اندازه گیری ثابت پایداری کمپلکس دی اکسی وانادیم با ایزولوسین در محیط اسیدی.

دکتر فرخ قریب ، دکتر کریم زارع و کاوش مجلسی ، مجله علمی علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی ، شماره ۹و ۱۰ ، (۹۲۱- ۹۱۳) ، سال ۱۳۷۲ .

اندازه گیری ثابت پایداری کمپلکس دی‌اکسی وانادیم با ایزولوسین در محیط اسیدی

نویسندگان: دکتر فرخ قریب و دکتر کریم زارع، کاوش مجلسی
گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی و دانشگاه آزاد اسلامی دورهٔ تحقیقات عالی

چکیده

با وجود اطلاعاتی که در مورد کمپلکس VO_2^+ با آمینواسیدها و تأثیرات متقابل ممکن آنها با لیگاندهای بیولوژیکی منتشر گردیده، ولی نتایج عددی اندکی در اختیار ما می‌باشد. در این مقاله چگونگی تشکیل کمپلکس دی‌اکسی وانادیم (V) با ایزولوسین در محیط اسیدی (pH < ۲/۵)، ۲۵ ± ۰/۱°C و قدرت یونی یک مول بر لیتر سدیم پرکلرات به روش اسپکتروفتومتری تشریح گردیده است. در این کار تحقیقاتی ثابت پایداری کمپلکس فوق با فرض مدل MY با استفاده از برنامهٔ کامپیوتری Harvard Graphic محاسبه شده است، که Y نشان دهندهٔ آنیون آمینوکربوکسیلات کاملاً تفکیک شده و M نمایندهٔ یون فلزی می‌باشد.

مقدمه

اخیراً بیوشیمی وانادیم (۱۶) به‌خصوص در ارتباط با تجمع آن در بعضی از بافت‌های حیوانی و گیاهی (۱۷-۷) بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

با وجود آنکه اطلاعاتی در مورد سیستم‌های آمینواسید + اکسی وانادیم در ارتباط با تأثیرهای متقابل این یون فلزی با لیگاندهای بیولوژیکی آشکار شده، مقالات قابل اعتماد اندکی در اختیار است. اخیراً واکنش‌های تعادلی اکسی وانادیم با آمینواسیدها مورد تجدید نظر قرار گرفته است (۱۸). روش‌های متعددی برای این منظور به کار گرفته شده و حتی این ادعا که ترکیب جامد آن نیز تهیه گردیده در اختیار می‌باشد (۱۹).

در این مقاله تشکیل کمپلکس یون دی اکی‌وانادیم (V) با DL - ایزولوسین به روش اسپکتروفتومتری در ناحیه UV و ۲۵ ± ۰/۱°C و قدرت یونی یک مول بر دسی متر مکعب سدیم پرکلرات تشریح شده و ثابت پایداری آن در محدودهٔ pH ۲/۳-۱/۳ اندازه گیری شده است. برای تعیین ثابت پایداری کمپلکس مورد نظر، نیاز به اندازه گیری ثابت پروتونه شدن ایزولوسین در شرایط فوق بوده که به روش پتانسیومتری انجام گرفته است.

قسمت تجربی

مواد شیمیایی: سدیم متاوانادات با درجهٔ خلوص بالا (P.A) از شرکت Riedel-De Haenag Seelze-Hannover تهیه و محلول تهیه شده از آن به روش تیترایسیون در مقابل محلول فروسولفات استاندارد (۲۰ و ۲۱) تعیین غلظت شده است.

اسید پرکلریک با درجهٔ خلوص بالا از شرکت E. Merck تهیه و محلول‌های رقیق آن در مقابل محلول $KHCO_3$ استاندارد تعیین غلظت شده است (۲۲).

سدیم هیدروکسید با درجهٔ خلوص بالا از شرکت E.Merck تهیه شده و محلول رقیق آن از یک صافی شیشه‌ای مناسب عبور داده شده و در ظرف پلی اتیلنی نگهداری شده است (۲۳).

DL ایزولوسین با درجهٔ خلوص بالا از شرکت Aldrich-Chemi تهیه و به روش پتانسیومتری تعیین غلظت گردیده است (۲۴).

سدیم پرکلرات با درجهٔ خلوص بالا از شرکت E. Merck تهیه و بدون خالص سازی مصرف شده است.

در تمام آزمایش‌ها از آب دو بار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $۱/۳ \pm (\mu\ ohm)^{-1}$ ۰/۱ استفاده گردیده است.

دستگاه‌ها

pH متر مورد استفاده از شرکت Eycla مدل PHM 2000 بوده است. غلظت یون هیدروژن به وسیله الکترود شیشه‌ای Ingold UO 3234 و الکترود کالومل Ingold UO 3236 اندازه گیری شده است.

محلول $۱/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ مول بر لیتر اسید پرکلریک که دارای ۰/۹۹ مول بر لیتر سدیم پرکلرات می‌باشد، به‌عنوان محلول استاندارد یون هیدروژن به کار رفته است (۲۶ و ۲۵).

اندازه گیری‌های اسپکتروفتومتری با اسپکتروفتومتر UV-Vis دو پرتوی مدل Shimadzu 2100 که به یک کامپیوتر از نوع Shimadzu GDU-20C و یک حمام آب از نوع Shimadzu TB 85 مجهز است و با دقت ۰/۱°C ±، مورد استفاده قرار گرفته است.

ابتدا محلول‌های مورد مطالعه در محدودهٔ pH های مورد نظر تهیه و به مدت ۲۴ ساعت برای رسیدن به

زمان تعادل در درجه حرارت ۱۵°C نگهداری می‌شدند. سپس هر محلول جداگانه مورد مطالعه قرار می‌گرفت.

محلول مورد نظر به‌وسیلهٔ یک پمپ مکننده (Sipper 260) و در یک سیکل بسته از ظرف واکنش که الکترودهای پتانسیومتر در آن قرار دارند به سل اسپکتروفتومتر و از سل اسپکتروفتومتر به ظرف واکنش انتقال می‌یابد. بنابراین جذب و pH محیط به‌طور همزمان در درجه حرارت ثابت قابل اندازه‌گیری بودند.

نتایج و تفسیر

۱- پروتونه شدن آمینوکربوکسیلیک اسید - قبل او مطالعهٔ سیستم فلز - آمینواسید، ثابت پروتونه شدن ایزولوسین در شرایط بالا تعیین شده است. واکنش تعادلی زیر مورد نظر است:

$$H^+ + Y^- \rightleftharpoons HY \qquad (۱)$$

$$k_p = [HY]/[Y^+][Y^-] \qquad (۲)$$

ثابت پروتونه شدن، k_p به طریقهٔ پتانسیومتری و استفاده از برنامهٔ کامپیوتری Harvard Graphic به روش غیرخطی حداقل مربعات تعیین گردیده است. لگاریتم ثابت پروتونه شدن محاسبه شده عبارت است از:

$$\log k_p = ۹/۷۱ \pm ۰/۰۳$$

مطالعهٔ تشکیل کمپلکس - در محیط اسیدی (pH < ۲/۵) یون دی‌اکسی وانادیم به‌صورت VO_2^+ گزارش شده است (۲۶-۲۸). پلیمر شدن و هیدرولیز این یون در حضور مقدار زیاد لیگاند در pH < ۷/۵ قابل اغماض است (۲۶). در محدودهٔ pH محلول‌هایی از VO_2^+ با غلظت ثابت $۱۰^{-۴}$ مول بر دسی‌متر مکعب که شامل مقدار زیادی لیگاند برابر با $۱-۴ \times ۱۰^{-۲}$ مول بر دسی‌متر مکعب، اندازه‌گیری شده است. واکنش تعادلی (۳) مورد نظر است.

$$VO_2^+ + H_{1-m}Y^{m-} \rightleftharpoons VO_2H_{1-m-n}Y^{(m+n-1)-} + nH^+ \qquad (۳)$$

ثابت تشکیل واکنش بالا به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$k^H VO_2Y = \frac{[VO_2H_{1-m-n}Y^{(m+n-1)-}][H^+]^n}{[VO_2^+][H_{1-m}Y^{m-}]} \qquad (۴)$$

با توجه به ثابت پروتونه شدن ایزولوسین در محدودهٔ pH مورد مطالعه غالب‌ترین گونه برای تشکیل کمپلکس HY می‌باشد. بنابراین در روابط (۳) و (۴) $m = 0$ خواهد شد. با این فرض که در محدودهٔ pH مورد مطالعه فقط یک گونه کمپلکس تشکیل می‌شود، می‌توان رابطهٔ (۵) را بیان نمود (۲۷).

$$\frac{C_{VO2}}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_0)(A - \varepsilon_0 C_{VO2})[H^+]^n}{\varepsilon_1 k^H_{VO2Y}\,(\varepsilon_1 C_{HY} - \varepsilon_0 C_{HY} - \varepsilon_0 C_{VO2})\,.\,A} \qquad (۵)$$

که C_{VO2} و C_{HY} به ترتیب غلظت‌های اولیهٔ فلز و لیگاند، ε_0 و ε_1 به ترتیب ضرایب جذب مولی فلز و کمپلکس A جذب محلول می‌باشد. با رسم نمایش تغییرات $\frac{C_{VO2}}{A}$ برحسب $\frac{(A - \varepsilon_0 C_{VO2})[H^+]^n}{A}$ در حالت $n = 1$، خط مستقیمی ایجاد می‌گردد، که نشان دهندهٔ تشکیل فقط یک گونه کمپلکس، با فرمول VO_2Y می‌باشد، (شکل‌های ۱ و ۲). با توجه به عرض از مبدأ نمایش تغییرات فوق ε_1 محاسبه و در جدول I نشان داده شده است.

جدول I - ضرایب جذب مولی کمپلکس VO_2Y

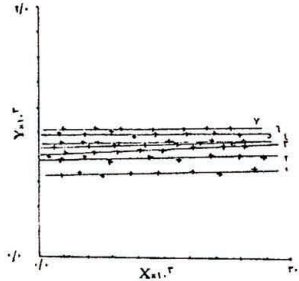
(nm)	ε_1	(nm)	ε_1
۲۴۵	۱۳/۵۷ × ۱۰^{۲}	۲۶۵	۱۰/۰۰ × ۱۰^{۲}
۲۵۰	۱۱/۷۵ × ۱۰^{۲}	۲۷۰	۹/۵۵ × ۱۰^{۲}
۲۵۵	۱۰/۹۷ × ۱۰^{۲}	۲۷۵	۹/۰۳ × ۱۰^{۲}
۲۶۰	۱۰/۳۴ × ۱۰^{۲}	۲۸۰	۸/۴۸ × ۱۰^{۲}

چنانچه $\bar{\varepsilon}$ به‌صورت زیر تعریف شود (۲۹)،

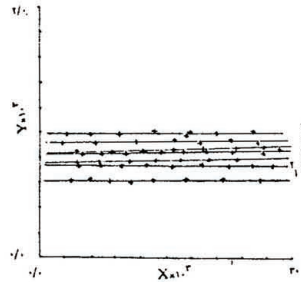
$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 \frac{[VO_2^+]}{[VO_2^+] + [VO_2Y]} + \varepsilon_1 \frac{[VO_2Y]}{[VO_2^+] + [VO_2Y]} \qquad (۶)$$

می‌توان با مرتب کردن رابطهٔ (۶) نسبت مولی لیگاند در کمپلکس، $\bar{n}$، را به شکل زیر تعیین کرد:

$$\bar{n} = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \qquad (۷)$$



شکل (۱)- نمایش تغییرات $X=\frac{C_{VO_2}}{A}$ برحسب $Y=\frac{(A-\varepsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^n}{A}$ در شرایط $C_{HY}=1/5\times10^{-7}M$ و $C_{VO_2}=1\times10^{-7}M$ در طول‌موج‌های ۱ـ ۲۴۵، ۲ـ ۲۵۰، ۳ـ ۲۵۵، ۴ـ ۲۶۰، ۵ـ ۲۶۵، ۶ـ ۲۷۰ و ۷ـ ۲۸۰ نانومتر



شکل (۲)- نمایش تغییرات $X=\frac{C_{VO_2}}{A}$ برحسب $Y=\frac{(A-\varepsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^n}{A}$ در شرایط $C_{HY}=2\times10^{-7}M$ و $C_{VO_2}=1\times10^{-7}M$ در طول‌موج‌های ۱ـ ۲۴۵، ۲ـ ۲۵۰، ۳ـ ۲۵۵، ۴ـ ۲۶۰، ۵ـ ۲۶۵، ۶ـ ۲۷۰ و ۷ـ ۲۸۰ نانومتر

با جایگزینی مقادیر ε_0 (۲۸)، ε_1 در رابطهٔ (۷)، $\bar{\varepsilon}$ برابر با ۰/۹۶ محاسبه شده است، که نشان دهندهٔ تشکیل کمپلکس با نسبت مولی ۱:۱ بوده و در نتیجه ثابت تشکیل رابطه (۳)، k^{II}_{VO2Y}، از طریق شیب رابطهٔ (۵) به‌دست می‌آید.

جدول II - جذب محلول‌ها برای $C_{VO2}=1\times10^{-4}$ M و $C^{T}_{HY}=1\times10^{-4}$ M در pH ها و طول‌موج‌های مختلف

	۲۴۵*	۲۵۰	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵	۲۸۰
pH				Λ				
۱/۹۳	۰/۱۲۶	۰/۱۰۸	۰/۱۰۱	۰/۰۹۶	۰/۰۹۵	۰/۰۹۲	۰/۰۸۶	۰/۰۸۲
۱/۸۳	۰/۱۲۵	۰/۱۰۷	۰/۱۰۰	۰/۰۹۵	۰/۰۹۳	۰/۰۸۹	۰/۰۸۷	۰/۰۸۱
۱/۷۸	۰/۱۲۴	۰/۱۰۶	۰/۰۹۹	۰/۰۹۵	۰/۰۹۲	۰/۰۹۰	۰/۰۸۵	۰/۰۸۱
۱/۷۳	۰/۱۲۴	۰/۱۰۴	۰/۰۹۸	۰/۰۹۴	۰/۰۹۱	۰/۰۸۸	۰/۰۸۲	۰/۰۸۰
۱/۶۹	۰/۱۲۳	۰/۱۰۵	۰/۰۹۸	۰/۰۹۴	۰/۰۹۲	۰/۰۸۸	۰/۰۸۴	۰/۰۸۰
۱/۶۸	۰/۱۲۳	۰/۱۰۵	۰/۰۹۸	۰/۰۹۳	۰/۰۹۲	۰/۰۸۸	۰/۰۸۴	۰/۰۸۰
۱/۶۵	۰/۱۲۳	۰/۱۰۴	۰/۰۹۷	۰/۰۹۴	۰/۰۹۱	۰/۰۸۷	۰/۰۸۴	۰/۰۸۰
۱/۵۲	۰/۱۲۳	۰/۱۰۴	۰/۰۹۸	۰/۰۹۲	۰/۰۹۱	۰/۰۸۷	۰/۰۸۳	۰/۰۷۹
۱/۲۸	۰/۱۲۲	۰/۱۰۴	۰/۰۹۷	۰/۰۹۳	۰/۰۹۰	۰/۰۸۹	۰/۰۸۲	۰/۰۸۰

* طول‌موج برحسب نانومتر

جدول III - جذب محلول‌ها برای $C_{VO2}=1\times10^{-4}$ M و $C^{T}_{HY}=1\times10^{-4}$ M در pH ها و طول‌موج‌های مختلف

	۲۴۵*	۲۵۰	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰	۲۷۵	۲۸۰
pH				Λ				
۱/۹۲	۰/۱۳۰	۰/۱۱۰	۰/۱۰۲	۰/۰۹۷	۰/۰۹۵	۰/۰۹۲	۰/۰۸۶	۰/۰۸۱
۱/۸۹	۰/۱۳۰	۰/۱۱۰	۰/۱۰۳	۰/۰۹۸	۰/۰۹۵	۰/۰۹۰	۰/۰۸۶	۰/۰۸۱
۱/۸۰	۰/۱۳۰	۰/۱۱۰	۰/۱۰۲	۰/۰۹۹	۰/۰۹۴	۰/۰۹۰	۰/۰۸۶	۰/۰۸۲
۱/۷۱	۰/۱۳۰	۰/۱۱۰	۰/۱۰۲	۰/۰۹۹	۰/۰۹۴	۰/۰۹۰	۰/۰۸۶	۰/۰۸۱
۱/۷۰	۰/۱۲۹	۰/۱۰۹	۰/۱۰۱	۰/۰۹۸	۰/۰۹۴	۰/۰۹۰	۰/۰۸۶	۰/۰۸۲
۱/۶۹	۰/۱۲۹	۰/۱۰۹	۰/۱۰۰	۰/۰۹۵	۰/۰۹۴	۰/۰۹۰	۰/۰۸۶	۰/۰۸۱
۱/۶۳	۰/۱۲۹	۰/۱۰۹	۰/۱۰۱	۰/۰۹۷	۰/۰۹۳	۰/۰۹۰	۰/۰۸۵	۰/۰۸۰
۱/۵۵	۰/۱۲۹	۰/۱۰۸	۰/۰۹۹	۰/۰۹۵	۰/۰۹۲	۰/۰۸۹	۰/۰۸۵	۰/۰۸۰
۱/۴۹	۰/۱۲۹	۰/۱۰۹	۰/۰۹۹	۰/۰۹۵	۰/۰۹۲	۰/۰۸۹	۰/۰۸۴	۰/۰۸۰

* طول‌موج برحسب نانومتر

مقادیر k^{H}_{VO2Y} از طریق شیب رابطهٔ (۵) در pH های مختلف به‌دست آمده و در نتیجه میانگین آنها با توجه به جدول‌های II و III عبارت است از:

$$\log k^{H}_{VO2Y} = ۱/۴۵۸ \pm ۰/۰۰۲$$

$\log k^{H}_{VO2Y}$ و لگاریتم ثابت پروتونه شدن ایزولوسین به ترتیب برابر ۰/۰۰۲ ± ۱/۴۵۸ و ۰/۰۳ ± ۹/۷۱ تعیین شد. ثابت پایداری VO_2Y با تلفیق این دو ثابت به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$\log k^{H}_{VO2Y} = \frac{[VO_2Y]}{[VO_2^{+}][Y^{-}]} = k^{H}_{VO2Y} \cdot k_p \qquad (۸)$$

با توجه به رابطهٔ (۸)،

$$\log k_{VO2Y} = ۱۱/۱۶۸ \pm ۰/۰۳۲$$

تعیین k^{H}_{VO2Y} در غلظت‌های مختلف لیگاند و طول موج‌های مختلف، همان‌طور که ملاحظه شد، بسیار نزدیک هم به‌دست آمده است. محاسبهٔ خطا به‌صورت زیر برابر ۳/۵ درصد می‌باشد.

$$\frac{۱۰۰ \times ۱۰^{۰/۰۰۲}}{۱۰^{۱/۴۵۸}} = ۳/۵ \qquad (۹)$$

خطای محاسبه شده با توجه به رابطهٔ (۹) تأیید مجددی برای تشکیل فقط یک گونه کمپلکس VO_2Y در محدودهٔ pH مورد مطالعه است.

Abstract

The equilibria in aqueous solutions in the system isoleucine + VO_2^+ have been studied by a combination of potentiometric and spectrophotometric method, in the pH range 1.3 to 2.3, with high ligand to metal ratios. In this study an equilibrium model, MY, is assumed, where M and Y represent metal ion and fully dissociated aminoacid anion respectively. The stability constant of this complexation and protonation constant of isoleucine are also given.

References

1- K.Schwarz and D. B. Milne, Science, 1971, 174, 426.

2- N.D. Chasteen, Struct. Bonding, 1983, 53, 105.

3- K.Kustin, G. C. Mcleod, T.R. Gilbert and R. Briggs, Struct. Bonding., 1983, 53, 139.

4- D.W.Boyd and K. Kustin, Inorg. Biochem,. 1984, 6, 311.

5- R.L. Robson, R.R. Eady, T.H. Richardson, R.W. Miller, M. Hawkins and J.R. Postgate, Nature, 1986, 322, 388.

6- E. de Boer, Y.V. Kooyk, M.G.M. Tromp, H. Plat and R. Wever, Biochem. Biophys. Acta, 1986, 869, 48.

7- R. C.Bruening, E.M. Oltz, J. Furukawa, K. Nakanishi and K.Kustin, J.Am. Chem. Soc., 1985, 107, 5298.

8- R. J. Seltzer, Chem. Engng. News, 1985, 63, 67.

9- P. Frunk, R. M. K. Carlson and K.O. Hodgson, Inorg. Chem., 1986, 25, 470.

10- S.G. Brand, C.J.Hawkins and D.L.Parry, Inorg. Chem., 1987, 26, 627.

11- R.D. Gillard and R. J. Lancashire, Phytochemistry, 1984, 23, 179.

12- J.Felcman, M.C.T.A. Vaz and J.J.R. Frausto da Silva, Inorg. Chim. Acta, 1984, 93, 101.

13- M.A.Nawi and T. L. Riechei, Inorg. Chim. Acta, 1984, 93, 131.

14- G. Bemski, J. Felcman, J.J.R. Frausto da Silva, I. Moura, J.J.G. Moura, M.C.T.A. Vaz and L. F. Vilas - Boas, Bioinorganic Chemistry, VCH Verlagsgesellschalt, Weinheim, 1986.

15- H. Kneifel and E.Bayer, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 3075.

16- G. Andergg, E.Koch and E. Bayer, Inorg. Chim. Acta, 1987, 127, 183.

17- M.A.Nawi and T.L. Riechel, Inorg. Chim. Acta, 1987, 136, 33.

18- L.F. Vilas-Boas and J.Costa Pessoa, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1987.

19- W.U. Malik, R.B. Bembi and Y.Ashral, Ind. J. Chem., 1976, 14A, 542.

20- G. Charlot, Les Methods de la Chimie Analytique, Analye Quantitative, 4th. Ed. Masson, Paris, 1961.

21- Merck Standards, pp. 817-819.

22- J.Lagrange, K.Aka and P.Lagrange, J.Chem. Soc. Dalton, 1984, 239.

23- K. Zare, J. Lagrange, and P.Lagrange, Inorg. Chem., 1979, 18, 568.

24- M.A. Ghalambor, Experimental Biochemistry, Volume 1, pp. 141-145.

25- A.E.Martel and R. J. Motekaitis, The Determination and Use of Stability Constants, Texas A and M Uni., 1988.

26- K.Zare, P. Lagrange and J.Lagrange, J. Chem. Soc. Dalton, 1979, 1372.

27- S.A. Khorrami, F. Gharib, K. Zare and H. Aghai, Iranian J. Chem. and Chem. Eng., 1992, 11, 2.

28- F. Gharib, S.A. Khorrami and K.Zare, J. Chem. and Eng. Data (by American Chemical Society), 1993, 38, 602.

29- M. T.Beck and I.Nagypal, Chemistry of Complex Equilibria, 1990.