

تأثیر محیط واکنشی بر پایداری کمپلکس‌های عناصر نادر خاکی با اسید آمینه

سید محمود فرش پور رضائی* و. پ. ک. جاداو

گروه شیمی، دانشکده اسماعیل یوسف، دانشگاه بمبئی، هندوستان.

چکیده

اسیدهای آمینه به جهت داشتن هر دو موضع نیتروژن و اکسیژن که دهندگان الکترون میباشند و برای کوئوردینه شدن مهیا هستند، میل زیادی به تشکیل کمپلکس‌های پایداری با عناصر دارند، و نیز لانتانیدها به جهت شناسائی، جداسازی‌شان از یکدیگر و همینطور استخراجشان، به خاطر شباهت زیادی که به یکدیگر دارند از اهمیت بسیاری برخوردارند. لذا مطالعه سیستم‌های لانتانون - اسید آمینه توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. در این کار تحقیقاتی، این گونه سیستمها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و تأثیر حلال بر پایداری آنها بحث شده است. این بررسی با روش تیتراسیون پتانسیومتری کلوین - جرم انجام شده و با محاسبه پارامترهای مختلف از قبیل \bar{n} و $\bar{n}A$ و PL و بکار بردن مقادیر بدست آمده، ثابت پایداری سیستم‌های پروتون - لیگاند و فلز - لیگاند گزارش گردیده است.

حلالهای مورد استفاده عبارتند از: آب، دی متیل سولفاکسید، دی متیل فرمامید، متانول و ایزوپروپانول به نسبت ۵۰ درصد حلال و آب.

J.Sci.Univ.Tehran, Vol.22 , no.1 (1996), PP.99-107

Solvent effects on the stability of aminoacid earth complexes

S.M.Farshpour Rezaei and P.K. Jadav

Dept. of Chemistry, Faculty of Science, University of Bombay, India.

Abstract

The nitrogen and oxygen donor sites in close proximity of the aminocarboxylic acid groups in aminoacids, tends to form stable complexes with metal ions, and also lanthanide ions are gaining increasing importance due to their close resemblance and the need to extract and separate them from each other.

In present investigation the aminoacid-Rare earth systems have been studied. This study is undertaken by the Calvin-Bjerrum's potentiometric titration technique. \bar{n} , \bar{n}_A and PL is determined. Using these values the metal-ligand and proton-ligand stability constants have been determined and reported. The solvents used were: water and 50% DMSO, DMF, Methanol and isopropanol.

مقدمه

در سالهای اخیر تحقیقات وسیعی در مورد شیمی کوئوردیناسیون انجام گرفته است، این امر در غالب تحقیقات در مورد پایداری کمپلکسها [1,2] و یا بصورت بازنگری [3,4] انجام شده است.

تشکیل کمپلکسها با ترکیب دو گونه شیمیائی که یکی از آنها لیگاند نامیده می شوند انجام می پذیرد.

اتم فلز که اتم مرکزی نام دارد توسط تعدادی آنیون یا ملکولهای بی اثر که همان لیگاندها هستند احاطه می شوند. مطالعه روی لانتانیدها نیز در سالهای اخیر از جهت این که این عناصر در بازیابی سوخت های هسته ای [5] کاربرد داشته و کیلات های بعضی از این عناصر بعنوان ماده افزودنی ضد ضربه (Antiknock additive) [6] و غیره مورد استفاده قرار می گیرند در صنعت مورد توجه می باشند. از اینرو

نگهداشتن دما) از ترموستات استفاده شده است.

عوامل مؤثر در پایداری کمپلکسها

عوامل زیر در پایداری کمپلکسها دخالت دارند:

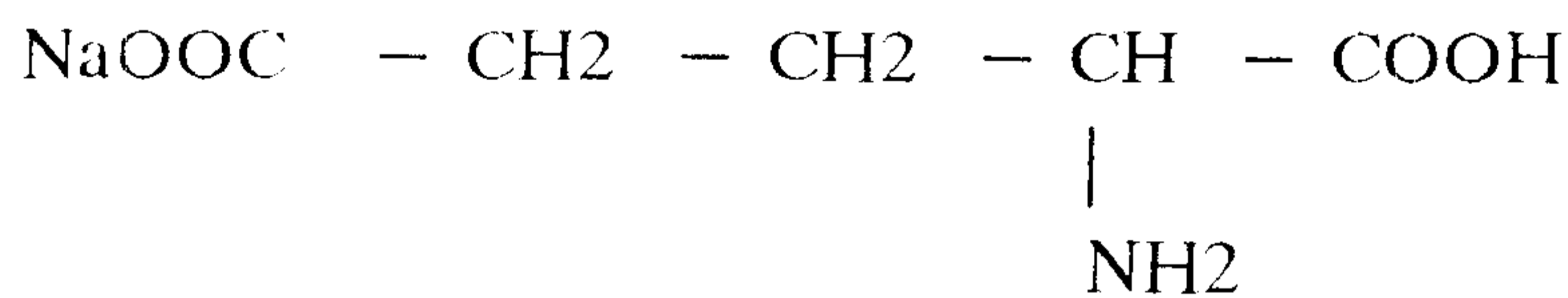
قدرت یونی، دما، ساختمان کمپلکس، غلظت واکنشگر و PH محلول.

با مراجعه به کارهای انجام شده مشاهده گردید که در مورد سیستمهای اسید گلو تامیک با عناصر نادر خاکی (Rare-earths) کار پژوهشی زیادی انجام نشده است بویژه در مورد سیستم ملخ سدیم اسید گلو تامیک.

مواد، محلولها، تهیه و تخلیص آنها:

۱- آب: آب یون زدائی و دوبار تقطیر شده جهت تهیه محلولها و نیز بعنوان محیط مائی (آبی) مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- لیگاند: ملخ سدیم اسید گلو تامیک MS (L)G با فرمول زیر بعنوان لیگاند انتخاب و مورد استفاده قرار گرفته است.



بدین منظور مقدار معینی از کریستال این اسید را وزن کرده و با استفاده از آب دوبار تقطیر شده تا رقت مورد نظر (0.05M) به حجم رسانیده و سپس محلول تهیه شده با متد Sorenson Formal استاندارد گردیده است.

۳- محلول EDTA: ملخ سدیم اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA) از نوع AnalaR را به مقدار معین در آب دوبار تقطیر شده حل نموده و تا رقت مورد نظر (0.05M) به حجم میرسانیم. این محلول با استفاده از روشهای متداول [8] استاندارد گردیده است.

۴- حلالها: آب دوبار تقطیر شده بعنوان حلال آبی

مطالعه و تحقیق بر روی این کمپلکسها پیشنهاد گردید که با انجام آن ضمن محاسبه پارامترهای گوناگون از قبیل \bar{n} و $\bar{n}A$ و PL ثابت پایداری سیستم پروتون - لیگاند و فلز - لیگاند محاسبه و گزارش گردیده است و تاثیر محیط واکنشی نیز بر پایداری کمپلکسها مورد بحث قرار گرفته است.

روشهای متداول در مطالعه کمپلکسها

مطالعات چشمگیری توسط پژوهشگرانی چون Bjerrum در سال ۱۹۴۱ [7] Calvin, Martel و غیره در مورد تشکیل کمپلکسها در محیط آب و مخلوط حلالها انجام شده است. این محققین نشان داده اند که تشکیل کمپلکسهای فلزات با جابجائی پروتون از ملکول لیگاند صورت می پذیرد.

این گونه مطالعات با روشهایی از قبیل استفاده از اشعه ایکس، کلریمتری، الکترولیز، پتانسیومتری، پلاروگرافی و کروماتوگرافی قابل انجام میباشد، که در بین کار از روش پتانسیومتری استفاده شده است.

روش کلوین - جرم:

این روش شامل تیتراسیونهای زیر شد:

۱- تیتراسیون اسید

۲- تیتراسیون لیگاند (محلول محتوی اسید + لیگاند)

۳- تیتراسیون فلز (محلول محتوی اسید - لیگاند + ملح

فلز)

در تمام تیتراسیونها، مقدار حجم محلول تیتراکننده و قدرت یونی با استفاده از مقدار لازم و معینی از حلال، توسط KCl ثابت نگهداشته شده است. این تیتراسیونها در محیط بی اثر نیتروژن انجام شده و جهت کنترل دما (ثابت

(Aqueous) استفاده شده است. حلالهای دیگر شامل دی متیل فرمامید، دی متیل سولفاکسید، متانول و ایزوپروپانول می باشند.

از میان حلالهای بالا متانول و ایزوپروپانول با روش استاندارد [9] تخلیص و مورد استفاده قرار گرفته است.

۵- محلول فلزات: اکسید فلزات لانتانوم، نئودیمیم، سامریم و دیسپروسیوم محصول شرکت Rare - earth India LTd را تحت تأثیر اسید نیتریک غلیظ به نیترات تبدیل کرده و پس از تهیه محلولهای استاندارد به کمک EDTA به عنوان محلول نمک فلزی بکار برده شده اند.

۶- هیدروکسید سدیم عاری از کربنات: این محلول هم با روشهای متداول [10] تهیه شده و جهت تیتراسیون در سراسر این کار مورد استفاده قرار گرفته است.

PH متر: از PH متر سیستمونیک مدل ۳۳۵ با استفاده از Combined electrode جهت اندازه گیری PH محلولهای تحت آزمایش استفاده شده است که دقت آن بین 0.01 واحد PH می باشد. تیتراسیونها در جو ازت انجام گرفته و زمان هر تیتراسیون حدود ۱۵ دقیقه و هر آزمایش دوبار تکرار شده بطوریکه اختلاف مقادیر PH بدست آمده بین ± 0.01 واحد PH بوده است.

قدرت یونی (0.045 M KCL) و دمای تیتراسیون در ۳۰ درجه سانتیگراد در سراسر طول سنجش ثابت نگهداشته شده اند و از KCL به عنوان تنظیم کننده قدرت یونی استفاده شده است.

بحث و نتایج

۱- سیستم پروتون - لیگاند: در محاسبه ثابت پایداری فلز - لیگاند، محاسبه مقادیر ثابت پایداری پروتون لیگاند ضروری می باشد. این ثابتها با متدی که توسط IRVING & ROSSTI پیشنهاد شده است [11] محاسبه

شده اند.

محاسبه مقادیر شمار پروتون number Proton \bar{n}_A

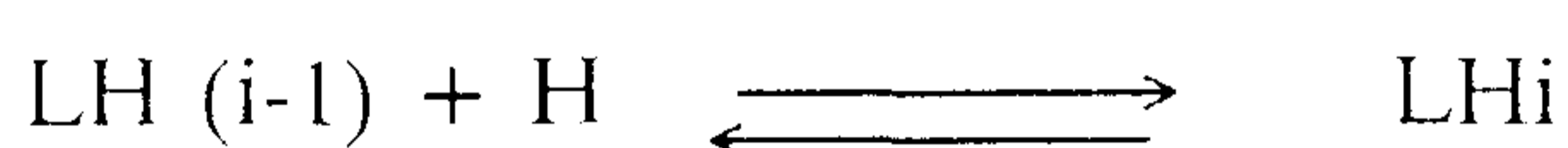
منحنی تغییرات PH در مقابل مقادیر بازهای بکار برده شده در کاغذهای گراف مدرج بزرگ رسم شده و بدینوسیله مقادیر V1 و V2 مربوطه را بدست میاوریم. با داشتن این مقادیر و با استفاده از کامپیوتر مقادیر ثابت پایداری پروتون - لیگاند با استفاده از متد Least - Squares محاسبه شده است.

$$\bar{n}_A = Y + \frac{(V1-V2)(N+E^0)}{(V^0+V1)T^0L}$$

در مورد ملح سدیم اسید گلو تامیک $Y=1$ می باشد.

انحلال یک گروه عامل اسیدی موجود در عامل

کمپلکس کننده بصورت زیر انجام می پذیرد:

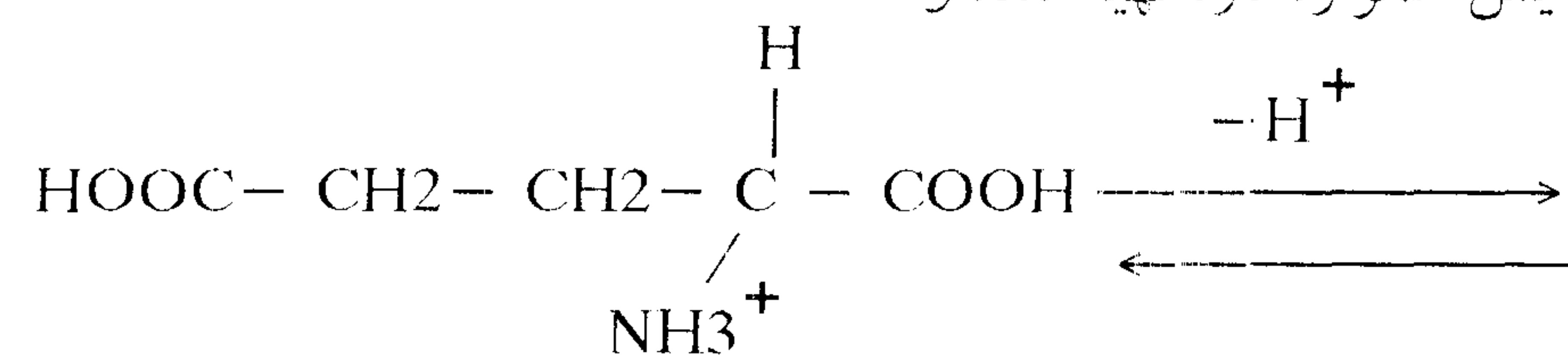


در عامل کمپلکس کننده، گروه کربوکسیلیک ($-C(=O)OH$) مجاور گره آمینه ($-NH_2$)، گروه کربوکسیلیک و گروه ($-C(=O)OH$) دور تر به گروه آمینه گروه β نامیده میشود.

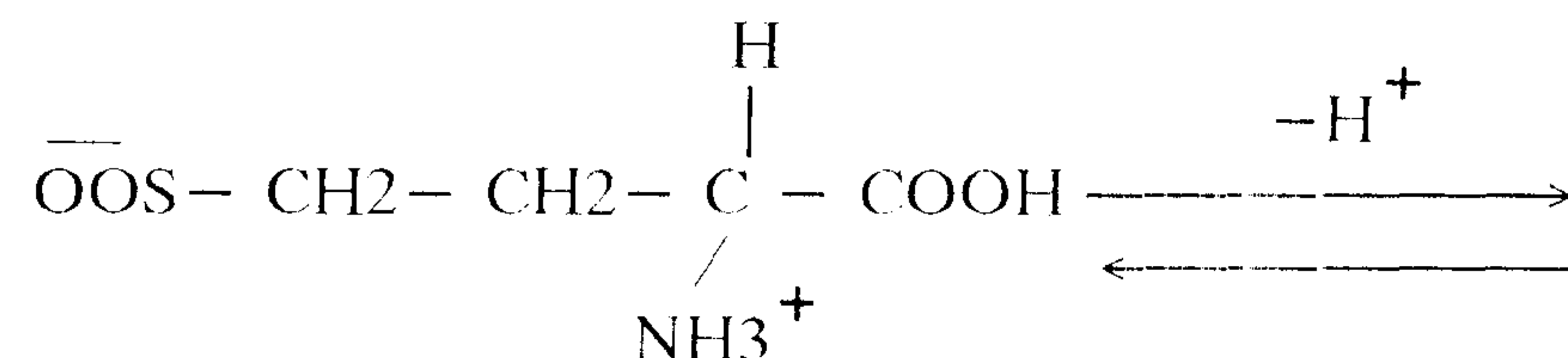
در محیط اسیدی ملح سدیم گلو تامیک اسید MS (L) دارای خصوصیات مشابهی با اسید گلو تامیک می باشد. انحلال ملکولهای پروتونه شده اسید آمینه بصورت زیر انجام می گیرد.

در اینگونه آزمایشات احتمال بروز هیدرولیز وجود دارد که جهت جلوگیری از این امکان موارد زیر احتیاطاً مورد توجه قرار گرفته است.

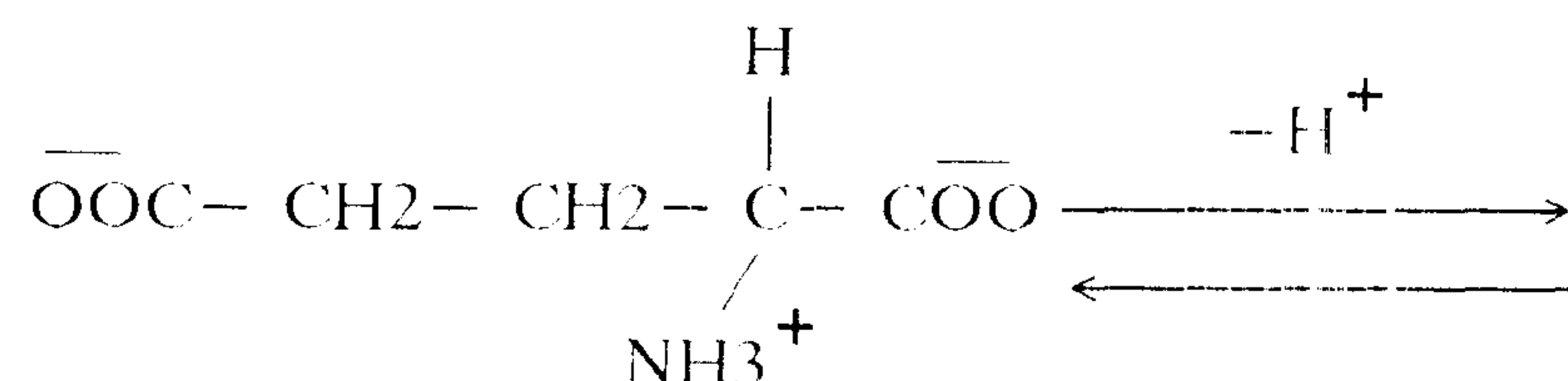
الف - محلولهای تحت آزمایش همواره تاز به تهیه شده و



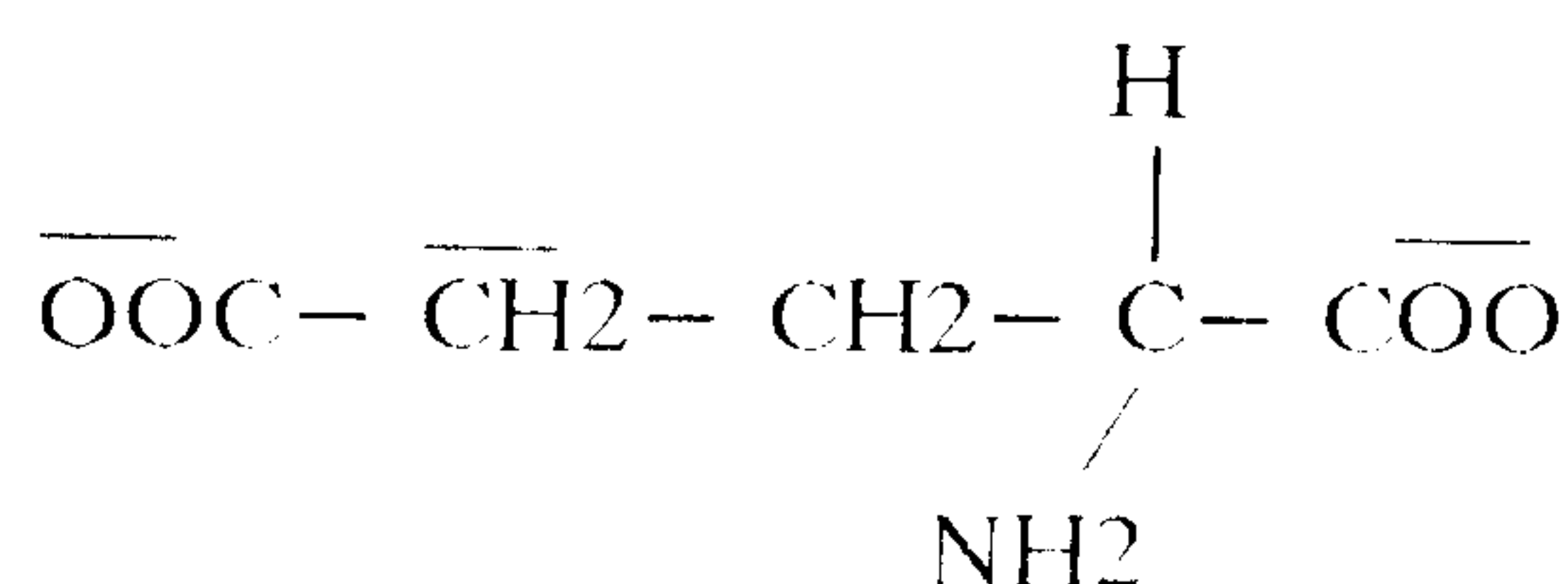
PROTONATED AMINO ACID MOLECULE



GLUTAMIC ACID ANION I



GLUTAMIC ACID ANION II



GLUTAMIC ACID ANION III

در حلالهای مخلوط با آب، یکی از عوامل مؤثر در ثابت پایداری سیستم پروتون - لیگاند، محیط واکنشی (حلال) می باشد، مشاهده گردیده است که ترتیب (Sequence) پایداری سیستم پروتون - لیگاند بصورت زیر می باشد.
متانول < دی متیل سولفاکسید < ایزوپروپانول < دی متیل فرمامید < آب

۲- ثابت پایداری سیستمهای فلز - لیگاند:

متد تیتراسیون Calvin - Bjerrum جهت تعیین ثابت پایداری سیستمهای فلز - لیگاند مورد استفاده قرار گرفته است.

زمان تیتراسیون بین ۱۵ تا ۲۰ دقیقه بوده است.
ب - غلظت عامل کمپلکس کننده (reagent) بسیار پائین در نظر گرفته شده است.

ج - در تهیه محلولهای تحت مطالعه، غلظت اسید نیز پائین انتخاب شده است.

د - تیتراسیونها در محیط ازت انجام شده اند.

مشاهده گردید که مقادیر πA بدست آمده برای حلالهای مختلف بین ۰ تا ۳ بوده که نشان دهنده تشکیل کمپلکس پروتون - لیگاند به نسبت ۱:۳ میباشد.
مقادیر Logk محاسبه شده در جدول شماره یک نشان داده شده است.

\bar{n} (Ligand number) معادله زیر مورد استفاده قرار گرفته شده است:

$$\bar{n} = \frac{(V_3 - V_2)(N + E^0)}{(V^0 + V_1)\bar{n}A - T^0 M}$$

مقادیر \bar{n} محاسبه شده در این کار در تمام موارد بین ۰ تا ۲ می باشند که نشان دهنده تشکیل کمپلکس 1:2 است. در این کار بحز موارد استثنائی، یک افزایش عمومی در ترتیب پایداری سیستم فلز - لیگاند مشاهده شده است. در مورد لانتانیدها با توجه به "Lanthanide contraction" انتظار می رود که ثابت پایداری فلز - لیگاند با کاهش شعاع یونی افزایش یابند. بنابراین ترتیب پایداری یون فلزات مورد مطالعه بایستی به قرار زیر باشند:



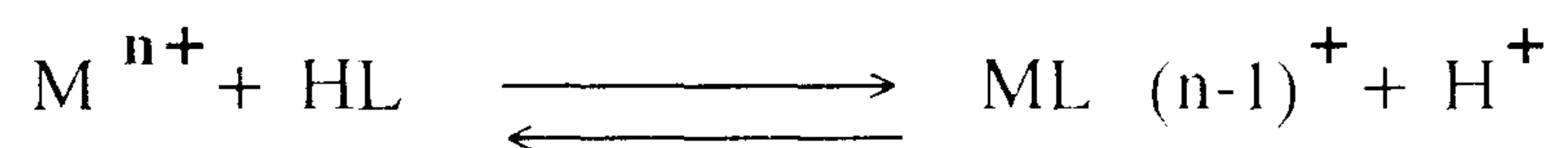
این ترتیب توسط محققین زیادی نشان داده شده است [13,14]. در این کار در سیستم حلال آب نیز همین ترتیب دیده شده است.

در مورد حلال DMF ترتیب بالا در مورد نئودیمیم - سامریم و حلال DMSO، نئودیمیم - سامریم و لانتانوم - سامریم و همینطور در مورد حلال متانول، نئودیمیم - دیسپروسیوم و نئودیمیم - سامریم دیده شده است.

در مورد حلال ایزوپروپانول این ترتیب با نئودیمیم - دیسپروسیوم، نئودیمیم و سامریم و لانتانوم، سامریم مشاهده گردیده است.

بنابراین در مجموع از مقادیر بدست آمده از ثابت پایداری، مشاهده گردیده که نئودیمیم و سامریم در اغلب سیستمهای حلالهای مورد مطالعه، ترتیبی را که انتظار میرفته است نشان داده اند. لانتانوم و دیسپروسیوم بک ترتیب غیر عادی (abnormal) را نشان داده اند این ترتیب غیر عادی ممکن است به خاطر عواملی چون: ثابت دی

آزمایش نشان میدهد که جابجائی منحنی تیتراسیون فلزات، پشت منحنی های لیگاند زمانی رخ می دهد که پروتونها جهت تشکیل کمپلکس فلز با لیگاند آزاد شده باشند:



در حین انجام تیتراسیون هیچگونه رسوبی تشکیل نگردید.

آزاد شدن پروتونها در محلول به دو صورت زیر امکان پذیر می باشد:

الف - دخالت عامل کمپلکس کننده (Reagent)

ب - هیدرولیز یون فلزات نیز ممکن است باعث آزاد شدن پروتون گردد.

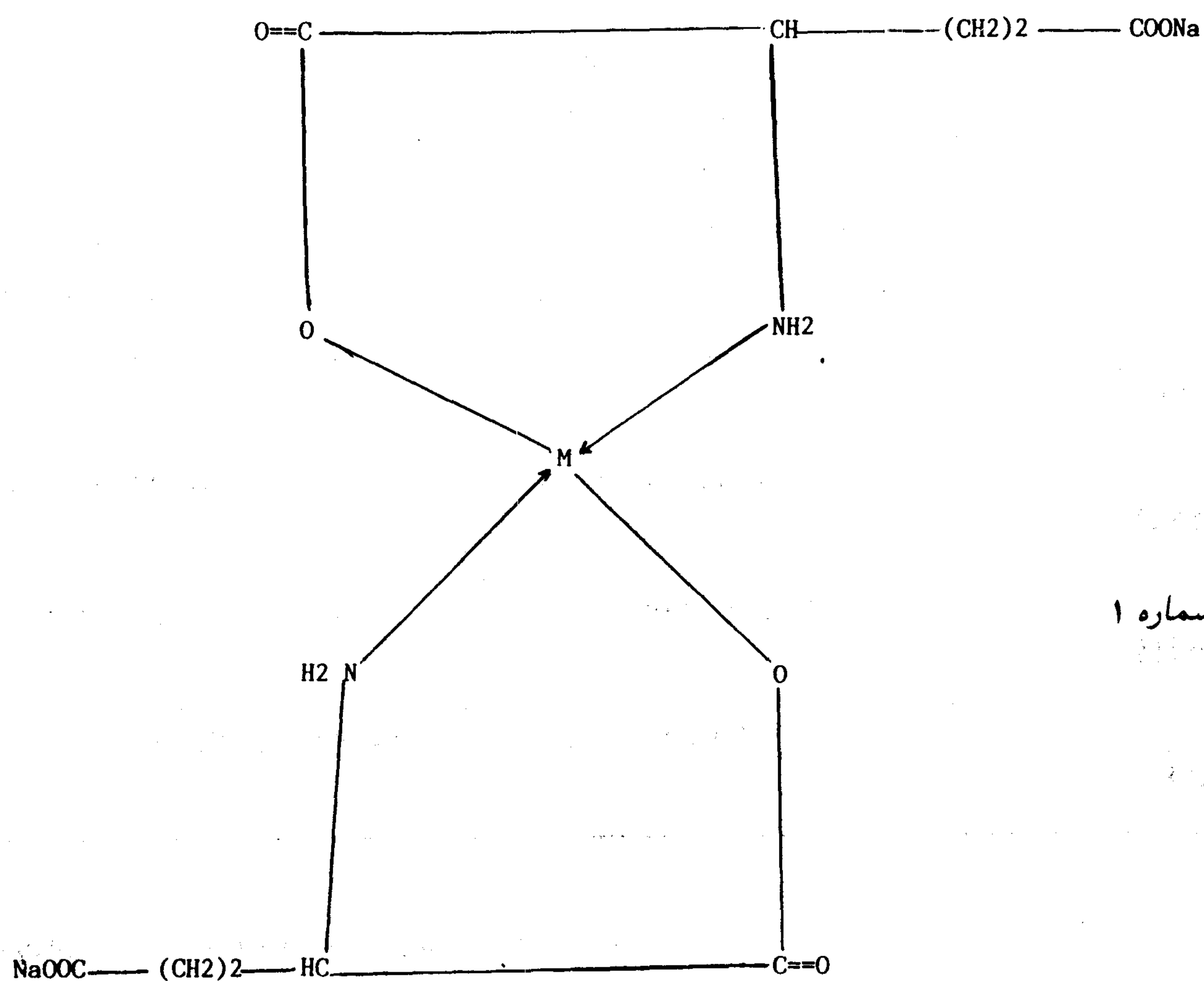
همانطوریکه قبلاً نیز اشاره شد، امکان انجام واکنش هیدرولیز در این کار نمی باشد زیرا احتیاطهای لازم جهت جلوگیری از هیدرولیز شدن انجام شده است.

Logk در مورد این سیستمها در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

E.Doody و N.C.Li [12] نشان داده اند که کمپلکس شدن اسید گلوتامیک با فلز مس با جابجائی اتم هیدروژن گروه کربوکسیلیک صورت گرفته که در نتیجه باعث کمپلکس شدن یون فلز با اتم اکسیژن گروه کربوکسیلیک و اتم نیتروژن گروه آمینه مجاور گردیده است، بدین ترتیب ساختمان کمپلکس با تشکیل یک حلقه ۵ ضلعی به صورت زیر پیشنهاد شده است: (شکل شماره ۱)

محاسبه مقادیر \bar{n} :

مقادیر V3 را از روی منحنی تیتراسیون فلز در مقابل NaOH بدست آورده و جهت محاسبه شمار لیگاند



شکل شماره ۱

الکترونیک، پیوند هیدورژنی، حلالیت پروتون و بازیستیه برخی از پژوهشگران گزارش شده است. [15,16].
بودن حلالها باشند.

این رفتار غیر عادی لانتانوم و دیسپروسیوم توسط

جدول شماره (۱) ثابت پایداری پروتون - لیگاند در ۳۰ درجه سانتی گراد

و در حلال‌های مختلف (آب + حلال ۵۰٪) و حلال آب

حلال	Log K1	Log K2
آب	9.521	13.402
دی متیل فرمامید (DMF)	9.630	13.469
دی متیل سولفوکسید DMSO	10.681	14.074
متانول MeOH	9.876	15.470
ایزوپروپانل IPA	10.095	13.831

جدول شماره ۲- ثابت پایداری فلز- لیگاند در ۳۰ درجه سانتی گراد و حلال‌های مختلف (آب + حلال ۵۰٪) و حلال آب

	Log k1	Log K2
حلال	La Nd Sm Dy	La Nd sm Dy
آب	4.880 4.838 4.474 9.979	6.378 7.634 9.099 15.344
دی متیل فرمامید (DMF)	6.884 6.972 11.045 6.293	11.217 10.553 22.211 10.328
دی متیل سولفوکسید DMSO	11.334 6.206 11.350 10.718	19.399 11.510 20.789 19.054
متانول MeOH	11.288 12.188 11.051 8.771	20.049 21.939 22.028 15.430
ایزوپروپانول IPA	8.479 7.223 11.024 7.504	14.416 11.692 18.731 13.303

References

- [1] A.E. Martell, and L. G., Sillen, Stability constants of metal complexes Burlington House, London, WIVOVN . SPL. Publ. 17, the Chemical Soc ,(1964)
- [2] A. W. Martel, And L. G., Sillen., Stability constants of metal complexes , the chem. Soc., Burlington House London SPL publ . 25, (supi No: 1) . (1971)
- [3] R. H. Holm, G. W. Everest, and A., Chakravorty, Prog. Inorg. Chem. 7, 88 (1966).
- [4] S. Yamada, Y. Kuge, and K., Yamanouch, Bull. Chem . Soc., 40, 1864, (1967),
- [5] "Complexes of Rare earths' Pergamon press , 66. London. (1966).
- [6] R. E. Sievers, et al., Inorganic compounds with un usual properties R. B., Kinged, Advances in chemistry series. American chemical society , Washington D. c., 150, 2-3 (1976)
- [7] J., Bjerrum, Metal ammine formation in aqueous solntions, P. Hass, and Sons, Copenhegan (1941).
- [8] J. Basset, et al., Vogel's book of Quantitative inorganic Analysis' ELBS, 317 (1979).
- [9] A.I., VOGEL, Atext book of practical organic Chemistry, ELBS, 366-370 (1971).
- [10] A.I., VOGEL, Atext book of Quantitative inorganic Analysis, 3rd Ed.,Longman's, ,239 (1961).
- [11] H. M. Irving, and H.S., Rossotti., J. Chem. Soc., 2904 (1954).

- [12] N. C. Li, and D., DY, J, Am. Chem. Soc., 74, 4184 (1952).
- [13] R. Kumar, R. C. and G.K., Sharma, Chatr Uvedi, J. Inorg. Nucl, Chem., 43, 10, 2505 - 6 (1981).
- [14] PH. Mercy, M. P., Peerzada, and Joshi, J. D., J. Indian, chem, Soc., . 64 7 , 436 -7 (1987).
- [15] T. Moeller, and E.P., Horwitz, J.Inorg. Nucl. Chem., 12, 49 (1954).
- [16] E. H. Wheelright, F. H. Speeding and G., Schwarzenbach, J. Am. chem. Soc., 75 , 4196. (1953).