पारा तथा कुछ अन्य धातु आयनों के साथ लिगैण्ड डाइइथिलीन ट्राइएमीन पेण्टाएसिटिक एसिड(डीटीपीए) के भिन्न द्विनाभिकीय(हीट्रोबाइन्यूक्लियर कॉम्प्लेक्सेज) का बनना तथा उनके स्थायित्व स्थिरांकों की गणना

गोविन्द कृष्ण मिश्र
असिस्टेंट प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
बी0एस0एन0वी0 पी0जी0 कॉलेज, लखनऊ–226001, उ0प्र0, भारत
gkmishra73@gmail.com

प्राप्त तिथि–28.07.2015, स्वीकृत तिथि–13.08.2015

सार

इस शोध पत्र में लिगैण्ड डाइइथिलीन ट्राइएमीन पेण्टाएसिटिक एसिड(डीटीपीए) के Cu^{II}-Hg^{II}, Zn^{II}-Hg^{II} तथा Cd^{II}-Hg^{II} धातु आयनों के साथ इसके MHgDTPA प्रकार (जहाँ $M=Cu^{II},Zn^{II},Cd^{II}$) के भिन्नद्विनाभिकीय काम्प्लेक्सों(हीट्रोबाइन्यूक्लियर कॉम्प्लेक्सेज) का बनना तथा उनके पूर्ण स्थायित्व स्थिरांकों($\log\beta$)की गणना की विस्तृत व्याख्या की गयी है।

बीज शब्द– हीट्रोबाइन्यूक्लियर कॉम्प्लेक्सेज, स्थायित्व स्थिरांक।

Formation and stability of heterobinuclear complexes of diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA) with mercury and some other metal ions

Govind Krishna Misra
Assistant Professor, Deptt. Of Chemistry
B.S.N.V. P.G. College, Lucknow-226001, U.P., India
gkmishra73@gmail.com

Abstract

Equilibrium studies on heterobinuclear complexes of the ligand diethylenetriaminepenta acetic acid (DTPA) with Cu^{II}-Hg^{II}. Zn^{II}-Hg^{II} and Cd^{II}-Hg^{II} have been carried out pH-metrically at 25^0 C and at constant ionic strength, I=0.1 M ($NaNO_3$). The overall stability constants ($\log\beta$) have been evaluated and heterobinuclear complex species of the type MHgDTPA have been detected.

Key words- Heterobinuclear complexes, stability constants.

प्रस्तावना

पॉलीएमीन पॉलीकार्बोक्सिलिक एसिडों की स्थिर एवं जल में घुलनशील कॉम्प्लेक्स बनाने की क्षमता के कारण ये जैवरसायनिक रूप से अत्यंत महत्वपूर्ण हैं तथा इनकी उपयोगिता की आवश्यकता इस दिशा में शोध को महत्वपूर्ण बनाती है।[1] इसी क्रम में इथिलीन डाईएमीन टेट्राएसिटिक एसिड(ईडीटीए) लिगैण्ड की विष धातुओं के जैविक प्रजातियों से निष्कासित करने में केन्द्रीय भूमिका रही है तथा इसी प्रकार के अन्य पदार्थों के विकास में शोध अध्ययन अति महत्वपूर्ण हो जाता है। उदाहरण स्वरूप डाईइथिलीन ट्राइएमीन पेण्टाएसिटिक एसिड(डीटीपीए) तथा ट्राईइथिलीन टेट्रामीन हेक्साएसिटिक एसिड(टीटीएचए) जैसे लिगैण्ड का प्रभावी उपयोग विष धातुओं से प्रभावित जीवों से विषाक्तता समाप्त करने में किया जा सकता है[2,3]। अतः ऐसे कॉम्प्लेक्स/जटिलों का विकास करना तथा जीवों पर इनके प्रभाव को समझना इस शोध को अत्यंत महत्व प्रदान करता है। प्रस्तुत शोध पत्र में डीटीपीए के Cu^{II}-Hg^{II}, Zn^{II}-Hg^{II}, Cd^{II}-Hg^{II} धातु युग्मों के साथ द्विभिन्ननाभिकीय जटिलों हीट्रोबाइन्यूक्लियर कॉम्प्लेक्सेज का जलीय विलयन में बनना तथा उनके स्थायित्व स्थिरांकों की गणना की विस्तृत व्याख्या करता है।

परिणाम एवं चर्चा

लिगैण्ड डाईइथिलीन ट्राईएमीन पेण्टाएसिटिक एसिड(डीटीपीए) एक ऑक्टाडेण्टेट लिगैण्ड है जो Hg,Cu, Zn, तथा Cd के साथ जलीय विलयन में बाइनेरी कॉम्प्लेक्स बनाता है। प्राप्त जटिलों में HgDTPA कॉम्प्लेक्स की स्थिरता सर्वाधिक होती है तथा यह न्यूनतम 2.5 pH पर भी स्थिर होता है। न्यूनतम pH का यह मान प्राप्त करने के लिए अभिक्रिया मिश्रण में अम्ल की समुचित मात्रा मिलाते हैं।

इस अभिक्रिया मिश्रण में क्षार मिलाते हुए जब इसके pH मान में वृद्धि करते हैं तो HgDTPA कॉम्प्लेक्स के असंयुक्त कार्बोक्सिल समूह के विच्छेदनीय प्रोटान निम्न साम्य के अनुसार विस्थापित होते हैं।

$$[H_3Hg^{II}DTPA] + OH^- \longleftrightarrow [H_2Hg^{II}DTPA]^- + H_2O$$
$$[H_2Hg^{II}DTPA]^- + OH^- \longleftrightarrow [HHg^{II}DTPA]^{2-} + H_2O$$
$$[HHg^{II}DTPA]^{2-} + OH^- \longleftrightarrow [Hg^{II}DTPA]^{3-} + H_2O$$

अतः इस प्रकार से pH बढ़ाने पर प्राप्त पूर्णतया डिप्रोटोनेटेड लिगैण्ड $[Hg^{II}DTPA]^{3-}$ दूसरी धातु के साथ सहयुक्त होने के लिए सर्वाधिक उपलब्ध होता है तथा दूसरी धातु(M) के साथ सहयुक्त होकर एक द्विभिन्ननाभिकीय जटिल (हीट्रोबाइन्यूक्लियर कॉम्प्लेक्सेज MHgDTPA) का निर्माण निम्न प्रकार से होता है।

$$[Hg^{II}DTPA]^{3-} + M^{n+} \longleftrightarrow [MHg^{II}DTPA]^{n-3}$$

HgDTPA में Hg^{II} के चारों तरफ चतुष्फलकीय व्यवस्थापन अपेक्षित होता है जो कि Hg^{II} आयन के लिए सर्वाधिक उपयुक्त व्यवस्था होती है।[4] HgDTPA में Hg^{II} का आबन्ध दो एमीनो नाइट्रोजन तथा दो कार्बोक्सिल समूहों से चतुष्फलकीय संयोजन अपेक्षित होता है परन्तु लिगैण्ड डीटीपीए चूँकि अष्टदन्तीय(ऑक्टाडेंन्टेट) होता है अतः Hg^{II} से संयुक्त होने पर भी इसके पास चार संयोजनीय स्थान उपलब्ध होते हैं जो कि दूसरी धातु से सहयुक्त होकर द्विभिन्ननाभिकीय जटिल/काम्प्लेक्स (हीट्रोबाइन्यूक्लियर कॉम्प्लेक्सेज) का निर्माण सम्भव बनाते हैं जिसकी साम्य अभिक्रिया निम्नवत है।

$$[Hg^{II}DTPA]^{3-} + Cu^{2+} \longleftrightarrow [Cu^{II}Hg^{II}DTPA]^-$$
$$[Hg^{II}DTPA]^{3-} + Zn^{2+} \longleftrightarrow [Zn^{II}Hg^{II}DTPA]^-$$
$$[Hg^{II}DTPA]^{3-} + Cd^{2+} \longleftrightarrow [Cd^{II}Hg^{II}DTPA]^-$$

इस प्रकार प्राप्त उपरोक्त द्विभिन्ननाभिकीय जटिलों/काम्प्लेक्सों के पूर्ण स्थिरता स्थिरांकों ($\log\beta$) की गणना इस प्रयोग में की गयी है जिनके मान निम्न तालिका में दिये गये हैं।

तालिका –1
जलीय विलयन में $[M^{n+}Hg^{II}DTPA]^{n-3}$ द्विभिन्ननाभिकीय जटिलों/काम्प्लेक्सों के पूर्ण स्थिरता स्थिरांक ($\log\beta$)।
$I = 0.1\ M\ NaNO_3$ and Temp.=25^0C

जटिल स्पेसीज	$\log\beta$
$Cu^{II}Hg^{II}DTPA$	29.97
$Zn^{II}Hg^{II}DTPA$	26.20
$Cd^{II}Hg^{II}DTPA$	25.98

(Limit of error ± 0.02 in log scale)

प्रयोगात्मक विश्लेषण

इस प्रयोग में प्रयुक्त सभी अभिकर्मक ए0आर0 स्तर के थे जिनका विलयन CO_2 मुक्त आसवित जल में बनाया गया। धातुओं का विलयन उनके नाइट्रेट लवणों द्वारा बनाये गये जो ईडीटीए अनुमापन से प्रमाणित किये गए थे। pH का मापन 25^0 C पर सेन्चुरी Cp 901 S pH– meter द्वारा किया गया। भिन्न–भिन्न धातुओं के लिये भिन्न अभिक्रिया मिश्रण बनाये गये जिसमें मिश्रण का आयतन 50.0 ml. आयनिक सान्द्रता 0.1 $M(NaNO_3)$, मुक्त अम्ल की सान्द्रता 0.02 $M(HNO_3)$, धातु आयनों तथा लिगैण्ड की सान्द्रता 0.001 M रखी गयी। M : Hg : DTPA का अनुपात 1 : 1 : 1 रखा

गया। इस प्रकार प्राप्त अभिक्रिया मिश्रणों को एक–एक कर अलग–अलग 0.1 M NaOH विलयन[5] से अनुमापित किया गया। वर्तमान प्रयोगात्मक अवस्था में प्रयुक्त जल का आयनिक प्रोडक्ट(Kw) तथा हाइड्रोजन आयन का ऐक्टिविटी कोफिसिएन्ट स्थापित लेख से लिया गया है।[6]

संदर्भ

1. बिहारी, जे0 आर0; गुप्ता, एस0; श्रीवास्तव, एस0 तथा श्रीवास्तव, आर0 सी0(1993) इण्डि0 हेल्थ, खण्ड–31, पृ0 29।
2. जेकिन्स, बी0 जी0 एवं लाफर, आर0 बी0(1988) इन्ऑर्ग0 केम0, खण्ड–27, पृ0 4730। एमी, एस0 एवं बोत्रा, एम0(1990) इन्ऑर्ग0 केम0 एक्टा, खण्ड–177, पृ0 101। वाटसन, डी0(1994) ज0 एलॉएज कंपा0, खण्ड–14, पृ0 207।
3. मिश्रा, जी0 के0; कृष्णा, वी0 एवं दुबे, के0 पी0(1999) प्रोसी0 नैश0 एकेड0 साइंस, इण्डिया, सेक्शन ए, खण्ड–69, पृ0 19।
4. कॉटन, एफ0 ए0 एवं विल्किन्सन, जी0(1988) एडवांस्ड इनऑर्गेनिक केमिस्ट्री, वाइली, न्यूयॉर्क।
5. स्वारेनबैच, जी0 एवं बिडरमैन, डब्ल्यू(1948) हेल्व0 केम0 एक्टा, खण्ड–31, पृ0 331।
6. वूलियम, ई0 एम0; हरकोट, डी0 जी0 एवं हेपलर, आई0 जी0(1970) ज0 फिजि0 केम0, खण्ड– 70, पृ0 3908।