

تعیین ثابتهای اسیدی و پایداری کمپلکسهای پارا-نیتروفنیل دی فسفات با فلزات دو ظرفیتی

سیدعلی اکبر سجادی^۱

چکیده:

در تحقیق حاضر ثابت پایداری کمپلکسهای ۱:۱ ایجاد شده بین Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} یا Cd^{2+} , Co^{2+} با پارا-نیتروفنیل دی فسفات (NPhDP^{3-}) بوسیله تیتراسیون pH پتانسیومتری در محلول آبی ($I = 0.1\text{M}$)، NaNO_3 ، 25°C) تعیین شد و سپس این ثابتها با ثابتهای دیگر مشتقات دی فسفات (R-DP^{3-}) مقایسه گردید. ثابتهای اسیدی NPhDP^{3-} ، یعنی $\text{H}(\text{NPhDP})^{2-}$ و $\text{H}_2(\text{NPhDP})^-$ بوسیله تیتراسیون pH پتانسیومتری اندازه گیری شد. نمودار نتایج $\log K_{M(\text{R-DP})}^M$ و $pK_{H(\text{R-DP})}^H$ برای این ترکیبات رسم شد و خط همبستگی correlation line از این نقاط محاسبه گردید. پیش بینی تائید گردید که کمپلکسهای $\text{M}(\text{NPhDP})^-$ روی خط قرار گرفته یعنی فلزات دو ظرفیتی فقط به گروه دی فسفات متصل شده اند. معادله خطی بدست آمده امکان محاسبه ثابتهای پایداری برای هر دی فسفات منواسترتک پروتونه با داشتن ثابت اسیدی، را می دهد

کلمات کلیدی:

نیتروفنیل دی فسفات، دی فسفات منو استرها، ثابتهای پایداری، ثابتهای اسیدی

Determination of The Acidity and Stability Constants of p-Nitrophenyl diphosphate Complexes with Divalent Metal Ions

S.A.A. Sajadi

ABSTRACT

The stability constants of 1:1 complexes formed between Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , or Cd^{2+} and the nitrophenyl-diphosphate NPhDP^{3-} were determined by potentiometric pH titration in aqueous solution ($I = 0.1\text{M}$, NaNO_3 ; 25°C). For comparison, the same values were measured for the corresponding complexes with the simple diphosphates monoesters (R-DP^{3-}). The acidity constants for NPhDP^{3-} were measured also via potentiometric pH titration and various comparisons with related constants are made. By construction of $\log K_{M(\text{R-DP})}^M$ versus $pK_{H(\text{R-DP})}^H$ plots for the complexes by a careful evaluation of the various data pairs from the straight-line correlation, the expectation is confirmed that in the $\text{M}(\text{NPhDP})^-$ complexes the metal ion is only diphosphate-coordinated. The

straight line equations, which result from the mentioned correlations, in addition with the pK_a value of a given monoprotonated diphosphate monoester allow now to predict the stability constants of $\text{M}(\text{R-DP})^-$ -complexes.

KEYWORDS:

p-Nitrophenyl diphosphate, Diphosphate monoesters, Stability constants, Acidity constants.

^۱ استادیار دانشگاه صنعتی شریف، مرکز تحقیقات آب و انرژی، تهران، صندوق پستی ۸۶۳۹-۱۱۱۵۵ Email: sajadi@sharif.ac.ir

۶) نمکهای نیترات، Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ Merck AC جهت آنالیز از شرکت Darmstadt, آلمان بوده‌اند.

همه محلولها با آب دیونیزه شده France, Millipore, Ultrapure و بدون CO_2 ساخته شده‌اند.

غلظت محلولهای NaOH مصرفی آزمایشها با پتاسیم هیدروژن فتالات بطور دقیق اندازه‌گیری شد.

آزمایشهای تیتراسیونهای pH پتاسیومتری با دستگاه Potentiograph E53, Metrohm E655, dosimat و الکتروود 4,7,9 pH (NB) و 6.0203.100 و 6.0202.100 همراه با محلولهای بافر pH 4,7,9 مطابق NBS بوده‌اند. اعداد pH پتانسیومتری خوانده شده از دستگاه مستقیماً جهت محاسبات مورد استفاده قرار گرفته‌اند این ثابتها همان ثابتهای عملی یا Bronsted هستند [۱۴].

۲-۲- تعیین ثابتهای اسیدی

ثابتهای اسیدی $K_{H_2(NPhDP)}^H$ و $K_{H(NPhDP)}^H$ ، HNO_3 ۰/۵۴ mM محلول آبی ۵۰ ml با تیتراسیون $H_2(NPhDP)$ ($I=0.1M$, $NaNO_3$, $25^\circ C$) در حضور و غیاب لیگند (۰/۲ mM) تحت گاز N_2 با $NaOH$ ۰/۰۲ M تیتراژ گردید. محاسبات با کامپیوتر IBM با برنامه محاسبه براساس روش Newton-Gauss انجام گردید. برای $H(NPhDP)^{2-}$ محدوده pH ۱/۱-۳/۲، معادل ۹۵٪ خنثی سازی معادله $H(NPhDP)^{2-}/NPhDP^{3-}$ بوده است. بدلیل پایین بودن میزان فسفات معدنی، این میزان در محاسبات وارد نشده است. نتایج نهایی براساس اعداد بدست آمده از تیتراسیون حداقل ۲۰ جفت منحنی pH مستقل بوده است.

۲-۳- تعیین ثابت پایداری

ثابتهای پایداری $K_{M(NPhDP)}^M$ و $K_{M(H;NPhDP)}^M$ می باشند بطوری که Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Si^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} بوده است. شرایط همانند قبل بوده است یعنی ۵۰ ml محلول آبی ۰/۵۴ mM HNO_3 در حضور و غیاب لیگند (۰/۳ mM) و تحت N_2 با $NaOH$ ۰/۰۲ M ۱ ml اما $NaNO_3$ تا حدی توسط $M(NO_3)_2$ جایگزین شده است. ($I=0.1M$ و $NaNO_3$ و $25^\circ C$) نسبت M^{2+}/L به صورتی ۱:۱ و ۱:۲ برای تمام سیستمها بوده است. در مورد Ba^{2+} و Sr^{2+} ثابتهای پایداری کوچک می‌باشند و نسبتهای M^{2+}/L ۱:۱ و ۵:۱ و ۱۰:۱ و ۱۵:۱ نیز بوده است که نتایج یکسانی را مانند ۱:۱ بدست داده‌اند، یعنی نسبت M^{2+}/L نقش مهمی را در تشکیل کمپلکس ایفا نمی‌کند.

برای فهم بهتر واکنشهای نوکلئوتیدها، مدل‌های زیادی ساخته و مطالعه شده اند که دارای ساختار مشابهی هستند. نوکلئوتیدها در بسیاری از واکنشهای بیولوژیکی شرکت می‌نمایند [۱]-[۲] که عمده این واکنشها با همکاری فلزات یونی صورت می‌گیرد [۳]. بدین جهت ثابتهای اسیدی و پایداری زیادی و همچنین ثابتهای ترمودینامیکی برای این نوع کمپلکسها اندازه‌گیری و محاسبه شده‌اند [۴] و این اطلاعات در مطالعه ساختار حالات جامد کمک زیادی می‌کنند [۵]-[۶]. ثابتهای پایداری این کمپلکسها براین اساس قابل فهم می‌باشد. اگر فلزات علاوه بر پیوند با گروه فسفات بتوانند با گروه نوکلئوباز نیز پیوند حاصل نمایند، یک ماکروکیلیت ایجاد می‌گردد. یعنی یون فلزی از یک طرف با گروه فسفات و از طرف دیگر با یک نیتروژن (عموماً $N7$) از حلقه باز، پیوند حاصل می‌نماید. برای دسته نوکلئوزید-۵' نوفسفات ها خط همبستگی بدست آمده و معادلات خطی جهت مقایسه وجود دارند.

برای تعدادی از ترکیبات دی فسفات نیز این خط تهیه شده و معادله خطی آن برای فلزات مختلف بدست آمده است [۷]-[۸]-[۹]-[۱۰]-[۱۱]-[۱۲]، در بسیاری موارد یک گروه فسفات که به ناحیه انتهایی β به یک نوکلئوزید متصل است مانند مشتقات ساده دی فسفات عمل می‌نماید. گفتنی است که در صورتی که نوکلئوباز با یون فلزی برهم کنش نشان ندهد، ثابتهای پایداری بدست آمده در محدوده دی فسفاتهای ساده قرار دارند. در این مطالعه سعی شده است که از مدل نیتروفنیل دی فسفات (شکل ۱) جهت مقایسه و فهم فعالیتهای شیمیایی و ساختاری استفاده گردد.

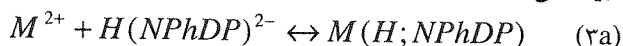
۲- آزمایشات

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

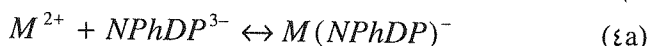
- ۱) نمک سدیم NPhDP مطابق [۱۳] تهیه شد. میزان فسفات معدنی موجود این ترکیب اندازه‌گیری و معادل ۳٪ بدست آمد.
- ۲) نمک دی سدیم N,N,N',N' -tetra 1,2-diaminoethane, Na_2H_2EDTA acetic (Merck, pro analysi).
- ۳) پتاسیم هیدروژن فتالات (Merck, pro analysi).
- ۴) HNO_3 (Merck, pro analysi).
- ۵) NaOH (تیرازول) (Merck, pro analysi).

۳-۲- ثابتهای پایداری M^{2+} در کمپلکسهای $NPhDP^{3-}$

اعداد تجربی تیتراسیونهای pH پتانسیومتری دو سیستم $M^{2+}/NPhDP^{3-}$ بطوری که M^{2+} : Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , B^{2+} , Si^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} می باشد. بوسیله واکنشهای ۲، ۳ تعریف می شود.

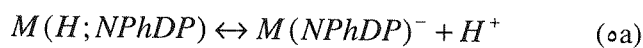


$$K_{M(H;NPhDP)}^M = [M(H;NPhDP)] / ([M^{2+}][H(NPhDP)^{2-}]) \quad (۳b)$$



$$K_{M(NPhDP)}^M = [M(NPhDP)^{-}] / ([M^{2+}][NPhDP^{3-}]) \quad (۴b)$$

ثابت اسیدی نهایی مطابق واکنشهای (۵a) (۵b) تعریف می شود.



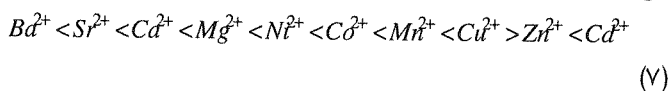
$$K_{M(H;NPhDP)}^H = [M(NPhDP)^{-}][H^+] / [M(H;NPhDP)] \quad (۵b)$$

$$\rho K_{M(H;NPhDP)}^H = \rho K_{H(NPhDP)}^H + \log K_{M(H;NPhDP)}^M$$

$$- \log K_{M(NPhDP)}^M \quad (۶)$$

نتایج واکنشهای ۴، ۵ و ۶ برای کمپلکسهای $NPhDP$, M^{2+} در جدول ۲ آورده شده است.

ثابتهای پایداری آورده شده در جدول ۲، روند عمومی را نشان می دهد. پایداری کمپلکسها با یونهای قلیایی خاکی با افزایش شعاع یونی کاهش می یابد. برای یونهای فلزی دوظرفیتی 3d پایداری کمپلکسهای یون فلزی - فسفات اغلب سری Irving-williams را دنبال نمی کنند. روند ثابتهای پایداری همه لیگندهای دی فسفات در جدول ۲ نشان داده شده است. که بصورت رابطه (7) خلاصه می گردد.



حال سوال مطرح شده این است که: رابطه بین ثابت پایداری و ثابت اسیدی گروه دی فسفات چگونه است؟ بعبارتی آیا رابطه خطی میان $\log K_{M(R-DP)}^M$ و $\rho K_{H(R-DP)}^H$ موجود است؟ پاسخ مثبت بوده و مطابق شکل ۲، ثابت پایداری بدست آمده برای کمپلکسهای $M(NPhDP)^{-}$ بر روی خط قرار دارند [۱۴] - [۱۵]. در حقیقت یون فلزی فقط از طریق گروه فسفات متصل است و هیچگونه بر هم کنش

برای محاسبه ثابتهای پایداری از جفت منحنی های تیتراسیون یعنی منحنی بدون لیگند و با لیگند استفاده شده است و توسط یک برنامه کامپیوتری Curve-fitting با استفاده از ثابتهای H^+ و $H_2(NPhDP)^{-}$ ، $H(NPhDP)^{2-}$ ، $NPhDP^{3-}$ ، $M(H;NPhDP)$ و $M(NPhDP)^{-}$ محاسبات صورت گرفته است. اعداد به فاصله هر ۰/۱ واحد pH از پائین ترین pH تا بالاترین pH جمع آوری شده است و در جمع آوری این اعداد بسیار دقت شده است که به محض مشاهده هیدرولیز $M(aq)^+$ اعداد حذف گردند که در این رابطه واکنش مذکور در منحنی فلز بدون لیگند قابل تشخیص است. درجه تشکیل برای $M(H;NPhDP)$ عموماً کوچکتر یا برابر ۵٪ براساس میزان کل لیگند بوده است. محدوده خطای محاسبه شده برای $\log K_{M(H;NPhDP)}^M \pm 0.2$ واحد log بوده است.

۳- نتایج و بحث

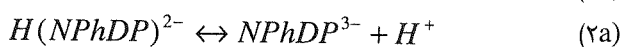
تمامی تیتراسیونهای pH پتانسیومتری که در ادامه نتایج جمع آوری شده اند ($NaNO_3$, $I=0.1$ M, $25^\circ C$) با غلظت $[L] = 0.3$ mM بوده است بطوری که پدیده Self-stacking "خودتجمعی" حذف می گردد در حقیقت، لیگندها بصورت منومر در محلول قرار دارند.

۳-۱- ثابتهای اسیدی لیگند پروتونه شده

لیگند $H_2(NPhDP)^{-}$ که حاوی دو پروتون بر روی گروه فسفات می باشد قادر است که مطابق واکنشهای زیر این پروتونها را از دست بدهد.



$$K_{H_2(NPhDP)}^H = \frac{[H(NPhDP)^{2-}][H^+]}{[H_2(NPhDP)^{-}]} \quad (۱b)$$



$$K_{H(NPhDP)}^H = \frac{[NPhDP^{3-}][H^+]}{[H(NPhDP)^{2-}]} \quad (۲b)$$

این دو پروتون همانطوری که گفته شد بر روی گروه فسفات قرار گرفته اند یکی بر روی گروه α و دیگری بر روی گروه β فسفات.

ثابتهای اسیدی اندازه گیری شده در جدول ۱ آورده شده است.

جانبی دیگری ندارد. زیرا هرگونه برهم کنش اضافی منجر به افزایش ثابت پایداری شده و بدنال آن می‌بایستی نقاط مربوط به کمپلکسهای $M(NPhDP)^-$ بالای خط قرار گیرند و البته این مطلب مشاهده نمی‌شود. از طرف دیگر، اندازه‌گیری ثابت پایداری کمپلکس‌های $NPhDP$ با فلزات مختلف برای نخستین بار انجام گرفته است، بنابراین فقدان اطلاعات از ثابت‌های پایداری این ترکیب (اگر چه می‌توان محدوده پایداری کمپلکس‌ها را بر اساس لیگندهای مشابه تخمین زد) باعث شد که از این فلزات که نسبت به دیگر عناصر واسطه دوره اول جدول، کمپلکس‌های پایدارتری را تشکیل می‌دهند استفاده کرد و بر این اساس تحقیقات شروع شدند. در غلظتهای بالا امکان دارد که صفحه دو یا چند مولکول کمپلکس به هم نزدیک شده و بچسبند (پدیده استکینگ)^۱ و بنابراین کمپلکس‌های موجود در محلول تنها مونومر نخواهند بود بلکه دی‌مر یا تری‌مر و غیره نیز خواهند بود. تحت این شرایط، ثابت‌های پایداری که اندازه‌گیری می‌شوند قابل اطمینان نخواهند بود و مربوط به یک کمپلکس مونومر یا یک کمپلکس دی‌مر بودن آن، نامعلوم است. ثابت اندازه‌گیری شده تحت این شرایط را می‌توان هم به ثابت کوئوردینه شدن لیگاند به فلز و هم به ثابت پایداری تبدیل کمپلکس‌های دی‌مر یا تری‌مر و ... به کمپلکس‌های مونومر نسبت داد. بنابراین لازم است که غلظتی از لیگند و در نتیجه از کمپلکس یافت شود که احتمال انجام اتفاقات مذکور شده را منتفی سازد. تحقیقات انجام یافته توسط زیگل بر روی پدیده خود تجمعی^۲ نوکلئوزیدهای گوناگون و کمپلکس‌های فلزات مختلف آنها نشان دادند که اگر غلظت کمپلکس‌ها بطور کلی کمتر از حدود 0.5 mM انتخاب شود، پدیده خود تجمعی روی نخواهد داد (البته این غلظت برای کمپلکس‌های گوناگون کمتر یا بیشتر از این حد نیز خواهد بود) [۱۶]. گر چه نوکلئوزیدها با لیگند $NPhDP$ متفاوت می‌باشند اما تا حدودی ساختار مسطح مشابهی دارند، و با توجه به این شرایط غلظت 0.2 mM برای لیگند انتخاب شد. در این آزمایشها ابتدا غلظت 0.2 mM را برای لیگاند انتخاب کرده (یعنی نسبت ۱:۱ از فلز به لیگاند) و آزمایشها تحت این شرایط انجام داده شد. نتایج مربوط به این آزمایشها در جدول (۲) ثبت شده اند. در این شرایط انتظار می‌رفت که هر مولکول لیگاند به شکل دو دندانه‌ای به یک یون فلز متصل شود و برای اطمینان از این موضوع، آزمایشهایی با نسبت فلز به لیگاند در حدود ۱:۵ با غلظت فلز $1/5$ میلی مولار و غلظت لیگاند 0.2 میلی مولار انجام گردید. همچنین نسبت‌های

۱:۱۰ و ۱:۱۵ نیز آزمایش شد. اگر در این شرایط از غلظت، مقدار ثابت‌های پایداری اندازه‌گیری شده با مقادیر اندازه‌گیری شده با غلظت فلز و لیگاند 0.2 mM متفاوت می‌بود، دلیل بر اتصال متفاوتی از فلز به لیگاند بود برای نمونه، لیگند به صورت یک دندانه به یک فلز متصل می‌شد و یا اینکه یک لیگاند مانند پل بین دو یون فلز قرار می‌گرفت (احتمال این حالت بسیار کم است).

ثابت‌های پایداری اندازه‌گیری شده نشان می‌دهند که مقدار عددی ثابت‌های اندازه‌گیری شده تحت این شرایط با مقادیر بدست آمده تحت شرایط قبلی (غلظت فلز و لیگاند 0.2 mM) یکسان است و این حاکی از کوئوردینه شدن یکسان لیگاند به فلز تحت این دو شرایط متفاوت است. باز هم برای اطمینان بیشتر، اندازه‌گیری‌های ثابت پایداری تحت غلظت 2 mM از فلز به لیگاند به نسبت ۱:۱ صورت گرفت و نتایج آن نشان می‌دهد که مقدار عددی ثابت پایداری با شرایط قبلی متفاوت نیست و چون غلظت‌های فلز و لیگاند در این شرایط نیز ۱:۱ انتخاب شده است، نتیجه می‌شود که لیگاند به صورت دو دندانه به فلز و به هر یون فلز فقط یک لیگاند متصل شده است و پدیده خود تجمعی نیز در این شرایط وجود ندارد. ثابت‌های پایداری اندازه‌گیری شده برای کمپلکس‌ها در جدول (۲) نشان می‌دهند که پایداری کمپلکس‌ها به ترتیب ذکر شده در بالا افزایش یافته است. وجود این روند قابل انتظار بود. تحقیقات قبلی [۱۷] نشان دادند که عوامل مختلفی روی پایداری کمپلکس‌ها موثر هستند این عوامل عبارتند از: شعاع یون فلزی، پایداری و اربیتال هیبریدی شرکت کننده در پیوند، سختی و نرمی اتمهای کوئوردینه شونده لیگاند و یون فلز کمپلکس شونده و غیره. روند تغییرات بدست آمده در تحقیقات قبلی [۱۱] به همراه روند

تغییرات بدست آمده در این مقاله در شکل (۲) آورده شده است. زیگل و همکارانش [۱]، [۹]، [۱۴]، نشان دادند که در یونهای دو ظرفیتی سری اول عناصر واسطه اتمهای قبل از آهن (به سمت چپ جدول) خصلت اسید سخت را دارا می‌باشند و اتمهای بعد از آهن (به سمت راست جدول) خصلت اسید نرم را دارند. هر قدر در طول سری از آهن به سمت چپ بیشتر پیش رفت، اسید سخت‌تر می‌شود و هر قدر در طول سری از آهن به سمت راست بیشتر پیش رفت، اسید نرم‌تر می‌شود. با توجه به اینکه اسید نرم با باز نرم و اسید سخت با باز سخت پیوند پایدارتری را تشکیل می‌دهد، کمپلکس مس پایدارتر از نیکل و آن هم پایدارتر از کبالت خواهد بود. بنابراین قابل انتظار بود که پایداری کمپلکس‌ها به ترتیب ذکر شده در بالا افزایش یابد و میزان افزایش پایداری از نیکل به مس بیشتر از میزان افزایش پایداری از کبالت به نیکل باشد. با استفاده از روند تغییرات

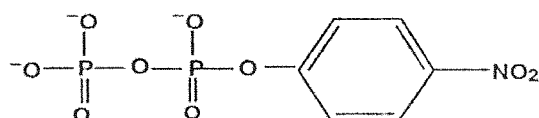
- K. Aoki; *J. Am. Chem. Soc.*, 171-246, 1989. [5]
- K. Aoki; *Met. Ions in Biol. Syst.* 32, 91-134, 1996. [6]
- Abstract JCBIC-7: S.A.A. Sajadi, M. Bastian, H. Sigel, *J. Inorg. Biochemistry*, 59 139, 1995. [7]
- S.A. A. Sajadi, Bin Song, F. Gregan, H. Sigel., *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 11(2), 121-130, 1997. [8]
- E. M. Bianchi, S. A. A. Sajadi, H. Sigel, *Chimia*, 52(9), 462, 1998. [9]
- S.A. A. Sajadi, B. Song, H. Sigel. *Inorg. Chim. Acta*, 283, 193-201, 1998. [10]
- S. A. A. Sajadi, B. Song, F. Gregan, H. Sigel, *Inorg. Chem.* 38(3), 439-448, 1999. [11]
- E. M. Bianchi, S. A. A. Sajadi, B. Song, H. Sigel, *FOURTH EUROPEAN BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE Abstract*, MM-42, 1998. [12]
- F. Gregan; *Boll. Chim. Farmacutico-Ann.*, 135, 229-231, 1996. [13]
- H. Sigel, O. Yamauchi; *Analyt. Chim. Acta* 255, 63-72, 1991. Emanuela M. Bianchi, S. Ali A. Sajadi, Bin Song, Helmut Sigel, *Chimia* 54, 7/8, 420 2000. [14]
- Emanuela M. Bianchi, S. Ali A. Sajadi, Bin Song, Helmut Sigel, *Chem. Eur. J.*, 9 (4), 881 2003. [15]
- H. Sigel, *Bio.T.E.Res.* 21, 49, 1989. [16]
- H. Irving, R.J.P. Williams; *J. Am. Chem. Soc.*, 3192, 1953. [17]
- ایروینگ- ویلیامز می‌توان به این مهم دست یافت. همچنین پایداری زیاد این ترکیب با مس باعث می‌شود که این کمپلکس در محیط بیولوژیکی پایدار بماند.
- ع- نتیجه گیری**
- همانطوری که دیده می‌شود، ترکیب NPhDP^{3-} همانند ترکیبات دی فسفات منواسترهای ساده عمل می‌نماید و دیگر قسمتهای آنها هیچ تاثیری بر روی ساخت کمپلکس با فلزات دو ظرفیتی عنوان شده ندارد. معادلات خطی روابط pK , $\log K$ ترکیب NPhDP و کمپلکس‌های آنها در تصویر ۲ نشان داده شده است. بنابراین می‌توان با داشتن ثابت اسیدی هر مشتقی از ترکیبات دی فسفات منواستر بصورت نسبتاً دقیق به ثابت پایداری کمپلکس با یون فلز مورد نظر دست یافت. با این شرط که قسمت R در R-DP هیچگونه اثری در تشکیل کمپلکس نداشته باشد و یا مثلاً هیچگونه ماکروکیلیتی تشکیل نشود.
- ۵- مراجع**
- H. Sigel; *Met. Ions in Biol. Syst.* 32, 1-814, 1996. [۱]
- S. Lippard, J. Berg, J. Lewis; *Principle of Bioinorganic Chemistry*, Mill Valley, (1994). [۲]
- A.S. mildvan; *Magnesium*. 6, (1987) 28-33. [۳]
- R.M. Smith, A.E. Martell; *Pure Appl. Chem.* 63, 1015-1080, 1991. [۴]

جدول (۱): منفی لگاریتم ثابتهای اسیدی قسمتهای مختلف ترکیبات دی فسفات اندازه گیری شده توسط تیتراسیونهای pH پتانسیومتری (M) $I=0.1$ و NaNO_3 و 25°C .

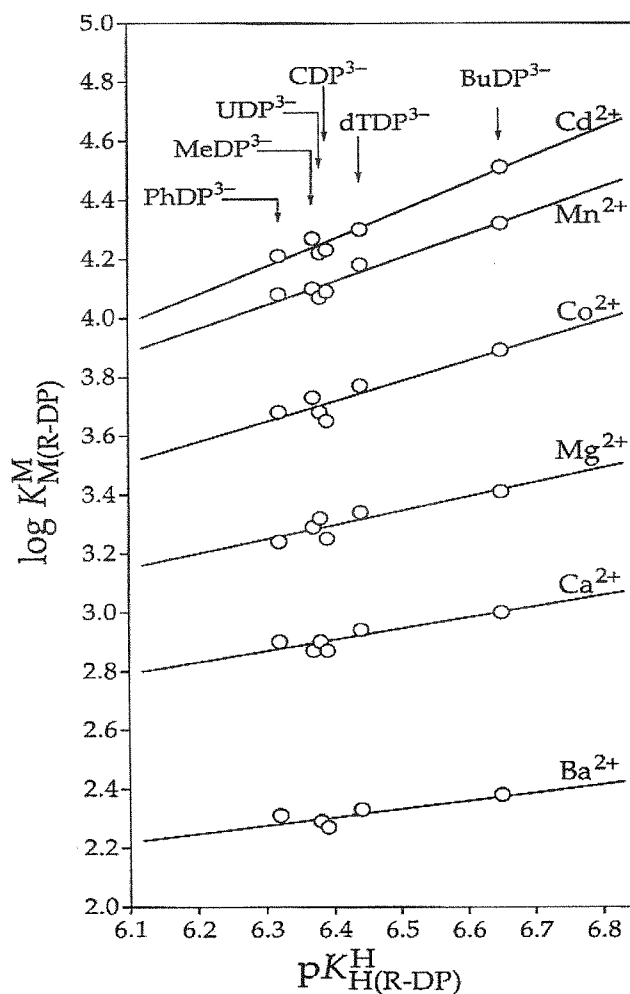
pK_a				اسید
(N3)H	$-\text{P}(\text{O})_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2(\text{OH})^-$	(N3)H ⁺	$-\text{P}_2(\text{O})_4(\text{OH})_2^-$	
	$6/25 \pm 0.1$		$1/24 \pm 0.8$	$\text{H}_2(\text{NPhDP})^-$
	$6/32 \pm 0.2$		$1/32 \pm 0.18$	$\text{H}_2(\text{PhDP})^-$
	$6/37 \pm 0.9$		$1/62 \pm 0.9$	$\text{H}_2(\text{MeDP})^-$
$9/47 \pm 0.2$	$6/28 \pm 0.2$		$1/26 \pm 0.20$	$\text{H}_2(\text{UDP})^-$
	$6/39 \pm 0.2$	$4/45 \pm 0.2$	$1/0 \pm 0.2$	$\text{H}_3(\text{CDP})^{\pm}$
$9/93 \pm 0.2$	$6/44 \pm 0.1$		$1/3$	$\text{H}_2(\text{dTDP})^-$
	$6/65 \pm 0.16$		$1/34 \pm 0.16$	$\text{H}_2(\text{BuDP})^-$

جدول (۲): لگاریتم ثابتهای پایداری کمپلکس های $M(NPhDP)^-$ معادله (۴) برای $NPhDP^{3-}$ اندازه گیری شده توسط تیتراسیونهای pH پتانسیومتری ($I = 0.1 M$ و $NaNO_3$ و $25^\circ C$).

$\log K_{M(NPhDP)}^M$			
M^{2+}	$NPhDP^{3-}$	M^{2+}	$NPhDP^{3-}$
Mg^{2+}	3.24 ± 0.05	Co^{2+}	3.71 ± 0.04
Ca^{2+}	2.92 ± 0.02	Ni^{2+}	3.52 ± 0.06
Sr^{2+}	2.39 ± 0.02	Cu^{2+}	5.09 ± 0.06
Ba^{2+}	2.29 ± 0.02	Zn^{2+}	4.08 ± 0.02
Mn^{2+}	4.11 ± 0.02	Cd^{2+}	4.24 ± 0.04



شکل (۱): ساختار شیمیایی پارا-نیتروفنیل دی فسفات



شکل (۲): رابطه خطی $\log K_{M(R-DP)}^M$ و $\rho K_{H(R-DP)}^H$ برای چند فلز دو ظرفیتی برای کمپلکس های ۱:۱ تعدادی از ترکیبات دی فسفات و ترکیب $NPhDP^{3-}$. تمام اعداد نشان داده شده توسط تیتراسیونهای pH پتانسیومتری در محیط آبی بدست آمده است ($I = 0.1 M$ و $NaNO_3$ و $25^\circ C$).



