3-}}^{\text{H}}$ و ε_2 به دست می‌آیند. (جدول ۶ و ۷)

در معادله اخیر، ε_2 ضریب جذب مولی کمپلکس $\text{VO}_2\text{Y}_2^{3-}$ ، ε_1 ضریب جذب مولی کمپلکس VO_2Y^- و $K_{\text{VO}_2\text{Y}_2^{3-}}^{\text{H}}$ ثابت تشکیل کمپلکس $\text{VO}_2\text{Y}_2^{3-}$ می‌باشد.

باتوجه به معادله (۱۰) اگر منحنی تغییرات $\frac{C_{\text{VO}_2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A-\varepsilon_1 C_{\text{VO}_2})[\text{H}^+]}{A}$ رسم گردد، خط راستی به دست



شکل ۴: نمایش تغییرات $y = \frac{C_{\text{VO}_2}}{A}$ بر حسب $x = \frac{(A-\varepsilon_1 C_{\text{VO}_2})[\text{H}^+]}{A}$ در دمای 30°C و در گستره $6 < \text{pH} < 9$ 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 $\text{VO}_2\text{Y}_2^{3-}$ در سه دما و دو طول موجهای مختلف و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

دما/°C	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
۲۵	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
$\log K_{VO_2Y_2}^H$	$-۴/۷۶ \pm (۰/۱۴)$	$-۵/۱۶ \pm (۰/۰۷)$	$-۵/۲۴ \pm (۰/۰۸)$

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

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

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

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

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

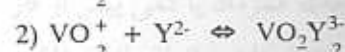
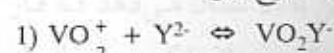
جدول ۹: مقادیر ΔH° ، ΔS° و ΔG° در ۲۵°C.

کمپلکس مورد نظر	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (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. باتوجه 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 انتظار 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

- 1- Bonadiez, J. A.; Butler, W. M.; Pecorano, V. L.; Pecorano, C. J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1218.
- 2- Deboer, E.; Vankooyk, Y.; Tromp, M. G. M.; Plat, H.; Over, R. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1986, 869, 48.
- 3- Hales, B. J.; Case, E. B.; Morning Star, J. E.; Dzeda, M.; Mauterer, L. A. *Biochemistry*, 1986, 25, 7251.
- 4- Holm, R. H.; Kovacs, J. A.; *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 10, 957.
- 5- S. Yamada, S. Funahashi and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975, 37, 835.
- 6- F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 1956, 10, 957.
- 7- J. Lagrange and P. Lagrange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 0-01-0-0.
- 8- K. Kustin and D. L. Toppen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3564.
- 9- S. Yamada, Y. Ueki, M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 10-29.
- 10- J. Lagrange and P. Lagrange, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 10-29.
- 11- S. Yamada, J. Nagase, S. Funahashi and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, 38, 617.
- 12- J. Itoh, T. Yotsuyangi and K. Amura, *Analytica Chimica Acta*, 1975, 76, 471.
- 13- K. Zare, P. Lagrange, and J. Lagrange, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 1372.
- 14- S. A. Khorrami, F. Charib, K. Zare, H. Aghai, *Iranian J. of Chem. and Chem. Eng.*, 1992, 11, 17.
- 15- F. Gharib, K. Zare, S. A. Khorrami, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 186.
- 16- H. Aghai, F. Gharib, J. Abedini, *J. Sci. Tarbiat Moallem University*, 1994, 6, 1, 39.
- 17- G. Charlot, *Les Methodes de la Chimie Analytique, Analyze Quantitative*, 4th. Ed., Masson, Paris, 1961.
- 18- J. Lagrange, K. Ako and P. Lagrange, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 239.
- 19- Green Wood, N. N., Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press, 1984, 1138.
- 20- A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Second ed., Worth Publishers, Inc., 1975.