



شماره ۴۵
پاییزه ۱۳۸۱

دانشگاه آزاد اسلامی

سال دوازدهم

مجله علمی پژوهشی علوم پایه

عنوان مقالات

- مقایسه اثر قدرت یونی بر روی تشکیل کمپلکس دی اکسوانادیم (V) با فنیل آلانین و مولیدن (VI) با گلو تامیک اسید
کریم زارع
کاوش مجلسی
- تهیه گرهاردیت (NO₃ و Cu(OH)₂) با استفاده از امواج مایکروویو
لیلا ترکیان و همکاران
- بررسی ویژگی کاتالیتیکی غریبالهای مولکولی تیتانیم سیلیکات در فرایند اکسایش تیوفن
حمیدرضا آقابزرگ و همکاران
- مقایسه ترکیبات شیمیایی اسانس روغنی گونه پونه آبی *Mentha aquatica* L. در زمانهای متفاوت رشد (قبل از گلدهی - گلدهی)
فتح الله فلاحیان
مصطفی اسدی
معصومه مازندرانی
- شناسایی مواد متشکله موجود در اسانس گیاه *Artemisia annua* L. جمع آوری شده از مناطق شمالی ایران
حسین لاری یزدی و همکاران
- محاسبه نماهای لیاپانف
مجتبی (فرزین) آقامیر و همکار
- بهینه سازی فرایند پمپاژ نوری کریستال نئودیمیم - یاق به وسیله دودهای لیوری
حسین گل زنبی و همکاران
- مدل سازی تجهیزات پخش میکروارگانسیمها
سید احمد میرزایی و همکاران
- مدل سازی و شبیه سازی سینتیک سولفوناسیون نفتالین با الوم ۲۰٪ در دمای ۳۳ درجه کلون
حمید آل بویه و همکاران

مرکز انتشارات علمی
دانشگاه آزاد اسلامی

مقایسه اثر قدرت یونی بر روی تشکیل کمپلکس دی اکسوانادیم (V) با فنیل آلانین و مولیبدن (VI) با گلو تامیک اسید

کریم زارع*

گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، اوین - تهران، ایران

کاوش مجلسی

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

ثابت‌های پروتونه شدن فنیل آلانین و ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های دی اکسوانادیم (V) با فنیل آلانین به روش اسپکتروفوتومتری در دمای ۲۵°C و قدرت یونی ۰/۱ تا ۱/۵ مول بر لیتر از سدیم پرکلرات در گستره $pH = 1/5 - 10/5$ با نسبت‌های بالای لیگاند به فلز تعیین شدند.

تشکیل کمپلکس مولیبدن (VI) با گلو تامیک اسید در محلول آب در گستره $pH = 4 - 9$ با استفاده از روش‌های پلاریمتری و اسپکتروفوتومتری مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب کمپلکس توسط روش تغییرات پیوسته تعیین شد. نشان داده می‌شود که مولیبدن (VI) با گلو تامیک اسید در $pH = 5/8$ یک کمپلکس تک‌هسته‌ای ۱:۱ از نوع $MoO_3L \cdot 2H_2O$ تشکیل می‌دهد. ثابت‌های پروتونه شدن گلو تامیک اسید و ثابت‌های پایداری کمپلکس در دمای ۲۵°C و در گستره قدرت یونی ۰/۱ تا ۱/۰ مول بر لیتر از سدیم پرکلرات تعیین شدند.

در هر دو واکنش تشکیل کمپلکس وابستگی ثابت‌های پروتونه شدن و ثابت‌های پایداری به قدرت یونی توسط معادله‌ای از نوع دبای - هوکل شرح داده می‌شوند. نهایتاً این دو الگوی وابستگی به قدرت یونی برای دو کمپلکس مقایسه‌ای انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: ثابت پروتونه شدن، قدرت یونی، گلو تامیک اسید، فنیل آلانین، ثابت پایداری، دی اکسوانادیم (V)، مولیبدن (VI)

مقدمه

علی‌رغم انتشار مقالات متعدد در مورد ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های فلزات با اسیدهای آمینه، تاکنون کارهای اندکی در مورد وابستگی ثابت‌های پایداری دی‌اکسوآنادیم (V) با فنیل آلانین و مولیبدن (VI) با گلوتامیک اسید به قدرت یونی گزارش شده است (۱-۳).

قریب و همکاران کمپلکس‌های ایزولوسین با دی‌اکسوآنادیم (V) و آسپارتیک اسید با مولیبدن (VI) را در قدرت‌های یونی مختلف مورد مطالعه قرار داده‌اند (۴و۵). در تمام اندازه‌گیری‌های انجام شده در قدرت یونی ثابت، عدم یقین‌هایی در مقادیر پایداری گزارش شده وجود دارد (۶و۷).

در کار حاضر تشکیل کمپلکس دی‌اکسوآنادیم (V) با فنیل آلانین در گستره قدرت یونی ۰/۱ تا ۱/۵ مول بر لیتر از سدیم پرکلرات و تشکیل کمپلکس مولیبدن (VI) با گلوتامیک اسید در گستره قدرت یونی ۰/۱ تا ۱ مول بر لیتر از سدیم پرکلرات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

پارامترهای بیان‌کننده وابستگی به قدرت یونی با هدف به دست آوردن اطلاعات بیشتر در مورد تغییرات آنها بر حسب بارهای موجود در واکنش‌های تشکیل کمپلکس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. با استفاده از معادله‌ای از نوع دبای - هوکل که در این مقاله ارائه می‌شود در صورتی که ثابت پایداری در یک قدرت یونی در گستره قدرت یونی مورد مطالعه معلوم باشد می‌توان ثابت پایداری در قدرت یونی دیگر را به دست آورد. نهایتاً چگونگی تأثیر قدرت یونی بر روی مقادیر ثابت‌های پایداری کمپلکس حاصل از دو نوع لیگاند مورد بررسی قرار می‌گیرند.

قسمت تجربی

مواد شیمیایی

سدیم پرکلرات، پرکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، سدیم مولیبدات، L- گلوتامیک اسید، سدیم وانادات و L- فنیل آلانین با درجه خلوص بالا از شرکت E. Merck تهیه شدند و بدون خالص‌سازی مصرف شده‌اند. محلول پرکلریک اسید رقیق توسط KHCO_3 استاندارد تعیین غلظت شده است. محلول رقیق سدیم هیدروکسید از یک صافی شیشه‌ای مناسب عبور داده شده و در ظرف پلی‌اتیلنی نگهداری شده است. در تمام آزمایش‌ها از آب دیوار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $0.1 \pm 1/3$ میکروزیمنس استفاده شده است.

دستگاه‌ها

pH متر مورد استفاده از شرکت Horiba مدل D-14 بوده است. صحت pH متر $0.1 \pm$ می‌باشد. غلظت یون هیدروژن توسط الکتروود شیشه‌ای ترکیبی S8720 اندازه‌گیری می‌شود.

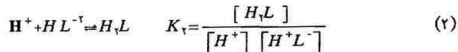
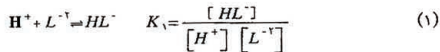
اندازه‌گیری‌های اسپکتروفتومترتری توسط اسپکتروفتومتر دوپرتوی UV-vis مدل 2101PC Shimadzu

که مجهز به یک کامپیوتر از نوع Acer Mate 486 SX/250 است انجام می‌شود. یک حمام آب از نوع mLW8UH با دقت $\pm 0.1^\circ\text{C}$ مورد استفاده قرار گرفته است. سل اسپکتروفوتومتر به قطر ۱۰ mm و از جنس کوارتز می‌باشد.

اندازه‌گیری‌های چرخش نوری با استفاده از پلاریومتر Atago مدل Polax-D مجهز به لامپ سدیم انجام شدند. یک سل به طول ۲۰۰ mm و حجم 20 cm^3 که اطراف آن جریان آب برقرار است مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

تعادلات پروتونه شدن گلو تامیک اسید و فنیل آلانین در الکترولیت‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ولی هیچگونه گزارشی در مورد وابستگی ثابت‌های پروتونه شدن این دو لیگاند به قدرت یونی وجود ندارد. برای گلو تامیک اسید تعادلات زیر مورد مطالعه قرار گرفتند:



L^{-2} نمایانگر آنیون آمینواسید کاملاً تفکیک شده است. ثابت‌های پروتونه شدن گروه آمین K_1 و دومین گروه کربوکسیلیک اسید موجود بر روی زنجیر آمینواسید با استفاده از روش پتانسیومتری و یک برنامه کامپیوتری مناسب محاسبه شدند. برای فنیل آلانین فقط یک ثابت پروتونه شدن محاسبه شده است.

تشکیل کمپلکس مولیدن (VI) با گلو تامیک اسید

الف) مطالعات چرخش نوری: اثر pH بر روی چرخش نوری گلو تامیک اسید و کمپلکس آن با مولیدن (VI) نمایانگر اختلاف بین چرخش نوری لیگاند و کمپلکس است که در گستره pH=۵-۶ به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد. یعنی گستره pH=۵-۶ بیشترین مقدار تشکیل کمپلکس را داریم.

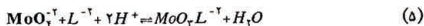
ب) مطالعات اسپکتروفوتومتری: با استفاده از روش تغییرات پیوسته جذب محلول‌های مولیدن (VI) و گلو تامیک اسید با غلظت کل 0.02 مول بر لیتر در ناحیه UV (۲۶۰ nm تا ۲۶۵ nm) در pH=۵/۸ اندازه‌گیری شدند. براساس معادله (۳) مقادیر جذب تصحیح شدند:

$$A_o = A_{obs} - \varepsilon_o [Mo] \quad (۳)$$

A_o به ترتیب جذب تصحیح شده کمپلکس، جذب مشاهده شده و ضریب جذب مولی مولیدن می‌باشند. در نقطه ماکزیمم منحنی جذب تصحیح شده برحسب کسر مولی مولیدن، رابطه زیر را داریم:

$$[C] = \frac{A_o}{\varepsilon_1} \quad (۴)$$

ضرایب جذب مولی کمپلکس، ε_1 ، از قسمت خطی نمودار مذکور محاسبه شدند. تشکیل کمپلکس ۱:۱ با گلو تامیک اسید سه دندانه دارای استوکیومتری ۱:۲ طبق واکنش زیر است:



$$K_s = \frac{[MoO_2L^{-1}]}{[MoO_4^{2-}] [L^{-1}] [H^+]^2} \quad (۶)$$

روابط زیر را برای غلظت کل مولیدن C_M و غلظت کل لیگاند، C_L در نقطه ماکزیمم منحنی می‌توان نوشت:

$$C_M = [Mo] + [C] \quad (۷)$$

$$C_L = [L] + [C] \quad (۸)$$

از جایگزینی روابط (۴)، (۷) و (۸) در رابطه (۶) مقدار K_s برای معادله (۵) به دست می‌آید. مقادیر $\log K_s$ در قدرت‌های یونی مختلف به همراه نتایج گزارش شده در جدول ۱ ارائه می‌شوند.

تشکیل کمپلکس دی اکسوانادیم (۷) با L-فنیل آلانین

با توجه به مطالعات گذشته در مورد کمپلکس‌های دی اکسوانادیم (۷) با اسیدهای آمینه از تلفیق روابط موازنه جرم و قانون بیر-لامبرت رابطه زیر برای محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس دی اکسوانادیم (۷) با L-فنیل آلانین در گستره ۴/۵ - ۲/۵ pH به دست می‌آید (۱):

$$\frac{A + \varepsilon_1 C_{vo1} - \varepsilon_1 C_{HL}}{C_{vo1}} = \varepsilon_1 + \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_1 - \varepsilon_1)(-A + \varepsilon_1 C_{HL} + \varepsilon_1 C_{vo1}) [H^+]^n}{C_{vo1}(A - \varepsilon_1 C_{vo1} - \varepsilon_1 C_{HL} + \varepsilon_1 C_{HL}) K_{vo1}^H}$$

با رسم نمایش تغییرات $\frac{A+\varepsilon_1 C_{VO_1}-\varepsilon_1 C_{HL}}{C_{VO_1}}$ برحسب $\frac{(-A+\varepsilon_1 C_{HL}+\varepsilon_1 C_{VO_1}) [H^+]}{C_{VO_1}}$ در حالت

$n=1$ خط مستقیمی ایجاد می‌گردد که نشان دهنده تشکیل فقط یک گونه کمپلکس با فرمول VO_2Y می‌باشد. به همین ترتیب برای گستره $pH=6/5-9/30$ معادله زیر را داریم (۱):

(۱۰)

$$\frac{-A+\varepsilon_1 C_{HL}-\varepsilon_1 C_{VO_1}}{C_{VO_1}} = -\varepsilon_2 + \frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1-\varepsilon_1)(A-\varepsilon_1 C_{HL}+\varepsilon_1 C_{VO_1}-\varepsilon_1 C_{VO_1}) [H^+]}{K_{VO_2L}^H (\varepsilon_2 C_{HL}-\varepsilon_1 C_{HL}-A-\varepsilon_2 C_{VO_1}+\varepsilon_2 C_{VO_1}) C_{VO_1}}$$

$$\frac{(A-\varepsilon_1 C_{HL}+\varepsilon_1 C_{VO_1}-\varepsilon_1 C_{VO_1}) [H^+]}{C_{VO_1}} \text{ برحسب } \frac{-A+\varepsilon_1 C_{HL}-\varepsilon_1 C_{VO_1}}{C_{VO_1}}$$

خط مستقیمی ایجاد می‌گردد که نمایانگر تشکیل فقط یک گونه کمپلکس با فرمول VO_2Y_2 می‌باشد. نهایتاً با استفاده از مقادیر ثابت‌های تشکیل، مقادیر ثابت‌های پایداری در قدرت‌های یونی مختلف محاسبه می‌شوند. نتایج حاصل برای $\log K_{VO_2Y_2}$ و $\log K_{VO_2Y}$ در جدول (۲) ارائه شده‌اند.

وابستگی ثابت‌های پایداری به قدرت یونی

وابستگی ثابت‌های پایداری به قدرت یونی توسط معادله‌ای از نوع دبای - هوکل ارائه می‌شوند (۸ و ۹):

$$\log K_s(I) = \log K_s(I_1) - Z \left(\frac{I^{1/5}}{1+3I^{1/5}} - \frac{I_1^{1/5}}{1+3I_1^{1/5}} \right) + C(I-I_1) + D(I^{1/5} - I_1^{1/5}) \quad (11)$$

C و D ضرایب تجربی هستند و مقادیر آنها با استفاده از روش رگرسیون و یک برنامه کامپیوتری مناسب محاسبه شدند. این مقادیر در جدول (۳) ارائه شده‌اند. مقادیر پارامتر C و D از طریق می‌نیم کردن مقدار U و با استفاده از روش غیرخطی حداقل مربعات گاوس - نیوتن تعیین شدند:

$$U = \sum (a_i - b_i)^2 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

a_i یک کمیت شبه تجربی و b_i یک کمیت محاسبه شده می‌باشد.

بحث

با توجه به نتایج به دست آمده برای تشکیل کمپلکس دی اکسوانادیم (V) با L- فنیل آلانین معلوم می شود که در ناحیه $4/5 - pH=2/5$ کمپلکس VO_2Y و در ناحیه $9/3 - pH=6/5$ کمپلکس VO_2Y_2 تشکیل می شوند. فنیل آلانین یک لیگاند دودندانه است که می تواند از طریق دو گروه آمینی و کریوکسیل کوئوردینه شود. بنابراین در pH های بالا دو مولکول فنیل آلانین هر کدام به صورت یک لیگاند دو دندانه به کمپلکس دارد. بنابراین در pH های بالا دو مولکول فنیل آلانین هر کدام به صورت یک لیگاند دو دندانه به یک یون فلزی دی اکسوانادیم (V) کوئوردینه می شوند و در نتیجه کمپلکس VO_2Y_2 تشکیل می شود ولی در pH های اسیدی فقط یک مولکول فنیل آلانین کوئوردینه می شود. برای کمپلکس دی اکسوانادیم (V) با L- فنیل آلانین به میزان $0/88$ اختلاف در $\log K_{VO_2Y}$ برای دو قدرت یونی $0/1$ و $1/5$ و به میزان $0/27$ اختلاف در $\log K_{VO_2Y_2}$ برای دو قدرت یونی مذکور وجود دارد.

طبق نمودار ۲ روند تغییرات $\log K_{VO_2Y}$ بر حسب جذر قدرت یونی به صورت صعودی است و نقطه می نیمم مشخصی در منحنی وجود ندارد ولی روند تغییرات $\log K_{VO_2Y_2}$ بر حسب جذر قدرت یونی به صورت عبور از نقطه می نیمم در قدرت یونی $0/7$ و سپس افزایش ثابت پایداری در قدرت های یونی بالاتر است. چنین به نظر می رسد که در این نقطه می نیمم نیروهای جاذبه و دافعه یون ها برابرند و قبل از نقطه می نیمم نیروهای جاذبه غالب هستند و بعد از نقطه می نیمم نیروهای دافعه غالب می باشند. به هر حال نتایج به دست آمده در توافق با نتایج منتشر قبلی می باشند.

در حالت جامد سدیم مولیبدات به صورت چهار وجهی است ولی در محلول ساختمان هشت وجهی دارد و سه موقعیت برای تشکیل کمپلکس دارد. از طرف دیگر گلو تامیک اسید با توجه به سه موقعیت دهنده الکترون بر روی گروه آمینی انتهایی، گروه کریوکسیل و دومین گروه کریوکسیل موجود بر روی زنجیر جانبی مولکول به صورت بالقوه یک لیگاند سه دندانه است. بنابراین مولیبدن (VI) با این لیگاند سه دندانه کوئوردینه می شود و احتمال تشکیل کمپلکس های با استوکیومتری $1:2$ و $1:3$ در گستره $pH=5-6$ بعید است.

طبق نمودار ۱ روند تغییرات $\log K_6$ بر حسب جذر قدرت یونی پس از ثابت ماندن در محدوده قدرت یونی $0/3$ تا $0/5$ مجدداً کاهش می یابد، یعنی ابتدا روند کاهش سریع و بعد کاهش $\log K_6$ با شیب کمتر مشاهده می شود. بنابراین ملاحظه می شود که در هر دو کمپلکس در ابتدا روند کاهش در ثابت پایداری با افزایش قدرت یونی تا حوالی قدرت یونی $0/5$ یا $0/7$ وجود دارد ولی در یکی پس از این محدوده روند کاهش با شیب کمتری ادامه پیدا می کند ولی در کمپلکس دیگر روند افزایش در ثابت پایداری مشاهده می شود.

با توجه به مقادیر C و D به دست آمده و معادله ارائه شده در صورتی که ثابت پایداری در یک قدرت یونی در گستره قدرت یونی مورد مطالعه معلوم باشد می توان ثابت پایداری در قدرت یونی دیگر را به دست آورد.

جدول ۱ - مقادیر متوسط $\log K_s$ در $\text{pH} = 5/8$ و قدرت های یونی مختلف از سدیم پرکلرات برای تشکیل کمپلکس مولیبدن (VI) با گلو تامیک اسید، $t = 25^\circ\text{C}$

مرجع	شرایط تجربی	$\log K_s$	$I/\text{mol dm}^{-3}$
مقاله حاضر		$17/54 \pm 0/30$	۰/۱
مقاله حاضر		$16/94 \pm 0/40$	۰/۳
مقاله حاضر		$16/93 \pm 0/50$	۰/۵
مقاله حاضر		$16/84 \pm 0/35$	۰/۷
مقاله حاضر		$16/76 \pm 0/40$	۱/۰
۵	$I = 0/2 \text{ M KNO}_3$ و $t = 25^\circ\text{C}$	$16/78$	

جدول ۲ - مقادیر متوسط $\log K_{\text{VO}_2\text{Y}}$ و $\log K_{\text{VO}_2\text{Y}_2}$ در قدرت های یونی مختلف از سدیم پرکلرات
 $t = 25^\circ\text{C}$ ، فنیل آلانین Y

$\log K_{\text{VO}_2\text{Y}_2}$	$\log K_{\text{VO}_2\text{Y}}$	$I/\text{mol dm}^{-3}$
$11/82 \pm 0/05$	$8/06 \pm 0/11$	۰/۱
$11/87 \pm 0/03$	$8/19 \pm 0/06$	۰/۳
$11/71 \pm 0/06$	$8/28 \pm 0/04$	۰/۵
$11/28 \pm 0/03$	$8/28 \pm 0/03$	۰/۷
$11/72 \pm 0/19$	$8/57 \pm 0/08$	۱/۰
$12/09 \pm 0/11$	$8/94 \pm 0/10$	۱/۵

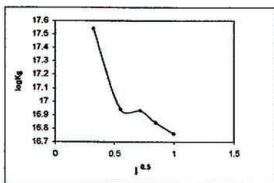
جدول ۳ - پارامترهای وابستگی ثابت های پروتونه شدن و ثابت های پایداری به قدرت یونی در دمای

25°C ، فنیل آلانین Y ، گلو تامیک اسید L

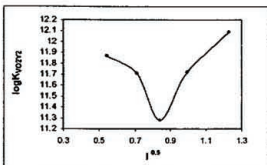
گونه	C	D
ثابت پروتونه شدن فنیل آلانین	$-2/500$	$1/450$
اولین ثابت پروتونه شدن گلو تامیک اسید (K_1)	$-2/087$	$1/457$
دومین ثابت پروتونه شدن گلو تامیک اسید (K_2)	$-0/706$	$0/380$
VO_2Y	$-0/470$	$0/740$
VO_2Y_2	$-3/130$	$2/280$
$\text{MoO}_3\text{L}^{-2}$	$-2/188$	$1/840$

منابع و مراجع

- 1- Gharib, F., Zare, K. and Majlesi, K., *J. Chem. Res.(S)*, 186 (2002).
- 2- Gharib, F., Zare, K. and Majlesi, K., *J. Chem. Eng. Data*, 45, 833 (2002).
- 3- Majlesi, K., Zare, K., Sixth Iranian Physical Chemistry seminar, Faculty of science, Urmia University, Urmia, Iran, 27-29 Aug(2002).
- 4- Gharib, F., LahoutiFard, N., *J. Chem. Eng. Data* 45, 210 (2002).
- 5- Gharib, F., Zare, K. Taghvamanesh, A and Monajjemi, M., *J.Chem. Eng. Data*, 46, 1140 (2001).
- 6- Rabenstein, D.L., Greenberg, M.S. and Saetre, R., *Inorg. Chem.*, 16, 1241 (1977).
- 7- Raymond, J., Butcher, H., Kipton, J. and Powell, J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 356 (1976).
- 8- De Stefano, Giuffer, C., Foti, C., and Sammartano, S., *Talanta*, 43, 707 (1996).
- 9- De Robertis, A., Foti, C. and Gianguzza, A., *J. Chem. Res.*, (S), 288(1995).



شکل ۱: نمودار تغییرات $\log K$ بر حسب $I^{0.5}$ برای کمپلکس مولیبدن (VI) با گلو تامیک اسید



شکل ۲: نمودار تغییرات $\log K_{VO2}$ بر حسب $I^{0.5}$ برای کمپلکس و انادیم (V) با فنیل آلانین