

مطالعه ترمودینامیکی کمپلکس مولیبدنیوم (VI) با L- سیستین.

دکتر فرخ قریب، دکتر کریم زارع، پویک خزائلی پارسا و دکتر سعید
عابدینی خرمی مجله علمی علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی. شماره ۱۸-۱۵،
(۱۰۵۸-۱۰۴۹)، سال ۱۳۷۴.

مطالعه ترمودینامیکی کمپلکس مولیبدنیوم (VI) با L - سیستین

دکتر فرخ قریب - گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی
دکتر کریم زارع - گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی و
دانشگاه شهید بهشتی
پوپک خزانلی پارسا و دکتر سعید عابدینی خرمی
گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی

چکیده

در این کار تحقیقاتی ثابت تعادل واکنش مولیبدنیوم (VI) با L - سیستین به روش تغییرات پیوسته با استفاده از تکنیک اسپکتروفتومتری در ناحیه UV تعیین گردیده است. تمام اندازه گیری ها در دمای $25 \pm ^\circ\text{C}$ و 0.1 و قدرت یونی 0.15 مول برلیتر سدیم پرکلرات، در محدوده تغییرات pH 3.5 تا 8.5 و در طول موج های مختلف انجام شده است.

مقدمه

با توجه به نقش مولیبدنیوم (VI) و اسید آمینه L- سیستین به عنوان اجزای اصلی تشکیل دهنده آنزیم نیتروژناز (۱)، کمپلکس آنها از اهمیت قابل توجهی برخوردار بوده و می تواند به عنوان الگویی برای مطالعه این آنزیم در نظر گرفته شود.

قبلاً در مورد کمپلکس Mo(VI) با آمینوپلی کربوکسیلیک اسیدهای EDTA، IDA، NTA و EDDA تحقیقات فراوانی انجام گرفته (۲) و اخیراً ثابت پایداری Mo(VI) با اسیدهای آمینه اسپارتیک اسید (۳)، هیستیدین (۴)، و گلوتامیک اسید (۵) تعیین شده است.

در این مقاله تشکیل کمپلکس Mo(VI) با L- سیستین در دمای $25 \pm 0.1 ^\circ\text{C}$ و قدرت یونی 0.15 مول برلیتر سدیم پرکلرات در محدوده pH 3.5 تا 8.5 به روش اسپکتروفتومتری بررسی شده و ثابت پایداری این کمپلکس در شرایط فوق تعیین گردیده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مولیبدات سدیم با دو ملکول آب ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، پرکلرات سدیم با یک ملکول آب ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، سیستین ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$)، هیدراکسید سدیم و اسید پرکلریک که همگی دارای درجه خلوص بالا (PA) بوده، از شرکت Merck خریداری گردیده است.

محلول رقیق اسید پرکلریک در مقابل KHCO_3 استاندارد، تعیین غلظت شده است. محلول رقیق هیدراکسید سدیم از صافی شیشه‌ای مناسب عبور داده و در ظرف پلی اتیلنی نگهداری شده است.

در تمام آزمایش‌ها از آب دیوار تقطیر با هدایت الکتریکی $1.3 \pm 0.1 (\mu\text{ohm})^{-1}$ استفاده شده است.

تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ و قدرت یونی 0.15 M پرکلرات سدیم انجام شده‌اند.

pH متر HORIBA مدل F-12 برای اندازه‌گیری غلظت یون H^+ به کار برده شده است. اندازه‌گیری‌های اسپکتروفتومتری با اسپکتروفتومتر SHIMADZU مدل UV-2101PC انجام شده است. برای ثابت نگه داشتن دمای محلول‌های مورد اندازه‌گیری در دستگاه اسپکتروفتومتر، آب با دمای 25°C در اطراف سل‌ها در گردش بوده است، بدین منظور حمام آبی با دقت 0.1°C مورد استفاده قرار گرفت.

برای هر آزمایش دو سری محلول با غلظت ثابت از $\text{L-Cys} + \text{Mo(VI)}$ تهیه شده است به‌طوری که قدرت یونی در سری اول با NaClO_4 و در سری دوم با $\text{NaClO}_4 + \text{NaOH}$ یا $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ در 0.15 M تثبیت گردیدند، سپس محلول اول با محلول دوم مشابه خود تیترا شد تا pH مورد نظر به دست آید.

نتایج و تفسیر

الف - تعیین ثابت پروتونه شدن L - Cysteine

ثابت پروتونه شدن L - Cysteine با باید قبل از تعیین ثابت پایداری کمپلکس Mo(VI) با آن در شرایط مورد نظر اندازه‌گیری شود.

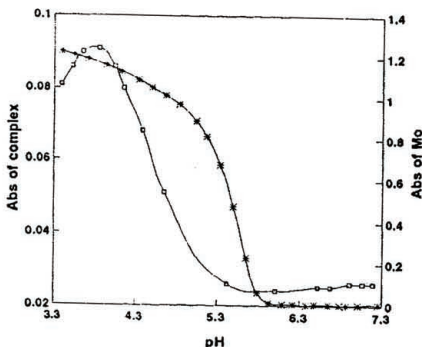
L - Cysteine به pH محیط می‌تواند به چهار صورت وجود داشته باشد:



که LH_3^+ ، LH_2 ، LH^- و L^{2-} نمایانگر گونه‌های مختلف L - Cysteine در pH‌های مختلف و pK_1 ، pK_2 و pK_3 به ترتیب نشان‌دهنده ثابت‌های یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیل، تیول و آمین می‌باشند.

مقادیر به دست آمده برای pK ها نشان می‌دهند که در محدوده pH مورد نظر (قسمت ب) گونه‌های غالب LH_2 و LH^- هستند.

ب. تعیین مناسب pH برای تشکیل کمپلکس
یون مولیبدات در $pH < 4$ به پلی ایزو مولیبدات ها تبدیل می گردد و در محلول های بازی به دلیل پایداری فراوان یون مولیبدات، کمپلکسی تشکیل نمی شود (۶).
نتایج جذب محلول $Mo(VI)$ و کمپلکس برحسب pH نشان می دهند که محدوده $pH = 5.5-6.5$ برای تشکیل کمپلکس و تعیین ثابت پایداری منطقه مناسبی است (شکل ۱).

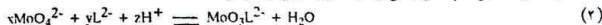


شکل ۱: نمودار جذب مولیبدنیوم (VI) با غلظت 0.01 مول بر لیتر، برحسب pH در دمای $25^{\circ}C$ ، قدرت یون 0.15 M پرکلرات سدیم و در طول موج 325nm.

* نمودار جذب کمپلکس در غلظت های $T_L = 0.01M$ و $T_M = 0.0001M$ برحسب pH در دمای $25^{\circ}C$ ، قدرت یونی 0.15M پرکلرات سدیم و در طول موج 300nm

ج. تعیین ثابت پایداری کمپلکس
Butcher و همکارانش نشان داده اند که در pH مورد مطالعه ما $Mo(VI)$ کمپلکس هایی با هسته مرکزی MoO_3 ایجاد می کند (۷)، به این ترتیب مولکول هایی با سه جایگاه تشکیل کمپلکس متنا $L - Cysteine$ می توانند لیگاند مناسبی برای این یون فلزی باشند.

واکنش تشکیل کمپلکس را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:



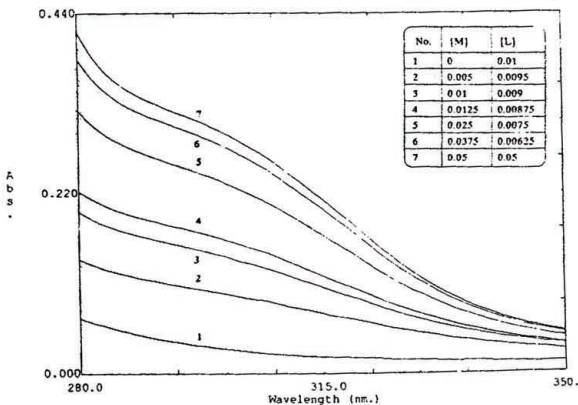
چنانچه x ، y و z به ترتیب نمایانگر تعداد یون‌های مولیبدات، لیگاند و هیدروژن باشد، ثابت پایداری کمپلکس، β_{xyz} ، توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\beta_{112} = \frac{[\text{MoO}_3\text{L}_2^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2} \quad (3)$$

با استفاده از روش تغییرات پیوسته جذب محلول‌هایی با مجموع غلظت Cysteine + Mo(VI) - L برابر با 0.015M، 0.01M و 0.02M در محدوده 250-400nm در دو pH 5.8 و 6.1 قرائت گردیده است (شکل‌های ۳ و ۴). جذب مشاهده شده برای مولیبدنی که وارد واکنش نشده است توسط رابطه (۴) تصحیح می‌گردد.

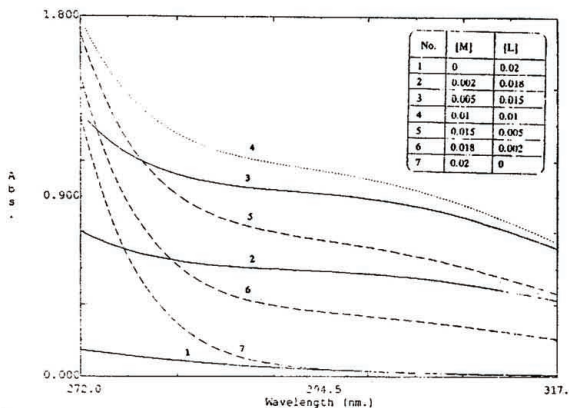
$$A_c = A_{\text{obs}} - \epsilon_0[\text{Mo}] \quad (4)$$

که در آن ϵ_0 ضریب جذب مولی فلز، A_c جذب کمپلکس و A_{obs} جذب مشاهده شده هستند.



شکل ۲: طیف‌های جذب محلول‌های تغییرات پیوسته با مجموع غلظت فلز و لیگاند 0.01M در pH=6.1، دمای ۲۵°C و قدرت یونی 0.15M به کلات سدیم.

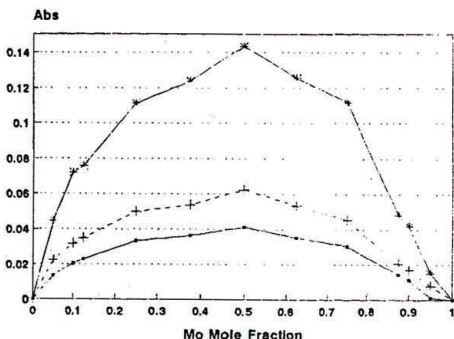
مقادیر ϵ_0 در طول موج‌های مختلف، در کسر مولی ۱ برای فلز محاسبه گردیده و در جدول (۱) نشان داده شده است.



شکل ۳: طیف‌های جذبی محلول‌های تغییرات پیوسته با مجموع غلظت فلز و لیگاند ۰.۰۲M در pH=5.8، دمای 25°C و قدرت یونی 0.15M پرکلرات سدیم.

جدول ۱: مقادیر ضرایب جذب مولی فلز، ϵ_0 ، و کمپلکس، ϵ_1 ، و ثابت پایداری کمپلکس، β_{112} ، در شرایط: $[M] + [L] = 0.01M$ ، $I = 0.15M$ ، $pH = 6.1$ ، $T = 298K$.

Wavelength	290 nm	330 nm	350 nm	365 nm
$\log \beta_{112}$	20.05	20.11	20.07	20.09
ϵ_0	134.9	74.07	34.74	21.98
ϵ_1	36.46	2.2	0.74	0.47



شکل ۴: نمودار تغییرات پیوسته در طول موج‌های ۳۳۰nm، ۳۵۰nm + ۳۶۵nm، در شرایط
 $[M] + [L] = 0.01M$ ، $1 = 0.15M$ ، $pH = 5.8$ ، $T = 298L$

مقادیر جذب تصحیح شده برحسب کسر مولی فلز در جدول‌های II و IV و شکل‌های ۵ و ۴ نمایش داده شده‌اند.

ماکزیمم جذب مشاهده شده در کسر مولی ۰/۵ نمایانگر تشکیل کمپلکس ۱:۱ می‌باشد. در نقطه ماکزیمم غلظت کمپلکس از رابطه (۵) به دست می‌آید:

$$[C] = A_c / \epsilon_1 \quad (5)$$

که در آن ϵ_1 ، ضریب جذب مولی کمپلکس می‌باشد و از قسمت خطی نمودار که در آن کسر مولی مولیدن کم بوده و تقریباً تمامی فلز به صورت کمپلکس در می‌آید محاسبه می‌گردد. مقادیر ϵ_1 در طول موج‌های مختلف در جدول (I) نشان داده شده است.

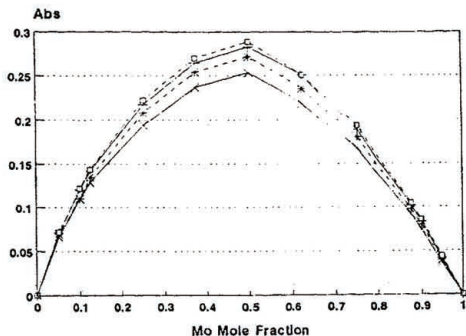
معادلات ۶ و ۷ در نقطه ماکزیمم برای غلظت کل $Mo(VI)$ ، T_M ، ولیگانند T_L می‌توانند نوشته شوند:

$$T_M = [C] + [M] \quad (6)$$

$$T_L = [C] + [L] \quad (7)$$

با به کارگیری معادلات ۵، ۶، و ۷ در محاسبه ثابت پایداری از معادله (۳) مقادیر مندرج در جدول (I) برای ثابت پایداری در طول موج‌های مختلف به دست می‌آید.

مقدار متوسط ثابت پایداری به دست آمده در طول موج‌ها و غلظت‌های مختلف در $\text{pH}=5.8$ ، 1987
 ± 0.25 و در $\text{pH}=6.1$ ، 19.89 ± 0.30 برای کمپلکس مورد مطالعه، نمایانگر اتصال قوی تر لیگاند - L
 Cysteine با یرن مولیبدنیوم (VI) نسبت به اسیدهای آمینه بدون گوگرد با این یون فلز است.



شکل ۵: نمودار تغییرات پیوسته در طول موج‌های 290nm، 295nm، 300nm و 305nm در شرایط:

$$[M] + [L] = 0.01M \quad I = 0.15M$$

$$\text{pH} = 6.1 \quad T = 298K$$

جدول I: جذب تصحیح شده در طول موج‌های مختلف، برحسب کسر مولی فلز در شرایط:

$$[M] + [L] = 0.015M \quad I = 0.15M, \quad pH = 5.8 \quad T = 298K$$

Mo Mole Fraction	330 nm	350 nm	365 nm	400 nm
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.05	0.2294	0.1106	0.0256	0.0224
0.1	0.2214	0.1057	0.0625	0.0256
0.125	0.3164	0.1472	0.0845	0.0402
0.25	0.3048	0.1380	0.0866	0.4100
0.375	0.3315	0.1499	0.1000	0.0481
0.5	0.3389	0.1507	0.0996	0.0483
0.625	0.3086	0.1340	0.0882	0.0440
0.75	0.2297	0.0938	0.0631	0.0321
0.875	0.1473	0.0504	0.0343	0.0179
0.9	0.0849	0.0457	0.0250	0.0138
0.95	0.0414	0.0169	0.0114	0.0059
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

جدول II: جذب تصحیح شده در طول موج‌های مختلف، برحسب کسر مولی فلز در شرایط:

$$[M] + [L] = 0.02M \quad I = 0.15M, \quad pH = 5.8 \quad T = 298K$$

Mo Mole Fraction	330 nm	350 nm	365 nm	400 nm
0	0	0	0	0
0.05	0.189	0.0954	0.05887	0.0262
0.1	0.265	0.1336	0.0857	0.04
0.125	0.3834	0.1921	0.1183	0.053
0.25	0.50375	0.2533	0.1623	0.0774
0.375	0.5418	0.273	0.1783	0.0889
0.5	0.5619	0.2822	0.1832	0.0911
0.625	0.474	0.2398	0.1564	0.08
0.75	0.3287	0.1704	0.1118	0.059
0.875	0.1555	0.0846	0.057	0.0313
0.9	0.1125	0.0658	0.0447	0.0251
0.95	0.0366	0.0288	0.0202	0.0115
1	0	0	0	0

Mo Mole Fraction	305 nm	310 nm	315 nm	320 nm
0	0	0	0	0
0.05	0.5151	0.5009	0.4114	0.4276
0.1	0.7335	0.7055	0.6560	0.5912
0.125	0.7474	0.7131	0.6578	0.5884
0.25	0.9352	0.8838	0.8080	0.7180
0.5	0.9650	0.9106	0.8331	0.7193
0.625	0.8121	0.7772	0.7136	0.6254
0.75	0.5577	0.5432	0.5044	0.4470
0.875	0.2648	0.2672	0.2536	0.2272
0.9	0.2823	0.2682	0.2433	0.1373
0.95	0.1182	0.1142	0.1073	0.0964
1	0	0	0	0

جدول ۱۷: جذب تصحیح شده در طول موج‌های مختلف، برحسب کسر مولی فلز در شرایط:

$$[M] + [L] = 0.02M \quad I = 0.15M, \quad pH = 6.1 \quad T = 298K$$

Thermodynamic Studies on Complexation of Molybdenum (VI) with L - Cysteine

F. Gharib^(a) , P.Khazaeli Parsa ^(b), K. Zare ^(a,b), S.A.Khorrami^(b)

a: Chem. Dept. Shahid Beheshti Univ. b: Chem. Dept. Islamic Azad Univ

In this work the equilibrium constant of molybdenum (VI) with L - cysteine have been determined by continuous variations method, using spectrophotometric technique in UV range. All Experiments were performed at $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ and ionic strength of $0.15 \text{ mol lit}^{-1}$ sodium perchlorate in pH range of 3.5 to 8.5, at different wavelengths.

According to the roles of molybdenum (VI) and L- Cysteine as the essential component of nitrogenase, the stability constant of this complexation is very important, and can be taken in to consideration as a model for this enzyme.

مراجع

- 1- Kondrick M.J.; M.T. May, M.T; "Metals in Biological Systems" , Ellis Harwood; New York; 1992.
- 2- Zare, K.; Lagrange, P.; Lagrange, J.; J.Chem.Soc.; Datton Trans.; 1979, 1372-1376.
- 3- Garib, F.; Zare, K.; Khorrami, S.A.; and Behju, A.; J.Chem. Eng.Datz; 1995, 40,1214.
- 4- Garib, F.; Zare, K.; Khorrami, S.A.; J.Chem. Eng.Data; (in press).
- 5- Garib, F.; Zare, K.; Khorrami, S.A.; Indian Academy of Science; (in press).
- 6- Cotton F.A.; Wilkinson G.; "Advanced Inorganic Chemistry" , 3rd. ed; Interscience; New York; 1972.
- 7- Butcher, R.J.; Poweii, H.K.J.; Witkins C.J.; Yong S.H.; J. Chem. Soc., Datton Trans; 1976, 356-359.
- 8- Beck, M.T.; Nagypal, I.; "Chemistry of complex Equilibria"; Ellis Harwood Limited; New York, 1990.
- 9- Gil, Victor, M.S.; Oliveira, Nuno, C.; J. Chem. Edu.; 1990, 67, 6,473-478.
- 10- Jolly, W.L.; "Modern Inorganic Chemistry"; Mc Grow Hill International Edition; 1986.