

بررسی پایداری کمپلکس آسپارتیک اسید با مولیبدیوم (VI) به شیوه
چرخش نوری.

دکتر فرخ قریب ، دکتر کریم زارع ، دکتر سعید عابدینی خرمی و
عباس بهجو ، مجله علمی علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی شماره ۹ و ۱۰ ،
(۹۸۸ - ۹۸۱) ، سال ۱۳۷۲ .

بررسی پایداری کمپلکس آسپارتیک اسید با مولیبدنیوم (VI) به شیوه چرخش نوری

نویسندگان: دکتر فرخ قریب و دکتر کریم زارع
گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی و دانشگاه آزاد اسلامی
دکتر سعید عابدینی خرمی و عباس بهجو
گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی

چکیده

تشکیل کمپلکس مولیبدنیوم (VI) با L-آسپارتیک اسید به روش اندازه گیری زاویه چرخش توسط پلاریمتر مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده که در محدوده pH ۵ الی ۵/۶ کمپلکس از نوع ۱:۱ تشکیل می شود. ثابت پایداری کمپلکس تشکیل شده در pH ۵/۸، $\pm 0/1^{\circ}\text{C}$ ۲۵، و قدرت یونی ۰/۱۵ مول بر لیتر سدیم پرکلرات اندازه گیری شده است. همچنین ثابتهای تفکیک این آمینواسید در شرایط گفته شده به روش تیتراسیون پتانسیومتری تعیین گردیده است.

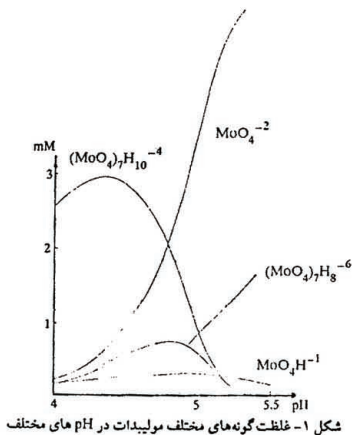
مقدمه

با پژوهش ها و بررسی هایی که انجام گرفته است، مشخص شده که در بعضی از آنزیم های میکروارگانیسم ها، گیاهان و جانوران، مولیبدنیوم از نظر بیولوژیکی و بیوشیمیایی نقش بسیاری دارد (۱-۵). به همین علت تشکیل کمپلکس های مولیبدنیوم و بررسی پایداری آنها با لیگاندهای بیولوژیکی اهمیت خاصی داشته و به شدت مورد توجه قرار گرفته است.

واکنش های تعادلی مولیبدنیوم (VI) در محیط های مائی اسیدی، به علت تشکیل گونه های بسیار متنوع چند هسته ای و تک هسته ای (۷، ۶، ۱)، بررسی تشکیل کمپلکس را بسیار مشکل کرده است، (شکل ۱).

همچنین در محیط‌های قلیایی، به علت پایداری بسیار زیاد یون مولیبدات، عملاً تشکیل ترکیب کمپلکس میسر نیست (۸، ۶، ۱).

در این مقاله تشکیل کمپلکس مولیبدنوم (VI) در محیط مائی با L-آسپارتیک اسید در محدوده pH ۵ الی ۶/۵ در دما $25 \pm 0/1^\circ\text{C}$ ، و قدرت یونی ۰/۱۵ مول بر لیتر سدیم پرکلرات به روش چرخش نوری مورد مطالعه قرار گرفته و ثابت پایداری آن محاسبه گردیده است.



قسمت تجربی

مواد شیمیایی - سدیم پرکلرات، پرکلریک اسید، اسید تیئروکسید و L-آسپارتیک اسید از کمپانی Merck و مولیبدات سدیم از کمپانی BDH تهیه شده‌اند. محلول اسید پرکلریک رقیق شده با محلول استاندارد KHCO_3 تعیین غلظت گردیده است. محلول ۵۰ درصد وزنی تیئروکسید سدیم فاقد یون کربنات پس از عبور از یک فیلتر شیشه‌ای در یک ظرف پلی اتیلن نگهداری شده و در هنگام مصرف با اسید پرکلریک استاندارد تعیین غلظت گردیده است. تمام مواد شیمیایی مصرف شده از درجه خلوص بالا بوده‌اند. در تمام آزمایش‌ها

از آب دیوار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $(\text{Ohm})^{-1} \pm 0.1/1/3$ استفاده شده است (۱۱).

اندازه گیری‌ها

تمام اندازه گیری‌ها در دما ثابت $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ و قدرت یونی 0.15 مول بر لیتر سدیم پرکلرات بوده است. pH متر مورد استفاده از کمپانی Eycla مدل PHM 2000 بوده و غلظت یون تی‌دیروژن توسط الکتروود شیشه‌ای Ingold UO 3234 و الکتروود کالومل Ingold UO 3236 اندازه گیری شده است.

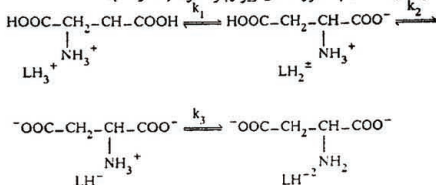
پلاریمتر مورد استفاده از کمپانی Atago مدل Polax-D مجهز به لامپ سدیم و از سلی به طول 20 سانتیمتر استفاده شده است. برای تهیه هر محلول در pH ثابت $8/5$ ابتدا دو محلول با غلظت معین یکسان از MoO_4^{2-} و L -آسپارتیک اسید تهیه شده، به طوری که قدرت یونی محلول اول 0.15 مول بر لیتر از سدیم پرکلرات و قدرت یونی محلول دوم 0.15 مول بر لیتر از تی‌دیروکسید سدیم بوده، سپس با تیترا نمودن محلول اول توسط محلول دوم pH مورد نظر تنظیم گردیده است.

نتایج

چنانچه در محدوده pH 5 الی $6/5$ محلولی از مولیب‌نیوم (VI) به محلولی از L -آسپارتیک اسید افزوده شود، افزایش قابل ملاحظه‌ای در زاویه دوران، α ، دیده می‌شود، که نشانگر تشکیل گونه کمپلکس مورد نظر می‌باشد (شکل ۲ و جدول ۱). به منظور بررسی و تعیین ترکیب کمپلکس در pH ثابت $8/5$ از روش تفسیرات پیوسته، روش Job، استفاده گردیده است، (۱۲). لذا محلول‌های مختلفی از مولیب‌نیوم (VI) و L -آسپارتیک اسید و L -آسپارتیک اسید به تنهایی در غلظت‌های متفاوت تهیه و زاویه دوران هر یک توسط پلاریمتر اندازه گیری و در جدول ۲ نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ماکزیممی در مول جزئی 0.5 وجود دارد، که نشانگر ترکیب کمپلکس به صورت $1:1$ می‌باشد.

برای مشخص کردن گروه‌های الکترود دهنده در آسپارتیک اسید بررسی‌های مشابهی با لیگاند‌های L -آلانین و L -ایزولوسین با مولیب‌نیوم (VI) انجام شده، ولی هیچ‌گونه افزایشی در زاویه دوران کمپلکس فرضی مورد بحث مشاهده نگردیده و احتمال تشکیل کمپلکس بعید به نظر می‌رسد.

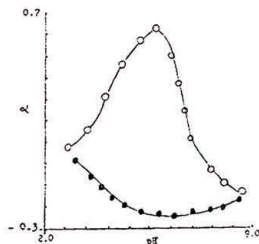
آسپارتیک اسید در pH‌های مختلف به صورت‌های زیر وجود دارد: (۱۴ و ۱۳).



جدول ۱- چرخش نوری اسپار تیک اسید در pH های مختلف

pH	α	pH	α
۰.۰۲ M، اسپار تیک اسید، ۰.۱۵ M، پرکلرات سدیم			
۳/۱۳	۰/۰۲۰	۶/۰۵	-۰/۲۳۰
۳/۶۲	-۰/۰۲۰	۶/۵۰	-۰/۲۲۵
۴/۱۵	-۰/۰۵۰	۷/۲۰	-۰/۲۲۵
۴/۴۰	-۰/۰۹۰	۷/۴۵	-۰/۲۲۰
۴/۹۲	-۰/۰۲۰۰	۷/۹۵	-۰/۲۲۰
۵/۲۸	-۰/۰۲۹۰	۸/۵۰	-۰/۱۹۰
۵/۷۴	-۰/۰۲۳۰		
۰.۰۲ M، اسپار تیک اسید، ۰.۰۲ M، مولیدات سدیم، ۰.۱۵ M، پرکلرات سدیم			
۳/۱۳	۰/۴۰۰	۶/۰۵	۰/۶۱۰
۳/۶۲	۰/۴۲۰	۶/۵۰	۰/۳۵۵
۴/۱۵	۰/۵۵۵	۷/۲۰	-۰/۰۲۰
۴/۴۰	۰/۵۶۵	۷/۴۵	-۰/۰۲۵
۴/۹۲	۰/۵۹۰	۷/۹۵	-۰/۰۴۰
۵/۲۸	۰/۶۲۰	۸/۵۰	-۰/۰۳۰
۵/۷۴	۰/۶۳۵		

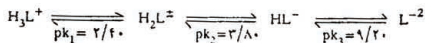
مقادیر ثابت تفکیک اسپار تیک اسید در شرایط گفته شده، به روش تیتراسیون پتانسیومتری اندازه گیری شده است و عبارتند از: $PK_1 = ۲/۴۰$ ، $PK_2 = ۳/۸۰$ ، $PK_3 = ۹/۲۰$



شکل ۲- نمایش تغییرات چرخش نوری بر حسب pH، (●) اسپار تیک اسید ۰.۰۲ مولار، (O) اسپار تیک اسید ۰.۰۲ مولار + مولیدنیوم (VI) ۰.۰۲ مولار

بحث

نتایج دوران نوری نشان داده که در pH ۵/۸ کمپلکس مولیبدنیوم (VI) با آسپارتیک اسید به صورت ۱:۱ می باشد. سه گروه تشکیل دهنده کمپلکس در آسپارتیک اسید (دو گروه کربوکسیل و یک گروه α آمین) می توانند در تشکیل کمپلکس با یک یون فلزی نقش داشته باشند. لذا این آمینواسید می تواند به صورت یک لیگاند دو و یا سه دندانه در تشکیل کمپلکس شرکت نماید. اما چون آلانین و ایزولوسین در شرایط مشابهی با مولیبدنیوم (VI)، کمپلکس تشکیل نمی دهند، احتمالاً آسپارتیک اسید در pH مورد مطالعه، با استفاده از گروه های کربوکسیل و گروه آمین به صورت یک لیگاند سه دندانه عمل می کند. همان طور که گفته شد آسپارتیک اسید در محیط های مائی بر حسب pH شکل های زیر را دارد.



جدول ۲- مقادیر زاویه چرخش برای سیستم آسپارتیک اسید و مولیبدنیوم (VI)

$$[\text{MO(VI)}] + [\text{ASP.Acidi}] = 5/00 \times 10^{-2} \text{ M در حالت}$$

مول جزئی Mo	$\alpha_{(\text{MO}+\text{ASP})}$	α_{ASP}	$\Delta \alpha$
۰/۰	-۰/۲۱۵	-۰/۲۱۵	۰/۰۰۰
۰/۱	-۰/۱۱۰	-۰/۲۰۰	۰/۰۹۰
۰/۲	-۰/۰۲۵	-۰/۱۹۵	۰/۱۷۰
۰/۳	۰/۰۸۵	-۰/۱۶۰	۰/۲۴۵
۰/۴	۰/۱۵۵	-۰/۱۴۰	۰/۲۹۵
۰/۵	۰/۲۵۰	-۰/۱۲۵	۰/۳۷۵
۰/۶	۰/۲۵۵	-۰/۱۱۵	۰/۳۷۲
۰/۷	۰/۲۵۰	-۰/۰۶۵	۰/۳۱۵
۰/۸	۰/۲۳۰	-۰/۰۵۵	۰/۲۸۵
۰/۹	۰/۰۹۰	-۰/۰۲۵	۰/۱۱۵
۱/۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰

که H_3L^+ ، H_2L^+ ، HL^- و L^{2-} نشانگر شکل‌های مختلف آسپارتیک اسید در یک محلول بر حسب pH می‌باشند. در pH مورد مطالعه، $5/8$ ، ثابت تشکیل کمپلکس $1:1$ بر اساس روش تغییرات پیوسته و با استفاده از برنامه کامپیوتری Harvard Graphic به روش غیرخطی حداقل مربعات تعیین شده است. در pH مورد مطالعه، غلظت گونه‌های H_2L^+ و L^{2-} قابل اغماض بوده و می‌توان چرخش کل محلول، α_1 ، در نقطه ماکزیم (مول جزئی مولیبدینوم = $0/5$)، را به علت کمپلکس تشکیل شده و گونه‌های مختلف آسپارتیک اسید آزاد دانست و رابطه (۱) را بیان نمود.

$$\alpha_1 = \alpha_c + \alpha_{\text{HL}^-} + \alpha_{\text{H}_2\text{L}^+} + \alpha_{\text{HL}^-} \quad (1)$$

که α_{HL^-} ، $\alpha_{\text{H}_2\text{L}^+}$ و α_c به ترتیب نشان دهنده چرخش گونه‌های HL^- ، H_2L^+ و کمپلکس می‌باشند. باتوجه به اینکه مقدار چرخش هرگونه متناسب با غلظت همان گونه است، رابطه (۲) به دست می‌آید.

$$\alpha_1 = k_c[C] + k_{\text{H}_2\text{L}^+}[\text{H}_2\text{L}^+] + k_{\text{HL}^-}[\text{HL}^-] \quad (2)$$

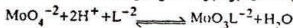
که k ها ضرایب چرخش مولی مربوط به هرگونه هستند. همچنین بر طبق قانون بقای جرم،

$$C_L = [C] + [\text{H}_2\text{L}^+] + [\text{HL}^-] \quad (3)$$

که C_L غلظت کل لیگاند می‌باشد. مقادیر H_2L^+ و k_{HL^-} از طریق نمودار α بر حسب pH، شکل ۲، در pH یک غلظت گونه‌های مورد نظر به ماکزیم مقدار خود رسیده باشند (در pH های $3/10$ و $6/50$) محاسبه شده است. همچنین مقدار k_c توسط اندازه‌گیری α در $5/8$ pH برای محلولی که شامل $10^{-2} \times 0/11$ مول بر لیتر از مولیبدینوم (VI) و $10^{-3} \times 1/00$ مول بر لیتر آسپارتیک اسید، که تمام لیگاند برای تشکیل کمپلکس به مصرف رسیده، محاسبه گردیده است. مقادیر محاسبه شده عبارتند از:

$$k_c = 81/5 \text{ و } k_{\text{HL}^-} = 2/1, \text{H}_2\text{L}^+ = 22/5$$

تشکیل کمپلکس تری اکسو مولیبدینوم (VI) با آسپارتیک اسید بر طبق واکنش زیر است (۶).



ثابت پایداری کمپلکس، k_s ، عبارت است از:

$$k_s = \frac{[\text{MoO}_3\text{L}^{-2}]}{[\text{MoO}_4^{-2}][\text{H}^+]^2[\text{L}^{2-}]} \quad (4)$$

باتوجه به روابط (۲) و (۳) و ثابت تفکیک گونه H_2L^+ ، نتیجه می‌شود که،

$$[\text{MoO}_3\text{L}^{-2}] = \frac{k_2 C_L - (k_2 + [\text{H}^+])([\text{HL}^-])}{k_2} \quad (5)$$

$$[\text{H}_2\text{L}^+] = \frac{\alpha_1 [\text{H}^+] - k_c C_L [\text{H}^+]}{k_2 k_{\text{HL}^-} - k_2 k_c + k_{\text{H}_2\text{L}^+} [\text{H}^+] - k_c [\text{H}^+]} \quad (6)$$

$$[\text{HL}^-] = \frac{\alpha_1 k_2 - k_c C_L k_2}{k_{\text{HL}^-} k_2 - k_c k_2 + k_{\text{H}_2\text{L}^+} [\text{H}^+] - k_c [\text{H}^+]} \quad (7)$$

$$[\text{MoO}_4^{-2}] = C_M - [\text{MoO}_3\text{L}^{-2}] \quad (۸)$$

$$[\text{L}^{-2}] = \frac{[\text{H}_2\text{L}^{+2}][\text{H}^{+}]}{[\text{HL}]} \quad (۹)$$

باتوجه به روابط فوق ثابت پایداری قابل محاسبه است. محاسبات نشان داده که لگاریتم ثابت پایداری در pH ۵/۸ در شرایط بیان شده عبارت است از:

$$\text{Log } k_3 = ۱۸/۳ \pm ۰/۱$$

بر طبق مطالعات انجام شده توسط Rubenstein و همکاران (۹)، کمپلکس‌های مولیبدنوم (VI) معمولاً دارای هسته مرکزی MoO_3 می‌باشد. به این ترتیب مولیبدنوم (VI) دارای سه جایگاه تشکیل کمپلکس بوده و می‌تواند با سه اتم دهنده الکترون ترکیب کمپلکس را ایجاد نماید (۱، ۹). بنابراین احتمال تشکیل کمپلکس‌هایی با نسبت مولی ۱:۲ و ۱:۳ از لیگاند و فلز در محیط مانی و pH مورد مطالعه بسیار بعید به نظر می‌رسد (۱۰).

Abstract

Equilibria of the reaction of Molybdenum(VI) with aspartic acid have been studied in aqueous solution of pH 5 to 6.5 using optical rotation method at constant ionic strength of 0.15 mole per liter sodium perchlorate and 25 ± 0.1 °C. Our studies have shown that aspartic acid forms a mononuclear complex of 1:1 with Mo(VI) at pH 5.8. The stability constant of this complexation has been determined.

Reference:

- 1- Funahashi, S; Kato, Y; Nakayama, M; Tanaka, M. *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 1752.
- 2- (a) Stiefel, E. I. *Prog. Inorg. Chem.* 1976, 22, 1,
(b) Wentworth, R. A. D. *Coord. Chem. Rev.* 1976, 18, 1.
- 3- Kendrick, M. J.; May, M. T.; Plishka, M. J.; Robinson, K.D.;
Metals in Biological Systems, Ellis Horwood: New York, 1992.
- 4- El- Ichro, O. *General Principles of Biochemistry of the Elements*; Plenum Press: New York, 1987.
- 5- Sykes, A. G. *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, Vol. 3, Academic Press: New York, 1984.
- 6- Johansen, E. S.; Jons, O. *Chem. Acta Scand.*, 1981, 35, 233.
- 7- Cruyagen, J. *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 552.
- 8- Cotten, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1972.
- 9- Rubenstein, D. L.; Greenberg, M. S.; Sætre, R. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 1241.
- 10- Spence, J. T.; Chang, H. Y. *Inorg. Chem.* 1963, 2, 319.
- 11- Gharib, F.; Zare, K.; Khorrami, S. A. *J. Chem. Eng. Data* 1995, 40, 186.
- 12- Beck, M. T.; Nagypal, I. *Chemistry of Complex Equilibria*; Ellis Horwood Limited: New York, 1990.
- 13- Lehninger, A. L. *Biochemistry*; 2nd., Worth Publishers Inc.: New York, 1975.
- 14- Chang, R. *Physical Chemistry with Applications to Biological Systems*; MacMillan Publishing Co. Inc.: New York, 1977.