

संक्रमण धातुओं के कुछ धातु आयनों के साथ मिश्रित लिगेण्ड संकरों का बनना तथा उनके पूर्ण स्थायित्व स्थिरांकों का निश्चयन

विजय शंकर

रसायन शास्त्र विभाग, बी.एस.एन.वी. पी.जी. कॉलेज, लखनऊ-226 001, उ.प्र., भारत

प्राप्ति तिथि-01.08.2020, स्वीकृति तिथि-07.11.2020

सार- इस शोध पत्र में मिश्रित लिगेण्ड कॉम्प्लेक्सेज को बनाने के लिए लिगेण्ड एन.टी.ए. (A) और एडेनिन (B) के मिश्रित लिगेण्ड को कोबाल्ट, निकेल, कॉपर और जिंक धातु आयनों के साथ आयनिक सान्द्रता $I = 0.1$ सोडियम नाइट्रेट और तापमान 30° पर पी-एच अनुमापन द्वारा किया गया है, जिसके द्वारा मिश्रित लिगेण्ड कॉम्प्लेक्सेज जिसका प्रकार MAB का बनना तथा SCOGS कम्प्यूटर प्रोग्राम द्वारा उनके पूर्ण स्थायित्व स्थिरांकों ($\log \beta$) के निश्चयन का विश्लेषण किया गया है।

बीज शब्द- एन.टी.ए., एडेनिन, मिश्रित लिगेण्ड कॉम्प्लेक्सेज, स्थायित्व स्थिरांक

Formation and Stability of Mixed Ligand Complexes with Some Metal Ions of Transition Metals

Vijay Shankar

Department of Chemistry, B.S.N.V. P.G. College, Lucknow-226 001, U.P., India

Abstract- Mixed ligand complexes of the ligand Nitrilotriacetic acid/ NTA (A) and Adenine (B) with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions have been carried out potentiometrically at temperature 30° and at constant ionic strength $I = 0.1$ M NaNO_3 . The overall stability constants ($\log \beta$) have been evaluated and refined by SCOGS computer Programme. The mixed ligand complex species of the type MAB have been analyzed.

Key words- NTA, Adenine, Mixed ligand complexes, Stability constants

1. परिचय

विलयनो में दो या दो से अधिक लिगेण्डों से युक्त मिश्रित संकर प्रायः बनते रहते हैं, परन्तु सरल संकरों की अपेक्षा इनका बहुत कम अध्ययन किया गया है। उपयुक्त मिश्रित संकरों के स्थायित्व स्थिरांकों के ज्ञान का बहुत महत्व है। विशेष रूप से जैव तथा वैश्लेषिक रसायन की कठिन गुत्थियों को सुलझाने के लिए इसका ज्ञान परमावश्यक है। एक जैव निकाय में अनेक लिगेण्ड तथा धातु आयन उपस्थित रहते हैं, अतः उनमें मिश्रित संकरों की बनने की पूरी-पूरी सम्भावना रहती है, अतः इन जटिल निकायों की समस्याओं का ठीक-ठीक अनुमान लगाने के लिए इन मिश्रित संकरों के आपेक्षिक स्थायित्व तथा तदनुरूप गुणों में परिवर्तन का ज्ञान अत्यावश्यक है।¹

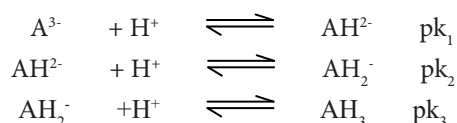
अमीनो पॉली कार्बोक्सिलिक अम्लों की स्थिर एवं जल में घुलनशील कॉम्प्लेक्स बनाने की क्षमता के कारण ये जैव रासायनिक रूप से अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं तथा इनकी उपयोगिता की आवश्यकता इस दिशा में शोध को महत्वपूर्ण बनाती है।² इसी क्रम में नाइट्रिलो ट्राई एसिटिक एसिड व कुछ अन्य लिगेण्डों की विषैली धातुओं को जैविक प्रजातियों से निष्कासित करने में केन्द्रीय भूमिका रही है, तथा इसी प्रकार के अन्य पदार्थों के विकास में शोध अध्ययन महत्वपूर्ण हो जाता है। इस प्रकार एन.टी.ए. तथा एडेनिन जैसे मिश्रित लिगेण्डों का धातु आयनों के साथ बने कीलेट संकर यौगिकों का जैव निकायों की अनेक उपापचयी अभिक्रियाओं में अति महत्वपूर्ण भूमिका होती है³⁻⁴ तथा इसका प्रभावी उपयोग विषैली धातुओं से प्रभावित जीवों, पादपों तथा मिट्टी से विषाक्तता समाप्त करने में किया जा सकता है।⁵ प्रस्तुत

शोध पत्र एन.टी.ए. और एडेनिन के Co(II), Ni(II) और Zn (II) धातु आयनों के साथ मिश्रित लिगेण्ड यौगिकों का जलीय विलयन में बनना तथा उनके पूर्ण स्थायित्व स्थिराकों के निश्चयन का विश्लेषण करता है।

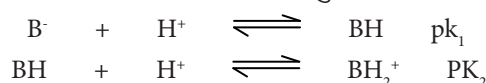
2. परिणाम एवं चर्चा

नाइट्रिलो ट्राई एसेटिक एसिड (NTA) और एडेनिन के प्रोटॉन लिगेण्ड स्थिरांक इरविंग रोसोटी अनुमापन तकनीकी द्वारा निर्धारित किये गये हैं। इसके द्वारा इरविंग रासोटी⁶ ने अनुमापन वक्रों के उसी सेट से प्रोटॉनीकरण स्थिरांक (प्रोटान लिगेण्ड स्थिरांक) तथा धातु संकर के स्थायित्व स्थिरांक दोनों का निश्चयन करने में सफल हुए हैं, जहाँ एन.टी.ए. तथा एडेनिन पूर्णरूप से वियोजित लिगेण्ड हैं तो यह धातु संकर बनाने के साथ समान प्रोटॉन से संयुक्त होकर प्रोटॉन लिगेण्ड संकर आदि भी बना सकता है, जो सारिणी-1 में दिये गये हैं। यहाँ जिन मूल्यांकन रिपोर्ट की सूचना दी गयी है वे मार्टेल स्मिथ⁷ के साहित्य मूल्यांकन रिपोर्ट से सहमत हैं।

नाइट्रिलो ट्राई एसेटिक एसिड (एन.टी.ए.) क्रमशः N-परमाणु और दो या तीन COO⁻ समूहों के उपस्थित होने से त्रिदंती या चतुर्दंती लिगेण्ड के रूप में व्यवहार करता है। इस प्रकार यह एक ट्राईप्रोटिक एसिड के रूप में पी-के मान 10.95, 3.95 और 2.08 तीन कार्बोक्सिलिक समूहों के क्रमिक अवक्षेपण के अनुरूप है, तीन पी-के मान का जोड़ लिगेण्ड की समग्र स्थिरता को इंगित करता है जो निम्न साम्य के अनुसार व्यक्त किया जाता है।



एडेनिन का धातुओं के कोऑर्डिनेशन में एक न्यूट्रल अणु BH या एक मो नोएनायन B⁻ के रूप में पाया जाता है। एसिड माध्यम में क्षार एडेनियम कैटायन (BH₂⁺) के रूप में कोऑर्डिनेट करता है। प्रोटॉन संतुलन नीचे दिया गया है।



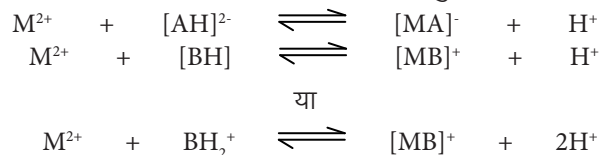
सारिणी-1

जलीय विलयन में मिश्रित जटिलों/काम्प्लेक्सों के पूर्ण स्थिरता स्थिरांक (log β) और अन्य सम्बन्धित स्थिरांक (I = 0.1 M NaNO₃, एवं तापक्रम -30°C)

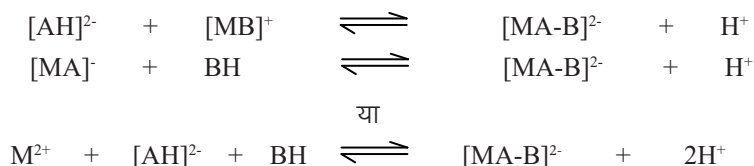
(अ) प्रोटान लिगेण्ड स्थिरांक (logβ _{pqrst})					
लिगेण्ड	H ₃ A	H ₂ A	HA	H ₂ B	HB
NTA	14.98	12.90	9.95	-	-
Adenine	-	-	-	10.88	7.02
(ब) हाइड्रोलेटिक स्थिरांक (logβ _{pqrst})					
जटिल एपेसीज	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	
M(OH) ⁺	-8.23	-8.10	-6.29	-7.89	
M(OH) ₂	-17.83	-16.87	-13.10	-14.92	
(स) धातु लिगेण्ड स्थिरांक (logβ _{pqrst}) द्विअंगी संकर					
जटिल जाति	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	
MA	9.68	10.43	11.96	10.10	
MB	3.24	4.32	4.96	3.64	
(द) धातु लिगेण्ड स्थिरांक (logβ _{pqrst}) त्रिअंगी संकर					
जटिल जाति	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	
MAB	11.84	13.52	15.52	12.56	

(Limit of error 0.02 in log scale)

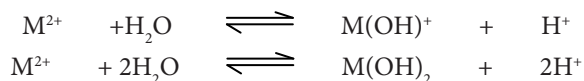
लिगेण्ड एन.टी.ए. एक टेट्राडेन्टेट लिगेण्ड हैं। एन.टी.ए. तथा एडेनिन धातु आयनों (Co(II), Ni(II), Cu(II) & Zn(II) के साथ जलीय विलयन में द्विअंगी संकर बनाता है। द्विअंगी संकर के बनने की प्रक्रिया निम्न साम्य के अनुसार व्यक्त की जा सकती है।



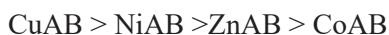
प्राप्त जटिलों में द्विअंगी संकर की स्थिरता अधिक होती है जिसका पी-एच रेंज न्यूनतम 2.5–3.0 होता हो न्यूनतम पी-एच का यह मान प्राप्त करने के लिए अभिक्रिया मिश्रण में अम्ल की समुचित मात्रा मिलाते हैं जब अभिक्रिया मिश्रण में क्षार मिलाते हुए जब इसके पी-एच मान में वृद्धि करते हैं तो द्विअंगी संकर दूसरे लिगेण्ड से संयुक्त होकर मिश्रित लिगेण्ड त्रिअंगी संकर बनता है। जिसकी साम्य अभिक्रिया निम्न है।



जलीय विलयन में हाइड्रॉक्सो जाति के बनने को निम्नलिखित संतुलन के अनुसार दर्शाया गया है—



मिश्रित लिगेण्ड काम्प्लेक्सेज/टर्नरी कम्प्लेक्सों की समग्र स्थायित्व स्थिरांक ($\log \beta$) निम्न क्रम का पालन करते हुए पायी गयी है।



यहाँ यह उल्लेखित किया जा सकता है कि ये वैल्यू इरविंग विलियम⁹ के आदेश का पालन करती है।

3. प्रयोगात्मक विश्लेषण

इस प्रयोग में प्रयुक्त सभी अभिकर्मक ए.आर. स्तर के थे जिनका विलयन कार्बन-डाई-आक्साइड मुक्त आसवित जल में बनाया गया। धातुओं का विलयन उनके नाइट्रेट लवणों द्वारा बनाए गये जो ई.डी.टी.ए. अनुमापन से प्रमाणित किए गये हैं। pH का मापन 30° तापमान पर सेन्चुरी Cp-901-S-pH Meter द्वारा किया गया। भिन्न-भिन्न धातुओं के लिए भिन्न-भिन्न अभिक्रिया मिश्रण बनाये गये जिसमें मिश्रण का आयतन 50 मिली लीटर, आयनिक सांद्रता 0.1 M NaNO₃, मुक्त अम्ल की सांद्रता 0.02 M HNO₃, धातु आयनों तथा लिगेण्डों की सांद्रता 0.001 M रखी गयी। मिश्रित लिगेण्ड काम्प्लेक्सेज M:A:B (जहाँ M = Co(II) Ni(II), Cu(II) और Zn(II), A = NTA B = Adenine) का अनुपात 1:1:1 रखा गया।

इस प्रकार प्राप्त अभिक्रिया मिश्रणों को एक-एक कर अलग-अलग 0.1 M NaOH विलयन⁹ से अनुमापित किया गया। वर्तमान प्रयोगात्मक अवस्था में प्रयुक्त जल का आयनिक प्रोडक्ट (K_w) तथा हाइड्रोजन आयन का ऐक्टिविटी कोफिसिएंट स्थापित लेख से लिया गया है।¹⁰

4. निष्कर्ष

धातुओं की विषाक्तता से शरीर की उपापचयी क्रियाओं पर विपरीत प्रभाव पड़ता है। वैज्ञानिक मतों के अनुसार धातु आयनों की विषाक्तता दूर करने में मिश्रित लिगेण्ड संकर अत्यन्त प्रभावकारी सिद्ध होते हैं। इसके अनुकरण से जीवन तथा जैव प्रजातियों को पचाया जा सकता है।

संदर्भ

1. निगम, एन0 वी0; सिन्हा, पी0 सी0; गुप्ता, एम0 एवं श्रीवास्तव, एम0 एन0 (1985) फॉर्मेशन ऑफ मिक्सड लिगेण्ड अमीनो एसिड चीलेट्स पोटेन्शियोमेट्रिकली क्लेयरएस्पार्टिक एसिड, ग्लूटामिक एसिड, एन0टी0ए0 आर इडीटीए एज प्राइमरी लिगेण्ड, न्यूक्लिक एसिड वेस एज सेकेन्ड्री लिगेण्ड, इन्डियन जे. केम., खण्ड 24—ए, मृ0प्र0—893।
2. दास, एस0 एवं श्रीवास्तव, एम0 एन0 (1990) द स्टेबिलिटी कॉन्स्टेंट ऑफ मिक्सड लिगेण्ड कॉम्प्लेक्सेज ऑफ Cu(ii), Ni(ii), Co(ii) एण्ड Zn(ii) विद एटीए एण्ड आइएमडीए एज प्राइमरी लिगेण्ड एण्ड 2—अमीनो फिनाल एज सैकेन्ड्री लिगेण्ड, इन्डियन जे0 केम0, खण्ड—29—ए, मु0पृ0—707।

3. सीगेल, ए० एवं सीगेल, एच० (1971–2001) मेटल आयन्स इन बायोलॉजिकल सिस्टम, मारसेल एण्ड डेकर, न्यूयार्क, खण्ड–1–38।
4. सीगेल, एच० (1973) मेटल आयन्स इन बायोजाजिकल सिस्टम, मिक्सड लिगैण्ड काम्प्लेक्सेज, मारसेल डेकर, न्यूयार्क, खण्ड–2।
5. जेकिन्स, बी० जी० एवं लाफर, आर० बी० (1988) प्रोटॉन लिगैंड फॉर्मेशन कॉन्स्टेंट ऑफ द लिगैंड एण्ड मेटल लिगैंड फॉर्मेशन कॉन्स्टेंट ऑफ बाइनरी सिस्टम नेवर डिटरमाइन्ड पोटेन्शियोमेट्रिकली, इन्आर्ग. केम., खण्ड–2, मु०पृ०–4730।
6. ईरविग, एच० एम० एवं रोसोटी, एस० एस० (1954) जे० केम० सॉक, खण्ड–3397, पृ० 2904।
7. मारटेल, ए० ई० एवं स्मिथ, आर० एम० (1974–1989) क्रिटिकल स्टेबिलिटी कॉन्स्टेंट प्लेनम प्रेस, न्यूयार्क, खण्ड–1–6
8. ईरविग, एच० एम० एवं विलियम, आर० जे० पी० (1948) ऑर्डर ऑफ स्टेबिलिटी कॉम्प्लेक्सेज, नेचर, खण्ड–162, पृ०–746।
9. स्वारेनवैच, जी० एवं बिडरमैन, डब्लू (1948), हेल्व. केम० एक्टा, खण्ड–31, मु०पृ० 331।
10. वूलियम, ई० एम०; हरकोट, डी० जी० एवं हेल्पर, आई० जी० (1970) जे. फिजी. केम., खण्ड–70, मु०पृ० 3908।