खण्ड–5, अंक–1, वर्ष–2017, मु0पृ0 51–53, D.O.I. : 10.22445/avsp.v5i01.9847 शोध पत्र

संक्रमण धातु आयनों के साथ डाईएथिलीन ट्राईएमीन पेन्टाएसिटिक एसिड(डीटीपीए) के मिश्रित धातु यौगिकों का बनना तथा उनके स्थायित्व स्थिराकों की गणना

विजय शंकर
असिस्टेंट प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
बी0एस0एन0वी0 पी0जी0 कॉलेज, लखनऊ–226001, उ0प्र0, भारत
rao.vijay55@gmail.com

प्राप्त तिथि–30.06.2017, स्वीकृत तिथि–22.08.2017

सार– डाइएथिलीन ट्राईएमीन पेन्टाएसिटिक एसिड(डीटीपीए) तथा संक्रमण धातु आयनों (Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) के साथ मिश्रित धातु यौगिकों Cu^{II}-Co^{II},Cu^{II}-Ni^{II}, Cu^{II}-Zn^{II}, और Cu^{II}-Cd^{II} का प्रकार M^{I} $M^{II}L$ है जहाँ L = डीटीपीए M^{I}=Cu^{II} M^{II}=Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} के भिन्न द्विनाभिकीय मिश्रित धातु यौगिकों/कॉम्प्लेम्सों का बनना तथा उनके पूर्ण स्थायित्व स्थिराकों ($\log\beta$) की गणना की विस्तृत व्याख्या की गयी है। जिसका शोधन SCOGS कम्प्यूटर प्रोग्राम के द्वारा किया गया है। सभी अध्ययनों को पी–एच. टाइट्रीमेट्री द्वारा आयनिक सान्द्रता I=0.1M सोडियम नाइट्रेट रखकर 35^0C तापमान पर किया गया।

बीज शब्द– मिश्रित धातु यौगिक, संक्रमण धातु आयन, पूर्ण स्थायित्व स्थिरांक।

Stability constants of mixed metal complex formation by transition metal ions with diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA)

Vijay Shankar
Assistant Professor, Department of Chemistry
B.S.N.V. P.G. College, Lucknow-226001, UP, India
rao.vijay55@gmail.com

Abstract- The formation constants for mixed metal complexes $M^{I}M^{II}L$, where L=DTPA, M^{I}=Cu^{II}, M^{II}=Co^{II},Ni^{II}, Zn^{II} Cd^{II} have been determined. The mixed metal complex formation of diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA) with Cu^{II}-Co^{II}, Cu^{II}-Ni^{II} Cu^{II}-Zn^{II} and Cu^{II}-Cd^{II} has been studies. All the studies have been carried out pH tritrimetry at temp- 35^0C and ionic strength I=0.1M $NaNO_3$. The refinement of($\log\beta$) by SCOGS computer program.

Key words- Mixed metal complex, formation constant, octadentate ligand.

1. **प्रस्तावना–** पॉलीएमीन पॉलीकार्बोक्सिलिक एसिडों की स्थिर एवं जल में घुलनशील कॉम्प्लेक्स बनाने की क्षमता के कारण ये जैव रसायनिक रूप से अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं।[1] पॉलीएमीन पॉलीकार्बोक्सिलेट लिगैण्ड तथा धातु आयनों के साथ बने जटिलों का उपयोग चिकित्सा पद्धति में रेडियों आइसोटोप के रूप में एम0आर0आई0 में किया जाता है।[2] इसी क्रम में एथिलीन डाईएमीन टेट्राएसेटिक एसिड(इडीटीए) 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। डाइएथिलीन ट्राइएमीन पेन्टाएसेटिक एसिड(डीटीपीए) लिगैण्ड का प्रभावी उपयोग विष धातुओं से प्रभावित जीवों से विषाक्तता को समाप्त करने में किया जा सकता है।[3, 4] अतः ऐसे कॉम्प्लेक्स/जटिल यौगिकों का विकास करना तथा जीवों पर इनके प्रभाव को समझना इस शोध को अत्यन्त महत्व प्रदान करता है। प्रस्तुत शोध पत्र में (डीटीपीए) के Cu^{II}-Co^{II}, Cu^{II}-Ni^{II}, Cu^{II}-Zn^{II}, Cu^{II}-Cd^{II} धातु युग्मों के साथ द्विभिन्न नाभिकीय जटिल यौगिकों का जलीय विलयन में बनना तथा उसके स्थायित्व स्थिरांकों की गणना की विस्तृत व्याख्या करते हैं।

2. **परिणाम एवं चर्चा–** द्विभिन्न नाभिकीय जटिलों/तृतीयक संकुल के पूर्ण स्थिरता स्थिराकों ($\log\beta$) की गणना निम्न प्रकार से की जाती है।

$$pM_1+qM_2+rL_1+sL_2+ t(OH) \rightleftharpoons (M_1)_p(M_2)_q(L_1)_r (L_2)_s (OH)_t$$

$$\beta\ pqrs = \frac{[(M_1)_p(M_2)_q(L_1)_r\ (L_2)_s\ (OH)_t]}{[M_1]^p\ [M_2]^q\ [L_1]^r\ [L_2]^s\ [OH]^t}$$

जहाँ स्टोइचीयोमेट्रिक संख्या pqr और s प्रोटोनेटेड स्पिसिज के लिए शून्य या पॉजिटिव पूर्णांक होता है और t निगेटिव पूर्णांक होता है, हाइड्राक्सो स्पिसिज या डिप्रोटोनेटेड स्पिसिज के लिए पॉजिटिव पूर्णांक और न्यूट्रल स्पिसीज के लिय शून्य होता है। द्विभिन्न नाभिकीय जटिलों के निर्माण का साम्य वितरण वक्र तथा पी–एच. मान पर निर्भर होता है। द्वितीयक/तृतीयक संकुलों के पूर्ण स्थायित्व स्थिरांक ($\log\beta$) SCOGS कम्प्यूटर प्रोग्राम[5] द्वारा ज्ञात की जाती है। टर्ननरी कॉम्प्लेक्सों का पूर्ण स्थायित्व स्थिरांक ($\log\beta$) का मान तालिका–1 में दर्शाया गया है।

तालिका–1: जलीय विलयन में मिश्रित धातु यौगिकों/कॉम्पलेक्सों के पूर्ण स्थिरता स्थिरांक ($\log\beta$) आयनिक सान्द्रता I=0.IM $NaNO_3$ और तापमान = 35^0C

अभिक्रिया		मिश्रित धातु स्पेसीज	पूर्ण स्थिरता स्थिरांक ($\log\beta$)
$Cu^{II} + DTPA^{5-} + Co^{II}$	$\rightleftharpoons$	$[Cu^{II}\ DTPA\ Co^{II}]^-$	24.73
$Cu^{II} + DTPA^{5-} + Ni^{II}$	$\rightleftharpoons$	$[Cu^{II}\ DTPA\ Ni^{II}]^-$	26.60
$Cu^{II} + DTPA^{5-} + Zn^{II}$	$\rightleftharpoons$	$[Cu^{II}\ DTPA\ Zn^{II}]^-$	27.09
$Cu^{II} + DTPA^{5-} + Cd^{II}$	$\rightleftharpoons$	$[Cu^{II}\ DTPA\ Cd^{II}]^-$	26.99

(Limit of error $\mp$ 0.02 in log scale)

डाइएथिलिन ट्राइएमीन पेन्टाएसेटिक एसिड(डी.टी.पी.ए.) एक ऑक्टाडेन्टेट लिगैण्ड है। जिसमें पाँच कार्बोक्सिलिक समूह तथा तीन नाइट्रोजन समूह जुड़े होते है। जिसके कारण (N,O) donar लिगैण्ड कहलाता है। धातु आयनों (Co, Ni, Cu, Zn, Cd) के साथ जलीय विलयन में बाइनरी कॉम्प्लेक्स बनाता है प्राप्त जटिलों में Cu DTPA कॉम्पलेक्स की स्थिरता सर्वाधिक होती है। तथा यह न्यूनतम पी–एच. पर स्थिर होता है। न्यूनतम पी–एच. का यह मान लगभग 2.5 पी–एच. प्राप्त करने के लिए अभिक्रिया मिश्रण में अम्ल की समुचित मात्रा मिलाते हैं। इस अभिक्रिया मिश्रण में क्षार मिलाते हुए जब इसके पी–एच. मान में वृद्धि करते हैं। तो Cu DTPA कॉम्प्लेक्स के कार्बोक्सिलिक समूह के विच्छेदनीय प्रोटान निम्न साम्य के अनुसार विस्थापित होते हैं।

$$[H_3\ Cu^{II}\ DTPA] + OH^- \rightleftharpoons [H_2\ Cu^{II}\ DTPA]^- + H_2O$$
$$[H_2\ Cu^{II}\ DTPA]^- + OH^- \rightleftharpoons [H\ Cu^{II}\ DTPA]^{2-} + H_2O$$
$$[H\ Cu^{II}\ DTPA]^{2-} + OH^- \rightleftharpoons [Cu^{II}\ DTPA]^{3-} + H_2O$$

इस प्रकार से पी–एच. बढ़ाने पर प्राप्त पूर्णतया डिप्रोटोनेटेड लिगैण्ड $[CuDTPA]^{3-}$ दूसरी धातु M^{II} से सहयुक्त होकर मिश्रित धातु यौगिकों [M CuDTPA] का निर्माण निम्न प्रकार से करते हैं।

$$[Cu^{II}\ DTPA]^{3-} + M^{II} \rightleftharpoons [Cu^{II}\ DTPA\ M^{II}]^-$$
or
$$Cu^{II} + DTPA^{5-} + M^{II} \rightleftharpoons [Cu^{II}\ DTPAM^{II}]^-$$

द्वितीयक संकुल Cu DTPA में Cu^{II} के चारों तरफ छः समन्वित अष्ठफलकीय व्यवस्थापन अपेक्षित होता है।[6] जो कि Cu^{II} के लिए सर्वाधिक उपयुक्त व्यवस्था होती हैं। Cu DTPA में Cu^{II} का आबन्ध दो अमीनो नाइट्रोजन तथा चार कार्बोक्सिलिक समूहों से अष्ठफलीय संयोजन अपेक्षित होता है। परन्तु लिगैण्ड डीटीपीए(ऑक्टाडेन्टेट) होता है। अतः Cu^{II} से संयुक्त होने पर भी इसके पास कुछ संयोजनीय स्थान उपलब्ध होते हैं। जो कि दूसरी धातु से सहयुक्त होकर मिश्रित धातु यौगिकों का

निर्माण $[Cu^{II}\ DTPAM^{II}]^-$ सम्भव वनाते है। मिश्रित द्विभिन्न नाभिकीय कॉम्प्लेक्सों का स्थिरता स्थिरांक ($\log \beta$) समग्र इरविंग विलियम आर्डर[7] का पालन करते हैं।

$$Cu^{II}\text{-}Co^{II} < Cu^{II}\text{-}Ni^{II} < Cu^{II}\text{-}Cd^{II} < Cu^{II}\text{-}Zn^{II}$$

3. **प्रयोगात्मक विश्लेषण एवं निष्कर्ष–** इस प्रयोग में प्रयुक्त सभी अभिकर्मक ए0आर0 स्तर के थे जिनका विलयन कार्बन डाई ऑक्साइड (CO_2) मुक्त आसवित जल में वनाया गया। धातुओं का विलयन उनके नाइट्रेट लवणों द्वारा वनाये गये जो इडीटीए अनुमापन से प्रमाणित किये गये थे। पी–एच. का मापन 35^0C पर सेन्चुरी CP-901S पी–एच. मीटर द्वारा किया गया, भिन्न–भिन्न धातुओं के लिए भिन्न अभिक्रिया मिश्रण बनाये गये जिसमें मिश्रण का आयतन 50-0 ml, आयनिक सान्द्रता 0-1M $NaNO_3$, मुक्त अम्ल की सान्द्रता 0.02 M(HNO_3) धातु आयनों तथा लिगैण्ड की सान्द्रता 0-001M रखी गयी M^{II}:Cu:DTPA का अनुपात 1:1:1 रखा गया जहाँ (M^{II}=Co, Ni, Zn, Cd) है। इस प्रकार प्राप्त अभिक्रिया मिश्रणों को एक–एक कर अलग–अलग 0.1 M NaOH विलयन[8] से अनुमानित किया गया वर्तमान प्रयोगात्मक अवस्था में प्रयुक्त जल का आयनिक प्रोडक्ट(kw) तथा हाइड्रोजन आयन का सक्रियता स्थिरांक स्थापित लेख से लिया गया है।[9]

सन्दर्भ

1. सीगेल, एच0(1974) मेंटल आयन इन बायोलॉजिकल सिस्टम, डेकर, न्यूयार्क, बिहारी, जे0 आर0, गुप्ता, एस0, श्रीवास्तव एस0 तथा श्रीवास्तव, आर0सी0 (1993) इण्डि0 हेल्थ, खण्ड–31, पृ0–29।
2. स्वानसोन, डी0 पी0; चिल्टन, एच0 एम0 तथा थ्राल, जे0 एच0(1989) फार्मास्यूटिकल्स इन मेडिकल इमैजिंग, मैकमिलन पब्लिशिंग क0, इनकॉर्पोरेशन, न्यूयार्क।
3. जेकिन्स, बी0 जी0 तथा लॉफर, आर0 बी0(1988) इनआर्ग0 केम0, खण्ड–27, पृ0 4730। वाटसन, डी0 (1994) ज0 एलाएज कंपा0, खण्ड–14 पृ0 207।
4. मिश्रा, जी0 के0; कृष्णा वी0 तथा दुबे के0 पी0(1999) प्रोक0 नेट0 एकेड0 साइंस इण्डिया, सेक्शन–ए, खण्ड–69, पृ0 19।
5. सायसी, आई0 जी0(1968) टैलेन्टा, खण्ड–15, पृ0 1397।
6. कॉटन, एफ0 ए0 तथा विल्किन्सन, जी0(1988) एडवान्स इनऑर्गेनिक केमिस्ट्री, पंचम् संस्करण,, रेनहोल्ड, न्यूयार्क।
7. इरविंग, एच0 एम0 तथा विलियम्स, आर0 जे0 पी0(1948) नेचर, खण्ड–162, पृ0 746।
8. स्वारेन बैच, जी0 तथा विडरमैन, डब्लू0(1948) हेल्थ केम0 एक्टा, खण्ड–31, पृ0 331।
9. बूलियन, ई0 एम0; हरकोट, डी0 जी0 तथा हेल्पर, आई0 जी0(1970), ज0 फिजि0 केम, खण्ड–70, पृ0 3908।