खण्ड–8, अंक–1, वर्ष–2020 शोध पत्र
D.O.I.: 10.22445/avsp. v8i1.3

संक्रमण धातुओं के कुछ धातु आयनों के साथ मिश्रित लिगैण्ड 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 लिगैण्ड कॉम्प्लेक्सेज को बनाने के लिए लिगैन्ड एन.टी.ए. (A) और एडेनिन (B) के मिश्रित लिगैन्ड 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 लिगैन्ड काम्प्लेक्सेज जिसका प्रकार MAB का बनना तथा SCOGS कम्प्यूटर प्रोग्राम द्वारा उनके पूर्ण स्थायित्व स्थिराकों (log β) के निश्चयन का विश्लेषण किया गया है।

बीज शब्द– एन.टी.ए., एडेनिन, मिश्रित लिगैन्ड काम्प्लेक्सेज, 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 β) 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 लिगैन्डों 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 स्थिराकों 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 लिगैण्ड 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 संकरो के आपेक्षिक स्थायित्व तथा तदनुरूप गुणों में परिवर्तन का ज्ञान अत्यावश्यक है।[1]

अमीनो पॉली कार्बेक्सिलिक अम्लों की स्थिर एवं जल में घुलनशील काम्प्लेक्स 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 एसेटिक एसिड व कुछ अन्य लिगैन्डों 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 लिगैण्डों का धातु आयनों के साथ बने कीलेट संकर यौगिकों का जैव निकायों की अनेक उपापचयी अभिक्रियाओ में अति महत्वपूर्ण भूमिका होती है[3-4] तथा इसका प्रभावी उपयोग विषैली धातुओं से प्रभावित जीवों, पादपों तथा मिट्टी से विषाक्तता समाप्त करने में किया जा सकता है।[5] प्रस्तुत

Corresponding Author: rao.vijay55@gmail.com

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

2. परिणाम एवं चर्चा

नाइट्रिलो ट्राई एसेटिक ऐसिड (NTA) और एडेनिन के प्रोटॉन लिगैण्ड स्थिरांक इरविंग रोसोटी अनुमापन तकनीकी द्वारा निर्धारित किये गये हैं। इसके द्वारा इरविंग रासोटी[6] ने अनुमापन वक्रों के उसी सेट से प्रोटॉनीकरण स्थिरांक (प्रोटान लिगैण्ड स्थिरांक) तथा धातु संकर के स्थायित्व स्थिरांक दोनों का निश्यचन करने में सफल हुए हैं, जहाँ एन.टी.ए. तथा ऐडनिन पूर्णरूप से वियोजित लिगैंड हैं तो यह धातु संकर बनाने के साथ समान प्रोटॉन से संयुक्त होकर प्रोटॉन लिगैण्ड संकर आदि भी बना सकता है, जो **सारिणी–1** में दिये गये है। यहाँ जिन मूल्याकंन रिपोर्ट की सूचना दी गयी है वे मार्टेल स्मिथ[7] के साहित्य मूल्याकंन रिपोर्ट से सहमत है।

नाइट्रिलो ट्राई एसेटिक एसिड (एन.टी.ए.) क्रमशः N-परमाणु और दो या तीन COO^- समूहों के उपस्थित होने से त्रिदंती या चतुदंती लिगैण्ड 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 कार्बेक्सिलिक समूहों के क्रमिक अवक्षेपण के अनुरूप है, तीन पी–के मान का जोड़ लिगैण्ड की समग्र स्थिरता को इंगित करता है जो निम्न साम्य के अनुसार व्यक्त किया जाता है।

$$A^{3-} + H^+ \rightleftharpoons AH^{2-} \quad pk_1$$
$$AH^{2-} + H^+ \rightleftharpoons AH_2^- \quad pk_2$$
$$AH_2^- + H^+ \rightleftharpoons AH_3 \quad pk_3$$

एडेनिन का धातुओं के कोआर्डिनेशन में एक न्यूट्रल अणु BH या एक मो नोएनायन B^- के रूप में पाया जाता है। एसिड माध्यम में क्षार एडेनियम कैटायन (BH_2^+) के रूप में कोआर्डिनेट करता है। प्रोटॉन संतुलन नीचे दिया गया है।

$$B^- + H^+ \rightleftharpoons BH \quad pk_1$$
$$BH + H^+ \rightleftharpoons BH_2^+ \quad PK_2$$

सारिणी–1

जलीय विलयन में मिश्रित जटिलों/काम्प्लेक्सों के पूर्ण स्थिरता स्थिरांक (log β) और अन्य सम्बन्धित स्थिरांक (I = 0.1 M $NaNO_3$ एवं तापक्रम –30°C)

		(अ) प्रोटान लिगैन्ड स्थिरांक ($log\beta_{pqrst}$)			
लिगैन्ड	H_3A	H_2A	HA	H_2B	HB
NTA	14.98	12.90	9.95	-	-
Adenine	-	-	-	10.88	7.02
		(ब) हाइड्रोलिटिक स्थिरांक ($log\beta_{pqrst}$)			
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 लिगैन्ड स्थिरांक ($log\beta_{pqrst}$) 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 लिगैन्ड स्थिरांक ($log\beta_{pqrst}$) 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)

लिगैन्ड एन.टी.ए. एक टेट्राडेन्टेट लिगैन्ड 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।

$$M^{2+} + [AH]^{2-} \rightleftharpoons [MA]^{-} + H^{+}$$
$$M^{2+} + [BH] \rightleftharpoons [MB]^{+} + H^{+}$$

या

$$M^{2+} + BH_2^{+} \rightleftharpoons [MB]^{+} + 2H^{+}$$

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 लिगैण्ड से संयुक्त होकर मिश्रित लिगैण्ड त्रिअंगी संकर बनता है। जिसकी साम्य अभिक्रिया निम्न है।

$$[AH]^{2-} + [MB]^{+} \rightleftharpoons [MA\text{-}B]^{2-} + H^{+}$$
$$[MA]^{-} + BH \rightleftharpoons [MA\text{-}B]^{2-} + H^{+}$$

या

$$M^{2+} + [AH]^{2-} + BH \rightleftharpoons [MA\text{-}B]^{2-} + 2H^{+}$$

जलीय विलयन में हाइड्राक्सो जाति के बनने को निम्नलिखित संतुलन के अनुसार दर्शाया गया है–

$$M^{2+} + H_2O \rightleftharpoons M(OH)^{+} + H^{+}$$
$$M^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + 2H^{+}$$

मिश्रित लिगैन्ड काम्प्लेक्सेज/टर्नरी कम्प्लेक्सों की समग्र स्थायित्व स्थिरांक (logβ) निम्न क्रम का पालन करते हुए पायी गयी है।

$$CuAB > NiAB > ZnAB > CoAB$$

यहाँ यह उल्लेखित किया जा सकता है कि ये वैल्यू इरविंग विलियम[8] 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 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 साद्रता 0.1 M $NaNO_3$ मुक्त अम्ल की सान्द्रता 0.02 M HNO_3 धातु आयनों तथा लिगैडों की सान्द्रता 0.001 M रखी गयी। मिश्रिम लिगैण्ड 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 विलयन[9] से अनुमापित किया गया। वर्तमान प्रयोगत्मक अवस्था में प्रयुक्त जल का आयनिक प्रोडक्ट (Kw) 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 लिगैंड 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 मिक्स्ड लिगैंड अमीनो एसिड चीलेट्स पोटेन्शियोमेट्रिकली व्हेयरएस्पार्टिक एसिड, ग्लूटामिक एसिड, एन0टी0ए0 आर इडीटीए एज प्राइमरी लिगैंड, न्यूक्लिक एसिड वेस एज सेकेन्ड्री लिगैंड, इन्डियन जे. केम., खण्ड 24–ए, मृ0प्र0–893।
2. दास, एस0 एवं श्रीवास्तव, एम0 एन0 (1990) द स्टेबिलिटी कॉन्स्टेंट ऑफ मिक्स्ड लिगैंड कॉम्प्लेक्सेज ऑफ Cu(ii), Ni(ii), Co(ii) एण्ड Zn(ii) विद एटीए एण्ड आइएमडीए एज प्राइमरी लिगैंड एण्ड 2–अमीनो फिनॉल एज सैकेन्ड्री लिगैंड, इन्डियन जे0 केम0, खण्ड–29–ए, मु0पृ0–707।

3. सीगेल, ए0 एवं सीगेल, एच0 (1971–2001) मेटल आयन्स इन बायोलॉजिकल सिस्टम, मारसेल एण्ड डेकर, न्यूयार्क, खण्ड–1–38।
4. सीगेल, एच0 (1973) मेटल आयन्स इन बायोजाजिकल सिस्टम, मिक्सड लिगैण्ड काम्प्लेक्सेज, मारसेल डेकर, न्यूयार्क, खण्ड–2।
5. जेकिन्स, बी0 जी0 एवं लाफर, आर0 बी0 (1988) प्रोटॉन लिगैंड फॉर्मेशन कॉन्स्टेंट ऑफ द लिगैंड एण्ड मेटल लिगैंड फॉर्मेशन कॉन्स्टेंट ऑफ बाइनरी सिस्टम नेवर डिटरमाइन्ड पोटेन्शियोमेट्रिकली, इन्आर्ग. केम., खण्ड–2, मु0पृ0–4730।
6. ईरविग, एच0 एम0 एवं रोसोटी, एस0 एस0 (1954) जे0 केम0 सॉक, खण्ड–3397, पृ0 2904।
7. मारटेल, ए0 ई0 एवं स्मिथ, आर0 एम0 (1974–1989) क्रिटिकल स्टेबिलिटी कॉन्सटेंट प्लेनम प्रेस, न्यूयार्क, खण्ड–1–6
8. ईरविग, एच0 एम0 एवं विलियम, आर0 जे0 पी0 (1948) ऑर्डर ऑफ स्टेबिलिटी कॉम्प्लेक्सेज, नेचर, खण्ड–162, पृ0–746।
9. स्वारेनवैच, जी0 एवं बिडरमैन, डब्लू (1948), हेल्व. केम0 एक्टा, खण्ड–31, मु0पृ0 331।
10. वूलियम, ई0 एम0; हरकोट, डी0 जी0 एवं हेल्पर, आई0 जी0 (1970) जे. फिजी. केम., खण्ड–70, मु0पृ0 3908।