



## تعیین ثوابت تشکیل مولیبدن (VI) با آمینو اسید دی- ال - فنیل آلانین در محیط میسلی-آبی و قدرت-های یونی متنوع به روش طیف نورسنجی

مجید محمدحسینی\*، مهدی نکوئی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۸/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۸/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۹/۲۴

### چکیده

در تحقیق اخیر، هدف اصلی بررسی پروتون دار شدن، روند شلاته شدن و تعیین ثوابت پایداری ( $k_f$ ) مولیبدن (VI) با دی- ال- فنیل آلانین (DLPA) در محیط مخلوط آبی- میسلی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد است. از آنجائی که ثوابت پایداری به میزان زیاد تحت تأثیر قدرت یونی محیط قرار می گیرند، تغییر در مقادیر  $k_f$  در قدرت های یونی متنوع در گستره ی ۰/۱ تا ۰/۸ مول بر دسی متر مکعب حاصل از نمک زمینه ی  $\text{NaNO}_3$  تعقیب شد. کلیه ی متغیرهای تجربی مؤثر نیز مورد بررسی قرار گرفتند. این متغیرها شامل غلظت فلز و لیگاند، زمان، دما، مقدار عامل فعال سطحی، تأثیر حضور الکل، سرعت رویش و pH هستند. مطابق روال کلی در این مطالعات، مرحله ی اصلی تعیین نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند با استفاده از روش های تغییرات پیوسته (روش جاب) و نسبت مولی است. نتایج حاکی از تشکیل یک کمپلکس پایدار تک هسته ای با فرمول  $\text{MoO}_3\text{DLPA}^{2-}$  شامل نسبت فلز به لیگاند ۱:۱ و لگاریتم ثابت های تشکیل در بازه ی ۱۲/۲۳ تا ۱۲/۹۳ بوده که تأیید کننده ی پایداری بالقوه ی کمپلکس های مولیبدن با این آمینواسید از دیدگاه ترمودینامیکی است.

**واژه های کلیدی:** مولیبدن (VI)، دی- ال- فنیل آلانین (DLPA)، قدرت یونی، ثابت تشکیل، سدیم نیترات، روش تغییرات پیوسته (روش جاب)، روش نسبت مولی، عامل فعال سطحی، طیف نورسنجی.

### ۱. مقدمه

تا اواخر قرن نوزدهم میلادی، مولیبدن دی سولفید (مولیبدنیت) که یک کانی سیاه نرم بود با گرافیت معادل فرض می شد و هر دو ترکیب، مولیبدان یا مولیبدن نامیده شده و در برخی موارد کانی هائی از سرب محسوب می شدند. در سال ۱۷۴۵ میلادی، بنگت کویست این کانی را بررسی و دریافت که حاوی آهن، مس، گوگرد و در بعضی موارد قلع می باشد. در سال ۱۷۷۸ میلادی، کارل ویلهلم شیل مولیبدنیت را به روش تبخیر مکرر کانی با نیتریک اسید تجزیه و اکسیدی اسیدی به دست آورد. توربن برگمن پیشنهاد کرد که این اکسید ممکن است اکسید یک فلز جدید باشد. پیتزراکوب جم از احیاء اکسید با کربن حاصل از تف کافت روغن برزک، فلز مولیبدن را به دست آورد. در سال ۱۷۸۷ میلادی، جاستون

\*عهده دار مکاتبات: مجید محمدحسینی

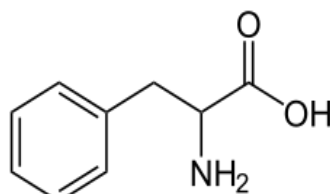
نشانی: شاهرود - دانشگاه آزاد اسلامی - دانشکده علوم - گروه شیمی

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۵۳۰ | پست الکترونیک: E-Mail: majidmohammadhosseini@yahoo.com

سی.اچ. هپرنیز از احیاء اکسید، فلز مولیبدن را تهیه و مانند روش شیل از طریق گرم کردن مخلوط مولیبدیک اسید و گوگرد توانست مولیبدنیت را ایجاد کند. در سال ۱۷۸۵، میلادی پیلتر نشان داد کانی کشف شده که مولیبدن نامیده می شود در حقیقت سولفید این فلز است [۱]. مولیبدن از نظر فراوانی در میان عناصر تشکیل دهنده پوسته زمین با پراکندگی ۱/۵ ppm در رده ی پنجاه و سوم قرار دارد. از نظر بیوژئوشیمی مشخصه ی مولیبدن اضافی موجود در خاک، رنگ زرد متمایل به نارنجی و متوقف نمودن روند رشد طبیعی گیاهان است. تنها کانی مهم مولیبدن از نقطه نظر تجاری مولیبدنیت ( $MoS_2$ ) است. این کانی حاوی والفرامیت نیز می باشد [۲].

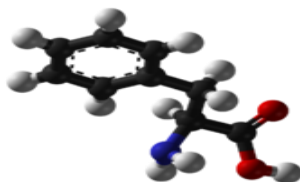
از طرف دیگر، آمینو اسیدها کربوکسیلیک اسیدهای حاوی یک گروه آمینو و یک گروه کربوکسیل هستند. تمامی بیست اسید آمینه ی موجود در پروتئین ها از نوع  $\alpha$ -آمینو اسیدها با فرمول عمومی  $RCH(NH_2)COOH$  می باشند. در این مولکولها، گروه کربوکسیل و آمینو به یک کربن  $\alpha$  اتصال دارند.

فنیل آلانین (PA) (شکل ۱)، از اسیدهای آمینه ضروری بوده و در پروتئین ها به وفور یافت می شود. در ساختمان این اسید آمینه، یک حلقه ی بنزنی و یک زنجیر جانبی آلانین شرکت دارد. این اسید آمینه، کاملاً آب گریز و تمایل زیادی برای شرکت در ساختمان برخی از پروتئین ها دارد.

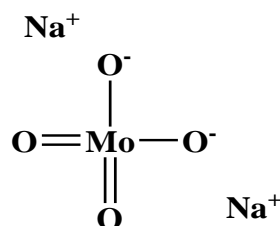
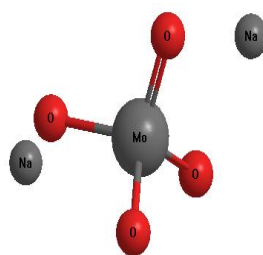


شکل ۱. ساختار مولکولی فنیل آلانین

در شکل های (۲) و (۳)، ساختار سه بعدی دی-ال-فنیل آلانین به عنوان یکی از عوامل شلاته کننده ی مولیبدن و ساختارهای مولکولی و سه بعدی سدیم مولیبدات آورده شده است.



شکل ۲: ساختار سه بعدی دی-ال-فنیل آلانین (DLPA)



شکل ۳: ساختار مولکولی و سه بعدی سدیم مولیبدات

تحقیق اخیر به تعیین ثوابت پایداری مولیبدن (VI) با آمینو اسید دی-ال-فنیل آلانین در محیط میسلی-آبی تحت قدرت های یونی مختلف به روش طیف نوری اختصاص دارد. هم چنین، کلیه ی متغیرهای شیمیائی مؤثر بر روند شلاته شدن نیز مورد بررسی قرار گرفته و بر اساس نتایج حاصله کمپلکس های مربوطه از ثبات بالا و مطلوبی برخوردار هستند.

## ۲. بخش تجربی

### ۱-۲. مواد و واکنش‌گرها

کلیه‌ی مواد مورد استفاده در این تحقیق دارای درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای بوده و در تمام موارد برای تهیه‌ی محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شده است. مواد شیمیایی مورد استفاده متعلق به شرکت Merck یا Fluka بوده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. محلول‌های مورد نیاز در این تحقیق به صورت زیر تهیه شده‌اند:

محلول مادر ۰/۰۰۱ مولار مولیبدن (VI) از حل کردن ۰/۰۲۴۲ گرم سدیم مولیبدات دو آب در آب مقطر دو بار تقطیر در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. سپس محلول  $3 \times 10^{-5}$  مولار از این محلول مادر ساخته شد. به دنبال آن محلول ۰/۰۰۱ مولار دی-ال-فنیل آلانین از حل کردن ۰/۰۱۶۵۲ گرم دی-ال-فنیل آلانین در آب مقطر دوبار تقطیر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه و سپس محلول  $3 \times 10^{-5}$  مولار از آن ساخته شد. محلول‌های  $3 \times 10^{-5}$  مولار از دی-ال-فنیل آلانین و سدیم مولیبدات در تشکیل کمپلکس‌های به نسبت حجم‌های ۱:۱ و ۱:۵ و ۱:۱۰ آن مورد بررسی قرار گرفتند. محلول‌های ۳ درصد تریتون ۱۰۰-X و ۲ مولار سدیم نیترات به ترتیب از حل کردن ۳ میلی‌لیتر تریتون و ۱۶/۹۹g از سدیم نیترات در آب مقطر و به حجم رساندن با آب مقطر در بالن‌های حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شدند. با توجه به شواهد تجربی مبنی بر مناسب بودن این pH، pH=۴/۳ در ارزیابی ثوابت تشکیل مورد استفاده قرار گرفت. هم‌چنین، جهت تثبیت pH در ۴/۳، بافر استیک اسید-سدیم استات در دمای ۲۵°C مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲. دستگاهوری

جهت قرائت مقادیر pH از یک دستگاه pH متر ATC استفاده شد. برای کالیبره کردن این دستگاه در تمامی مراحل از بافرهای با pHهای استاندارد ۲، ۴، ۷ و ۹ استفاده شد. اندازه‌گیری‌های طیف نورسنجی با یک دستگاه طیف نورسنج دوپرتوی متعلق به شرکت پرکین-المر مجهز به سل‌های استاندارد یک سانتی‌متری جور انجام شد. تمامی اندازه‌گیری‌های جذبی تجربی در دمای  $25 \pm 0.1$  °C انجام شد.

### ۲-۳. روش تعیین ثوابت تشکیل بین مولیبدن (VI) و آمینواسیدها

بررسی منابع علمی خاطرنشان می‌سازد که در دهه‌های اخیر فرخ قریب و همکاران [۵-۳] و کاوش مجلسی و همکاران، [۶] پیرامون شلاته شدن ثوابت پایداری مولیبدن با آمینواسیدها و ترکیبات مشابه گزارش‌های مبسوطی را ارائه نموده‌اند. در تحقیق اخیر نیز از روال متعارف تعیین ثوابت کمپلکس‌ها مبتنی بر اندازه‌گیری‌های جذبی استفاده شده است [۹-۷].

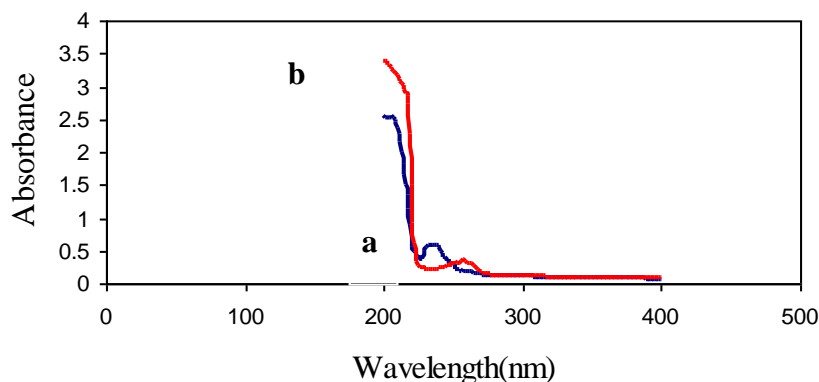
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱. طیف جذبی دی-ال-فنیل آلانین و کمپلکس سدیم مولیبدات با دی-ال-فنیل آلانین

در اندازه‌گیری‌های مبتنی بر طیف نورسنجی مندرج در منابع علمی، مهم‌ترین مرحله تعیین طول‌موجی است که به رغم حداکثر جذب کمپلکس در آن جذب لیگاند و فلز حداقل یا در شرایط ایده‌آل قابل چشم‌پوشی باشد. لیگاند مورد استفاده در این بخش نیز جزو اسیدهای آمینه می‌باشد که در آب مقطر حل و در شرایط بهینه‌ی مناسب با یون‌های مولیبدن (VI) تشکیل کمپلکس می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌گردد نظر به این که در طول موج ۲۳۹ نانومتر کم‌ترین هم‌پوشانی بین طیف کمپلکس سدیم مولیبدات + دی-ال-فنیل آلانین (۱:۱) و لیگاند دی-ال-فنیل آلانین وجود دارد، کلیه‌ی اندازه‌گیری‌های جذبی جهت تعیین ثوابت پایداری، در این طول‌موج انجام می‌گیرد.

### ۳-۲. بهینه‌سازی پارامترها در تعیین ثوابت‌های تشکیل کمپلکس مربوطه

به منظور دستیابی به بهترین نتایج، لازم است که پارامترهای مختلف دخیل از قبیل pH، غلظت، زمان، اثر عامل فعال سطحی و پارامترهای دستگاهی از قبیل سرعت روبش دستگاه بهینه شوند. در انجام این پروژه، برای بهینه کردن پارامترها از روش تک‌عاملی استفاده شد. بدین صورت که کلیه‌ی پارامترها ثابت در نظر گرفته شده و تنها پارامتری که بایستی بهینه شود، تغییر داده شد. برای بهینه کردن پارامترهای غلظتی نیز حجم‌های مختلفی از گونه‌های مورد نظر به مخلوط واکنش اضافه و جهت ثابت ماندن حجم کلی محصول (۲۵ میلی‌لیتر) میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده شد. کمیت مورد اندازه‌گیری در بهینه کردن فاکتورهای فوق، مقدار جذب نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۴: طیف جذبی: (a) کمپلکس مولیبدن VI+دی-ال-فنیل آلانین (b) دی-ال-فنیل آلانین

### ۳-۲-۱- بررسی اثر pH بر کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-ال-فنیل آلانین

یکی از روش‌هایی که غالباً در اندازه‌گیری‌های نورسنجی مورد استفاده قرار می‌گیرد، رسم طیف محلول به‌عنوان تابعی از pH در  $T_{Me}$  و  $T_L$  ثابت می‌باشد. روند تغییرات جذب به‌عنوان تابعی از pH، نشان‌دهنده‌ی اطلاعاتی درباره‌ی سیستم مورد نظر است. اگر کمپلکس از نوع MeL تشکیل شود، منحنی جذب بر حسب pH تنها یک پله را نشان می‌دهد. در pH‌های نسبتاً پایین که کمپلکس هنوز تشکیل نشده است، جذب با افزایش pH تغییر می‌کند. با این فرض که لیگاند و شکل پروتونه شده‌اش در این طول‌موج نور جذب محسوس‌ی نداشته باشند، در ناحیه‌ی pH مربوط به تشکیل کمپلکس MeL، جذب به‌طور منظم تغییر می‌کند. نهایتاً، پس از تشکیل کمپلکس MeL، جذب مجدداً ثابت می‌شود. ثابت پایداری از داده‌های حاصله از تغییرات جذب بر حسب pH محاسبه می‌شود. جذب در محلول کمپلکس تحت شرایطی که از سل‌های یک سانتی‌متری استفاده و لیگاند در ناحیه‌ی مورد نظر فاقد جذب محسوس باشد، از معادله‌ی (۱) حاصل می‌شود [۳-۶].

$$A = \epsilon_{Me} [Me] + \epsilon_C [C] \quad (۱)$$

در معادله‌ی (۱)، C نشان‌دهنده‌ی کمپلکس و Me نشان‌دهنده‌ی فلز آزاد می‌باشد. بدیهی است که غلظت کل فلز موجود در محلول فلز از معادله‌ی زیر حاصل می‌شود.

$$T_{Me} = [Me] + [C] \quad (۲)$$

هم‌چنین، ضریب جذب مولی متوسط به‌صورت زیر قابل تعریف است.

$$\bar{\epsilon} = \frac{A}{T_{Me}} = \epsilon_{Me} \frac{[Me]}{[Me] + [C]} + \epsilon_C \frac{[C]}{[Me] + [C]} \quad (۳)$$

بعلاوه، تعداد متوسط لیگاند از معادله‌ی (۴) محاسبه می‌شود.

$$\bar{n} = \frac{[C]}{[Me] + [C]} \quad (۴)$$

حال با حل معادله‌ی (۳) بر حسب [C] و جاگذاری در معادله‌ی (۴)، معادله‌ی (۵) حاصل می‌شود.

$$\bar{n} = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{Me}}{\epsilon_C - \epsilon_{Me}} \quad (۵)$$

غلظت کل لیگاند در محلول (معادله‌ی ۶)، عبارت است از:

$$T_L = [L]^N \sum_{i=0}^N \beta_i^H [H]^i + n T_{Me} \quad (۶)$$

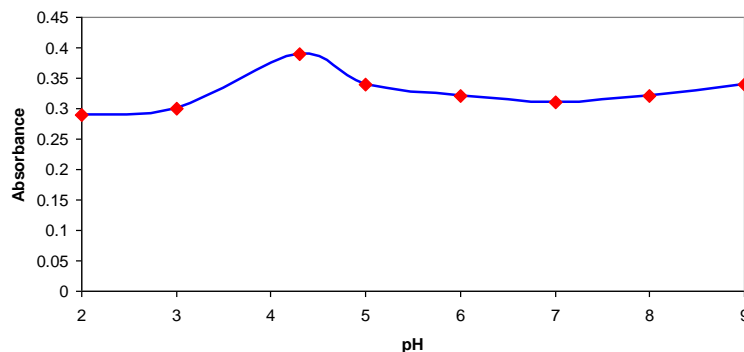
هم‌چنین، غلظت آزاد لیگاند ([L]) و K از معادلات (۷) و (۸)، محاسبه می‌شود.

$$[L] = \frac{T_L - nT_{Me}}{\sum_{i=0}^N \beta_i^H [H]^i} \quad \text{معادله‌ی (۷)}$$

$$K = \frac{n}{(1-n)[L]} \quad \text{معادله‌ی (۸)}$$

در صورت تشکیل مرحله‌ای کمپلکس، زمانی که تشکیل کمپلکس در گستره‌ی وسیعی از pH صورت پذیرد، می‌توان از روابط (۷) و (۸) برای هر کدام از کمپلکس‌ها استفاده کرد [۳-۶]. در صورتی که فواصل pH به قدر کافی نباشد و یا کمپلکس‌های پیچیده تشکیل شود، بهتر است از شرایط مناسب تجربی و از ارزیابی به وسیله‌ی کامپیوتر استفاده کرد.

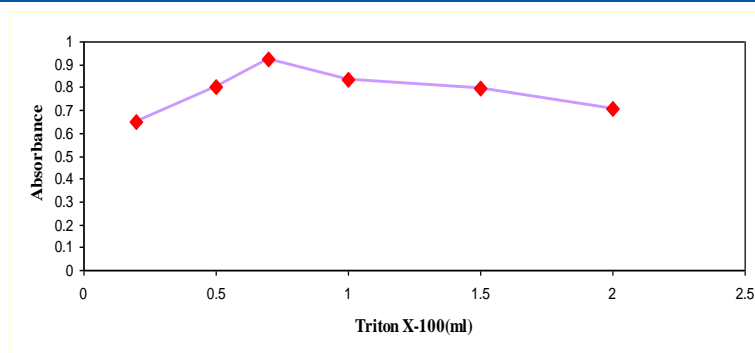
جهت بررسی اثر pH بر جذب کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-ال-فنیل آلانین جذب محلول‌های شامل  $3 \times 10^{-5}$  مولار از مولیبدن (VI) و دی-ال-فنیل آلانین در محدوده‌ی pH ۲ تا ۹ بررسی و برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ مولار HCl و NaOH در آزمایش‌های مقدماتی استفاده شد. در عین حال، جذب محلول‌های با pH ۱۰ و ۱۱ اندازه‌گیری نشد، چون در این pHها، عملکرد عوامل سطحی مختل شده، مضافاً، در pHهای ۹ و بیشتر، امکان آب کافت قلیائی گونه‌های فلزی وجود داشته و در بسیاری از موارد با راسب شدن این گونه‌ها به صورت هیدروکسید توأم خواهد بود. نتایج حاصله در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به حصول این نتایج در کلیه‌ی آزمایش‌ها pH برابر با ۴/۳ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



شکل ۵: اثر pH بر جذب کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-ال-فنیل آلانین در طول موج ۲۳۹ نانومتر

### ۳-۲-۲- بهینه کردن مقدار تریتون X-۱۰۰

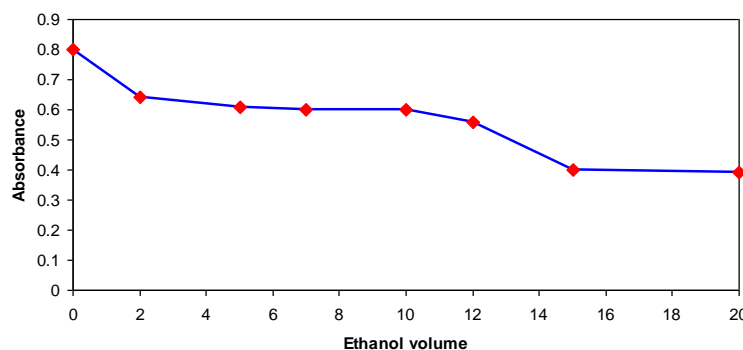
در یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری، به ترتیب مقدار ۵ میلی‌لیتر از بافر با pH=۴/۳، ۱ میلی‌لیتر از محلول  $3 \times 10^{-5}$  مولار مولیبدن (VI)، ۱ میلی‌لیتر از محلول  $3 \times 10^{-5}$  مولار دی-ال-فنیل آلانین افزوده و مقادیر متفاوتی از محلول ۳ درصد تریتون X-۱۰۰، با آب مقطر به حجم رسیده و پس از یکنواخت شدن محلول جذب آن در طول موج ۲۳۹ نانومتر اندازه‌گیری و نتایج در شکل (۶) نمایش داده شده است. براساس نتایج حاصله، مقدار ۰/۷ میلی‌لیتر از محلول ۳ درصد حجمی-حجمی تریتون X-۱۰۰ به عنوان مقدار بهینه جهت ادامه‌ی کار انتخاب گردید.



شکل ۶: اثر مقدار تریتون X-100 بر جذب کمپلکس مولیبدن VI-دی-III-ال-فنیل آلانین در طول موج ۲۳۹ نانومتر

### ۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار اتانول بر جذب کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-III-ال-فنیل آلانین

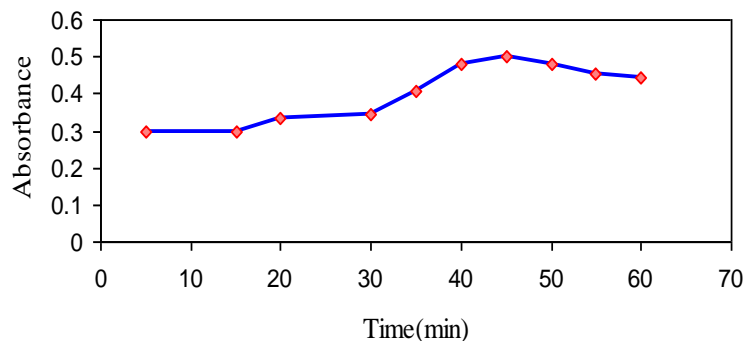
در این تحقیق، تأثیر حلال اتانول نیز بر روند تغییرات جذب کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-III-ال-فنیل آلانین مورد بررسی قرار گرفت. در یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری، به ترتیب مقدار ۵ میلی لیتر از بافر با  $\text{pH}=4/3$ ، ۱ میلی لیتر از محلول  $3 \times 10^{-5}$  مولار مولیبدن، ۱ میلی لیتر از محلول  $5 \times 10^{-5}$  ال-فنیل آلانین، ۰/۷ میلی لیتر از محلول ۳ درصد حجمی-حجمی تریتون X-100 و مقادیر متفاوتی از اتانول اضافه، سپس با آب مقطر به حجم رسیده و پس از یکنواخت شدن محلول جذب آن در طول موج ۲۳۹ نانومتر اندازه گیری گردید. با توجه به نتایج حاصل (شکل ۷)، معلوم گردید استفاده از مقادیر متفاوت از حلال اتانول کاهش محسوس جذب کمپلکس های مربوطه را در پی داشته، بنابراین در سایر آزمایش های تکمیلی از افزایش اتانول صرف نظر شد.



شکل ۷: اثر مقدار اتانول بر جذب کمپلکس های مولیبدن (VI)-دی-III-ال-فنیل آلانین در طول موج ۲۳۹ نانومتر

### ۳-۲-۴- بررسی اثر زمان بر مقدار جذب کمپلکس های مولیبدن (VI)-دی-III-ال-فنیل آلانین

برای بررسی اثر زمان بر مقادیر جذب کمپلکس های تشکیل شده، در یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری به ترتیب مقدار ۵ میلی لیتر از بافر با  $\text{pH}=4/3$ ، ۱ میلی لیتر از محلول  $3 \times 10^{-5}$  مولار از مولیبدن (VI)، ۱ میلی لیتر از محلول  $5 \times 10^{-5}$  مولار از دی-III-ال-فنیل آلانین، ۰/۷ میلی لیتر از محلول ۳ درصد حجمی-حجمی تریتون X-100 افزوده، پس از افزودن آخرین قطره از محلول دی-III-ال-فنیل آلانین زمان با کرنومتر اندازه گیری شد. سپس محلول با آب مقطر به حجم رسیده و پس از یکنواخت شدن مقادیر جذب آن در طول موج ۲۳۹ نانومتر در زمان های مختلف اندازه گیری و نتایج در شکل (۸) نمایش داده شده است. براساس نتایج حاصل، زمان ۴۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه جهت ادامه ی کار انتخاب گردید.



شکل ۸: اثر زمان بر جذب کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-آل-فنیل آلانین در طول موج ۲۳۹ نانومتر

### ۳-۲-۵- بهینه کردن سرعت روبش طول موج

در این تحقیق، سرعت روبش طول موج به عنوان یک پارامتر دستگامی بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شد. با توجه به نتایج به دست آمده از مراحل قبل، محلول‌هایی با شرایط بهینه‌ی غلظتی در مورد کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-آل-فنیل آلانین تهیه و جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول (۱) نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل، سرعت روبش طول موج (۴۸۰ nm/min) انتخاب شد.

جدول ۱: اثر سرعت روبش طول موج بر جذب کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-آل-فنیل آلانین

سرعت روبش طول موج (nm/min)	جذب در طول موج ۲۳۹ نانومتر
۲۰۰	۰/۶۱۵
۴۰۰	۰/۷۵۶
۴۸۰	۰/۸۱
۶۰۰	۰/۷۹۸

### ۳-۳- تعیین ترکیب کمپلکس مولیبدن (VI)-دی-آل-فنیل آلانین

اکثر سامانه‌های مورد مطالعه به وسیله‌ی روش‌های طیف‌نورسنجی، دوجزئی هستند. در این سامانه‌ها، اندازه‌گیری‌ها با تغییر سیستماتیک غلظت-های کل لیگاند ( $T_L$ ) و یا فلز ( $T_{Me}$ ) انجام می‌گیرد. براساس چگونگی تغییر غلظت‌های کل یون‌های فلز و لیگاند، روش‌های مختلفی به شرح زیر وجود دارد:

الف)  $T_{Me}+T_L$  ثابت ولی نسبت  $T_L/T_{Me}$  تغییر می‌کند. این روش به نام «روش جاب» معروف است.

ب)  $T_{Me}$  ثابت ولی  $T_L$  تغییر می‌کند. این روش، «نسبت مولی لیگاند» نامیده می‌شود.

ج)  $T_L$  ثابت ولی  $T_{Me}$  تغییر می‌کند. این روش، «نسبت مولی فلز» نامیده می‌شود.

د) نسبت  $T_L/T_{Me}$  ثابت ولی  $T_{Me}$  و  $T_L$  هر دو تغییر می‌کنند. این روش، «رقت استوکیومتری» نامیده می‌شود.

ه)  $T_L$  و  $T_{Me}$  به صورتی تغییر می‌کند که معادله‌ی  $T_L=[L]+nT_{Me}$  در مقادیر یکسان [L] برقرار باشد. این روش بوسیله‌ی بجروم پایه‌گذاری شده است [۱۰]. در کار تحقیقاتی حاضر، از روش جاب و روش نسبت مولی استفاده شده است.

روش جاب ابتدا بوسیله‌ی استرومیسلینگی و دینسن به کار گرفته شد [۱۱-۱۰]. اما نظر به استفاده‌ی وسیع آن به وسیله‌ی جاب در مورد تعادل‌های تشکیل کمپلکس، به روش جاب شهرت پیدا کرده است [۱۰]. اساس این روش بسیار ساده است. با فرض اینکه واکنش بین فلز و لیگاند به صورت واکنش تعادلی کلی (۹) باشد،



$$K = \frac{[\text{Me}_p\text{L}_q]}{[\text{Me}]^p [\text{L}]^q} \quad (۹) \text{معادله‌ی}$$

در این روش، یک سری محلول با غلظت اولیه‌ی  $T_L$  و  $T_{Me}$  یکسان ولی غلظت‌های متفاوت  $T_L$  و  $T_M$  در مخلوط ساخته می‌شود. به عبارت دیگر، در محلول‌های حاصل از اختلاط لیگاند و فلز، کسر مولی فلز و یا لیگاند متفاوت خواهد بود.

$$T_{Me} + T_L = C \quad (۱۰) \text{معادله‌ی}$$

$$X_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Me} + n_L} \quad (۱۱) \text{معادله‌ی}$$

غلظت کمپلکس و لیگاند در محلول به وسیله‌ی روابط (۱۲) و (۱۳)، قابل بررسی است.

$$[\text{Me}_p\text{L}_q] = C(1 - X_{Me}) - p[\text{Me}_p\text{L}_q] \quad (۱۲) \text{معادله‌ی}$$

$$[\text{L}] = C_L - q[\text{Me}_p\text{L}_q] \quad (۱۳) \text{معادله‌ی}$$

با استفاده از واکنش (۱) برای غلظت کمپلکس، می‌توان نوشت:

$$[\text{Me}_p\text{L}_q] = K[\text{Me}]^p [\text{L}]^q \quad (۱۴) \text{معادله‌ی}$$

هنگامی که نسبت غلظت لیگاند به فلز با نسبت اعداد استوکیومتری  $p$  و  $q$  برابر باشد، غلظت کمپلکس به حداکثر مقدار خود می‌رسد.

$$\frac{T_{Me}}{T_L} = \frac{X_{Me,Max}}{1 - X_{Me,Max}} \quad (۱۵) \text{معادله‌ی}$$

معادله‌ی (۱۵) با دیفرانسیل گرفتن از معادله‌ی (۱۴) و با جای‌گذاری روابط (۱۲) و (۱۳) و با در نظر گرفتن معادلات (۱۰) و (۱۳) حاصل و نهایتاً، اگر برخی از پارامترهای محلول با غلظت کمپلکس متناسب و بر حسب  $X$  رسم شوند منحنی حاصله یک ماکزیمم خواهد داشت.

$$X_{Max} = \frac{p}{p + q} \quad (۱۶) \text{معادله‌ی}$$

منحنی مزبور را می‌توان براساس داده‌های هدایت‌سنجی، کالریمتری، قطبش‌سنجی و طیف نورسنجی به‌دست آورد [۱۴-۱۰]. در اندازه‌گیری‌های نورسنجی، میزان جذب کل محلول از معادله‌ی (۱۷) حاصل می‌شود.

$$A = \varepsilon_{Me}[\text{Me}] + \varepsilon_L[\text{L}] + \varepsilon_C[\text{C}] \quad (۱۷) \text{معادله‌ی}$$

در معادله‌ی ۱۷، غلظت فلز و لیگاند به توسط روابط (۱۸) و (۱۹) قابل ارزیابی هستند.

$$[\text{Me}] = T_{Me} - p[\text{C}] \quad (۱۸) \text{معادله‌ی}$$

$$[\text{L}] = T_L - q[\text{C}] \quad (۱۹) \text{معادله‌ی}$$

در این روابط،  $C$  نشان‌دهنده‌ی کمپلکس  $(\text{Me}_p\text{L}_q)$ ،  $Me$  و  $L$  به ترتیب نشان‌دهنده‌ی فلز و لیگاند و  $p$  و  $q$  به ترتیب نشان‌گر ضرائب استوکیومتری فلز و لیگاند در گیر در تعادل تشکیل کمپلکس می‌باشند. حال با جاگذاری  $[\text{L}]$  و  $[\text{Me}]$  (معادلات ۱۸ و ۱۹) در معادله‌ی (۱۷)، معادله‌ی (۲۰) حاصل می‌شود.

$$A = \varepsilon_{Me}T_{Me} + \varepsilon_L T_L + (\varepsilon_C - \varepsilon_{Me} - \varepsilon_L)[\text{Me}_p\text{L}_q] \quad (۲۰) \text{معادله‌ی}$$

هم‌چنین، با کسر کردن مقادیر ثابت معادله‌ی (۲۰) از دو طرف آن، جذب حاصله به جذب تصحیح شده  $(A_c)$  معروف است.

$$A_c = A - \varepsilon_{Me}T_{Me} - \varepsilon_L T_L = (\varepsilon_C - \varepsilon_{Me} - \varepsilon_L)[\text{Me}_p\text{L}_q] \quad (۲۱) \text{معادله‌ی}$$



بنابراین، چون غلظت کمپلکس با A متناسب و در  $x=q/p$  به حداکثر مقدار خود می‌رسد، از رسم جذب تصحیح‌شده بر حسب x و به‌دست آوردن ماکزیمم منحنی مزبور می‌توان نسبت q/p را به‌دست آورد. مقادیر  $\epsilon_L$  و  $\epsilon_{Me}$  به‌ترتیب از جذب محلول در حالت حد  $x=0$  و  $x=1$  به دست می‌آیند.

هم‌چنین، کلوزن و لانگمیر نشان دادند که اگر این خمیدگی‌ها دیده نشوند، در آن صورت  $p=q=1$  و تشکیل کمپلکس MeL پیشنهاد خواهد شد [۱۵]. کلوزن روشی جهت تمایز بین کمپلکس‌های ML و  $M_2L_2$  به‌دست آورد [۱۶]. اگر کمپلکس تشکیل‌شده بسیار پایدار باشد، در آن صورت منحنی جاب آن کمپلکس شامل دو خط کاملاً راست می‌شود که یکدیگر را در  $x=q/p$  قطع می‌کنند. در چنین شرایطی، در حالت  $p=q >$  خمیدگی ظاهر نمی‌شود. هنگامی که کمپلکس نیمه‌پایدار تشکیل می‌شود، منحنی‌های جاب در  $X=0$  و  $X=1$  خطی خواهد شد. اسلواک و بوراک نشان دادند اگر کمپلکس ۱:۱ تشکیل شود، ثابت پایداری معتبر فقط هنگامی که شرط  $10^{15} < K_C < 10^{20}$  حاکم باشد به‌دست می‌آید [۱۷]. روش جاب دارای محدودیت‌های زیر است:

(۱) این روش برای کمپلکس‌هایی با q/p بزرگتر از ۳ مناسب نیست. به‌عنوان مثال، در نسبت‌های مولی ۱:۴ و ۱:۵ و .....  $X_{Max}$  در ۰/۸ و ۰/۸۲۳ و ۰/۸۵۷ خواهد بود که خطایی که ۱ تا ۳ درصد باعث تفاوتی به میزان واحد در نسبت مولی می‌شود.

(۲) اندازه‌گیری‌ها بایستی در قدرت یونی ثابت انجام گیرند [۱۸]. چراکه در مطالعه‌ی کمپلکس‌های ضعیف ضروری است که مقدار  $(T_M + T_L)$  جهت نیل به جذب محسوس و متعارف حداکثر امکان بیشتر باشند. اما در شرایط قدرت یونی ثابت، اگر بیش از یک کمپلکس تشکیل شود، این روش به جواب‌ها و پاسخ‌های غیر واقعی منجر خواهد شد [۱۹].

در انجام روش جاب جهت تعیین ثوابت پایداری کمپلکس‌های مولیدن با آمینو اسید DLPA، ترکیب حجمی فلز و لیگاند به‌صورت مندرج در جدول (۲) آورده شده است.

با استفاده از روش تغییرات پیوسته (روش جاب)، جذب محلول‌های کمپلکس مولیدن (VI) -دی-ال-فیل‌آل‌این با حجم‌های مختلف از فلز و لیگاند هریک با غلظت اولیه  $3 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$  در ناحیه‌ی فرابنفش در طول‌موج ۲۳۹ نانومتر تحت شرایط بهینه و در قدرت‌های یونی مختلف حاصل از  $\text{NaNO}_3$  به‌عنوان نمک زمینه اندازه‌گیری شد. نتایج به‌دست آمده در شکل (۹) و جدول (۳) نشان‌داده شده است. در نتایج حاصل، بیشترین جذب در کسر مولی لیگاند برابر ۰/۵۰ دیده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی ترکیب کمپلکس با نسبت فلز به لیگاند ۱:۱ است.

هم‌چنین، روش نسبت مولی یکی از پر استفاده‌ترین روش‌های نورسنجی در مطالعه‌ی تشکیل کمپلکس‌هاست. اساس این روش، اندازه‌گیری جذب محلول (D) در حالتی است که غلظت کلی یکی از اجزاء ( $T_M$  یا  $T_L$ ) ثابت و غلظت کل دیگری تغییر داده می‌شود. روش‌های نسبت مولی  $L$  و نسبت مولی  $M$  بسته به آن که غلظت لیگاند و یا فلز تغییر کند، نمود می‌یابند. مقدار جذب اندازه‌گیری‌شده که در آن باید حاصل ضرب‌های  $\epsilon_M T_M$  و  $\epsilon_L T_L$  کاسته شوند، تابع خطی از غلظت کمپلکس تشکیل شده است.

$$\frac{A}{L} - \epsilon_M T_M - \epsilon_L T_L = [\epsilon_{M_p L_q} - p \epsilon_M - q \epsilon_L] [M_p L_q] \quad (22)$$

نمودارهای نسبت مولی با اندازه‌گیری مستقل ضرائب جذب مولی  $\epsilon_M$  و  $\epsilon_L$  و رسم جذب تصحیح‌شده بر طبق معادله‌ی فوق به‌صورت تابعی از  $T_M$  و  $T_L$  به‌دست می‌آید (غلظت جزء دیگر ثابت است). اگر تنها یک کمپلکس پایدار تشکیل شود، منحنی دارای دو خط کاملاً مستقیم است. نسبت  $T_L/T_M$  در نقطه‌ی تقاطع دو خط، ضرائب استوکیومتری را به‌دست می‌دهد. در این حالت، تنها جذب مولی کمپلکس تشکیل شده قابل اندازه‌گیری است. تحت شرایطی که کمپلکسی با پایداری متوسط تشکیل می‌شود، نمودار حاصله شکست نیز نشان نمی‌دهد، بلکه بخش خطی ابتدای منحنی به تدریج با رسیدن به یک مقدار حدی به‌صورت افقی در می‌آید. مقدار q/p توسط نقطه‌ی برخورد امتداد افقی منحنی و خط ابتدای آن به‌دست می‌آید. اگر کمپلکس تشکیل‌شده ضعیف باشد، بخش افقی منحنی در محدوده‌ی غلظتی  $T_M$  و  $T_L$  قابل حصول نیست و در این حالت حتی مقدار q/p نیز قابل اندازه‌گیری نمی‌باشد. محققین بسیاری پیرامون جنبه‌های نظری و عملی روش نسبت مولی مطالعه نموده و مقالات بسیاری

نیز در این زمینه منتشر شده است. هاروی و مانینگ، فرنچ و بنت و بودسینسکی و اسوک نشان دادند که با بررسی منحنی‌های نسبت مولی نه تنها  $q/p$  بلکه مقادیر عددی ضرائب استوکیومتری نیز تعیین می‌شوند [۲۲-۲۰]. هیوم و کینگری نیز دریافتند با ترکیب روش‌های جاب و فرنچ و بنت نتایج بهتر و قابل قبول تری نسبت به تک تک این روش‌ها به دست می‌آید [۲۳].

جدول ۲: ترکیب حجمی فلز و لیگاند در مورد کمپلکس مولیبدن (VI) -دی-ال-فنیل آلانین<sup>(الف)</sup>

حجم فلز (mL)	حجم لیگاند (mL)	کسر مولی فلز	کسر مولی لیگاند
۱۰	۰	۱	۰
۹	۱	۰/۹	۰/۱
۸	۲	۰/۸	۰/۲
۷	۳	۰/۷	۰/۳
۶	۴	۰/۶	۰/۴
۵	۵	۰/۵	۰/۵
۴	۶	۰/۴	۰/۶
۳	۷	۰/۳	۰/۷
۲	۸	۰/۲	۰/۸
۱	۹	۰/۱	۰/۹
۰	۱۰	۰	۱

<sup>(الف)</sup> حجم بالن‌ها ۲۵ میلی‌لیتر شامل محلول‌های بافری شده در  $pH=4/3$  و  $0/7$  میلی‌لیتر تریتون و مقادیر جذب پس از ۴۵ دقیقه قرائت شده است.

با انجام روش نسبت مولی در قدرت یونی  $0/1 \text{ moldm}^{-3}$  سدیم نیترات، ترکیب کمپلکس با نسبت ۱:۱ (فلز: لیگاند) تأیید شده و نتایج به دست آمده در شکل (۱۰) نشان داده شده است.

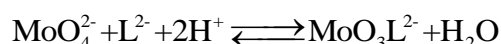
### ۳-۴- تعیین ضرایب جذب مولی کمپلکس در قدرت‌های یونی مختلف

مقادیر ضریب جذب مولی کمپلکس در قدرت‌های یونی مختلف، از قسمت خطی نمودارهای روش جاب در کسر مولی مناسب لیگاند (کسرهای مولی  $0/3$ ،  $0/4$ ،  $0/6$  و  $0/7$ ) جایی که تقریباً تمام یون‌های فلز به شکل کمپلکس در آمده‌اند، در قدرت‌های یونی در گستره  $0/1$  تا  $0/8 \text{ moldm}^{-3}$  سدیم نیترات برای کمپلکس Mo(VI)-DLPA تعیین و نتایج مربوطه در جدول (۴) آورده شده است. سپس ضرایب جذب مولی میانگین اندازه‌گیری گردید تا با استناد به آن‌ها خطای محاسباتی روش به حداقل تقلیل یابد.

### ۳-۵- تعیین ثابت‌های تشکیل کمپلکس مولیبدن (VI) + دی-ال-فنیل آلانین در قدرت‌های یونی مختلف

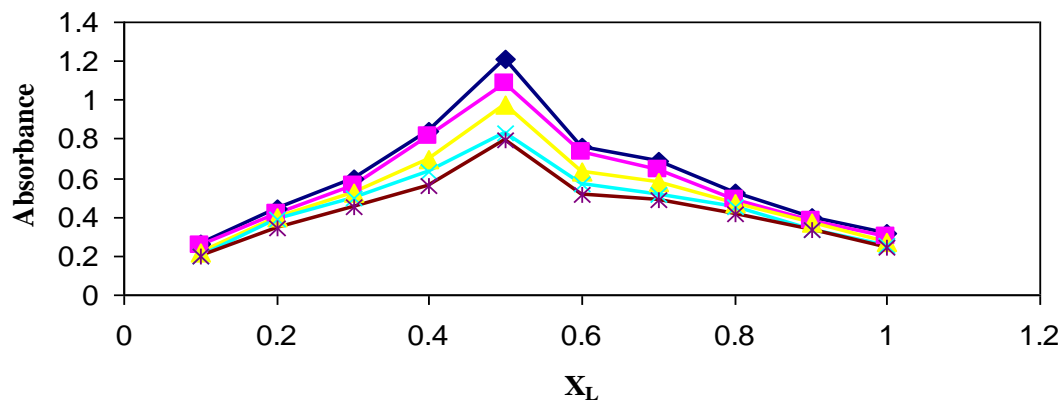
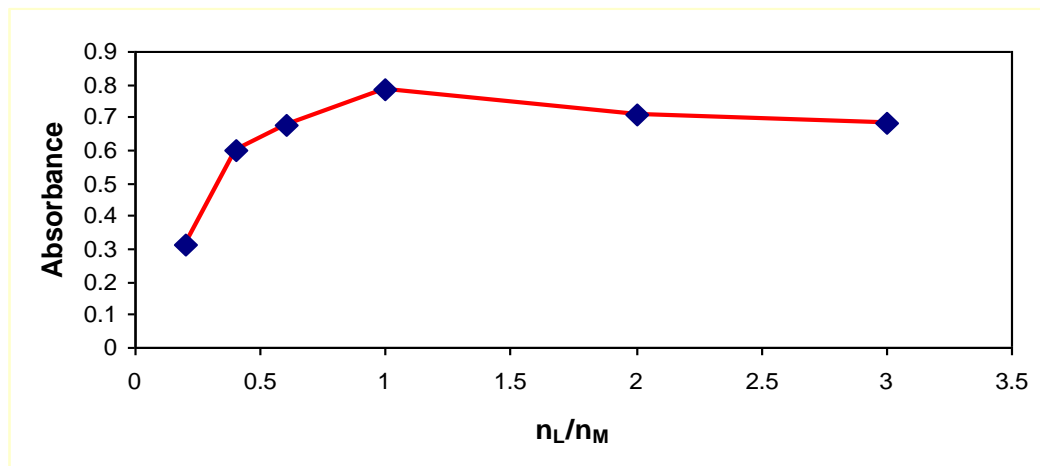
با توجه به این که مولیبدن (VI) به صورت مولیبدات با دی-ال-فنیل آلانین ( $L^{2-}$ ) یک کمپلکس پایدار با نسبت استوکیومتری فلز: لیگاند ۱:۱ را تشکیل می‌دهد، واکنش تشکیل کمپلکس به صورت معادله (۲۳) قابل بررسی است [۲۴].

معادله (۲۳)



جدول ۳: داده‌های جذبی روش جاب در مورد کمپلکس Mo(VI)-DLPA در طول موج ۲۳۹ نانومتر و در قدرت‌های یونی (۰/۱ تا ۰/۸ moldm<sup>-۳</sup>)

جذب در طول موج ۲۳۹ نانومتر					کسر مولی لیگاند
قدرت یونی ۰/۸ moldm <sup>-۳</sup>	قدرت یونی ۰/۶ moldm <sup>-۳</sup>	قدرت یونی ۰/۴ moldm <sup>-۳</sup>	قدرت یونی ۰/۲ moldm <sup>-۳</sup>	قدرت یونی ۰/۱ moldm <sup>-۳</sup>	
۰/۲۰۱۲	۰/۲۰۲۳	۰/۲۱۵۳	۰/۲۴۹۲	۰/۲۶۳۱	۰/۱
۰/۳۴۷۱	۰/۳۸۶۶	۰/۳۹۳۳	۰/۴۱۷	۰/۴۴۵۲	۰/۲
۰/۴۴۷۲	۰/۴۹۶۱	۰/۵۲۵۸	۰/۵۶۲۱	۰/۵۹۸۷	۰/۳
۰/۵۵۹۷	۰/۶۲۷۸	۰/۶۹۲۸	۰/۸۱۶۲	۰/۸۳۵۷	۰/۴
۰/۷۹۲۷	۰/۸۲۶۶	۰/۹۷۵۱۱	۱/۰۸۲۹	۱/۲۰۹۳	۰/۵
۰/۵۱۷۲	۰/۵۶۴۹	۰/۶۳۲۴	۰/۷۳۴۴	۰/۷۶۲۴	۰/۶
۰/۴۸۷۱	۰/۵۱۴۳	۰/۵۸۲۳	۰/۶۴۳۸	۰/۶۸۳۱	۰/۷
۰/۴۱۹۸	۰/۴۵۳۳	۰/۴۷۳۱	۰/۴۹۲۱	۰/۵۲۳۶	۰/۸
۰/۳۳۶۵	۰/۳۳۸۳	۰/۳۶۶۹	۰/۳۸۳۱	۰/۴۰۱۲	۰/۹
۰/۲۳۹۸	۰/۲۵۴۴	۰/۲۷۱۴	۰/۲۹۹۷	۰/۳۱۲۲	۱

شکل ۸: منحنی‌های روش جاب در مورد کمپلکس Mo(VI)-DLPA در طول موج ۲۳۹ نانومتر در حضور NaNO<sub>۳</sub> در قدرت‌های یونی (۰/۱ تا ۰/۸ moldm<sup>-۳</sup>)شکل ۹: منحنی روش نسبت مولی در مورد کمپلکس Mo(VI)-DLPA در طول موج ۲۳۹ نانومتر و در قدرت یونی ۰/۱ moldm<sup>-۳</sup> سدیم نیترات

جدول ۴: تغییرات جذب، ضریب جذب مولی و ضریب جذب مولی میانگین کمپلکس Mo(VI)-DLPA در قدرت‌های یونی ۰/۱ تا ۰/۸  $\text{mol dm}^{-3}$  سدیم نترات در طول موج ۲۳۹ نانومتر

قدرت یونی										کسر مولی لیگاند
۰/۸		۰/۶		۰/۴		۰/۲		۰/۱		
$\epsilon$	A	$\epsilon$	A	$\epsilon$	A	$\epsilon$	A	$\epsilon$	A	
۱۲۴۲۲۲/۲۲	۰/۴۴۷۲	۱۳۷۸۰۵/۵۵	۰/۴۹۶۱	۱۴۶۰۵۵/۵۵	۰/۵۲۵۸	۱۵۶۱۳۸/۸۸	۰/۵۶۶۲	۱۶۶۳۰۵/۵۶	۰/۵۹۸۷	۰/۳
۱۱۶۶۰۴/۱۶۶۷	۰/۵۵۹۷	۱۳۰۷۹۱/۶۶۶	۰/۶۲۷۸	۱۴۴۳۳۳/۳۳	۰/۶۹۲۸	۱۷۰۰۴۱/۶۷	۰/۸۱۶۲	۱۷۴۱۰۴/۱۷	۰/۸۳۵۷	۰/۴
۷۱۸۸۳۳/۳۳	۰/۵۱۷۲	۷۸۴۵۸/۳۳	۰/۵۶۴۹	۸۷۸۳۳/۳۳	۰/۶۳۲۴	۱۰۲۰۰۰	۰/۷۳۴۴	۱۰۵۸۸۸/۸۹	۰/۷۶۲۴	۰/۶
۵۷۹۸۸/۰۹۷	۰/۴۸۷۱	۶۱۲۲۶/۱۹۰۴	۰/۵۱۴۳	۶۹۳۲۱/۴۳	۰/۵۸۲۳	۷۶۶۴۲/۸۵	۰/۶۴۳۸	۸۱۳۲۱/۴۳	۰/۶۸۳۱	۰/۷
۲۵۴۴۱۱/۹۶		۱۰۲۰۷۰/۴۳۴۱		۱۱۱۸۸۵/۹۱		۱۲۶۲۰۵/۸۵		۱۳۱۹۰۵/۰۱۲		$\bar{\epsilon}$

ثابت‌های تشکیل کمپلکس از معادله‌ی (۲۴) به دست می‌آید:

$$K_s = \frac{[\text{MoO}_3\text{L}^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2} \quad \text{معادله‌ی (۲۴)}$$

در نقطه‌ی ماکزیمم منحنی روش جاب غلظت کمپلکس  $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$  یا [C] از معادله‌ی (۲۵) به دست می‌آید.

$$[C] = A/\epsilon \quad \text{معادله‌ی (۲۵)}$$

هم‌چنین، غلظت‌های تعادلی مولییدن [Mo] و لیگاند [L] در نقطه‌ی ماکزیمم شکل (جاب) با استفاده از معادلات (۲۶) و (۲۷) قابل تعیین می‌باشد:

$$[C_M] = [Mo] + [C] \quad \text{معادله‌ی (۲۶)}$$

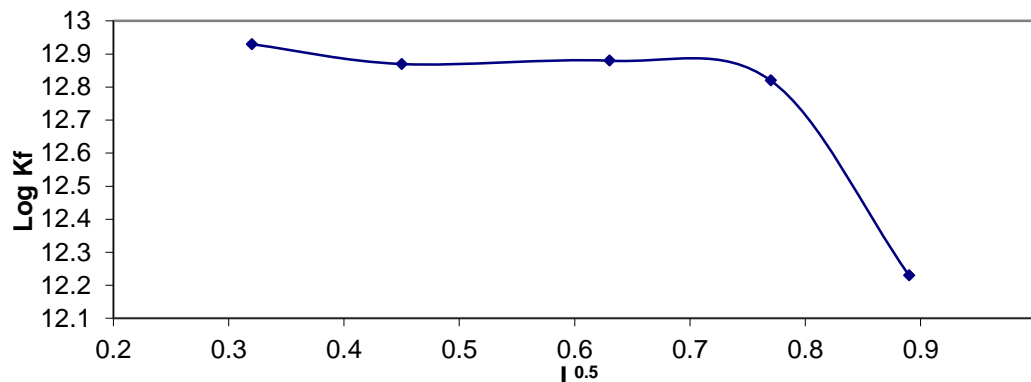
$$\text{با } [C_L] = [L] + [C] \quad \text{معادله‌ی (۲۷)}$$

قرار دادن معادلات (۲۵)، (۲۶) و (۲۷) در معادله‌ی (۲۴) مقادیر ثابت‌های تشکیل ( $\beta$ )، بر اساس معادله‌ی واکنش (۲۳) محاسبه می‌شود. بدین ترتیب، با تعیین ضرایب جذب مولی کمپلکس و تعیین ترکیب آن، با استفاده از اطلاعات جذبی به دست آمده، از انجام روش تغییرات پیوسته (روش جاب) در قدرت‌های یونی مختلف، ثابت تشکیل کمپلکس (جدول ۵) مورد محاسبه قرار گرفت.

جدول ۵: مقادیر ثابت‌های تشکیل کمپلکس Mo(VI)-DLPA در طول موج ۲۳۹ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف سدیم نترات

قدرت یونی ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	نسبت فلز - لیگاند L/M	ثابت تشکیل ( $\beta$ ) $\lambda = 239$ نانومتر	لگاریتم ثابت تشکیل ( $\text{Log } \beta$ )
۰/۱	۱:۱	$2/12 \times 10^{12/6}$	۱۲/۹۳
۰/۲	۱:۱	$1/87 \times 10^{12/6}$	۱۲/۸۷
۰/۴	۱:۱	$1/92 \times 10^{12/6}$	۱۲/۸۸
۰/۶	۱:۱	$0/31 \times 10^{12/6}$	۱۲/۸۲
۰/۸	۱:۱	$0/43 \times 10^{12/6}$	۱۲/۲۳

هم‌چنین، با استناد به نتایج مندرج در جدول (۵)، روند تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل بر حسب ریشه‌ی دوم قدرت یونی رسم گردید. برای کمپلکس مولیبدن(VI)+دی-ال-فنیل آلانین با توجه به شکل (۱۰) با افزایش قدرت یونی از ۰/۱ تا ۰/۲ کاهش، از ۰/۲ تا ۰/۴ تقریباً ثابت و از ۰/۴ تا ۰/۸ مجدداً روند کاهشی خواهد داشت.



شکل ۱۰: لگاریتم ثابت‌های تشکیل کمپلکس مولیبدن(VI)+دی-ال-فنیل آلانین بر حسب ریشه‌ی دوم قدرت یونی در طول موج ۲۳۹ نانومتر

بعلاوه، با توجه به اینکه فلز مولیبدن(VI) در ناحیه‌ی طیفی مورد بحث فاقد جذب و صرفاً لیگاند جذب ناچیزی دارد، پس از تصحیح جذب لیگاند، مقادیر تصحیح‌شده‌ی ضرائب جذب مولی، ثابت تشکیل و لگاریتم آن ( $\text{Log}\beta$ )، محاسبه و نتایج در جدول (۶) آورده شده است. مقایسه‌ی نتایج مندرج در این جدول با نتایج جدول (۵) خاطر نشان می‌سازد که پس از تصحیح جذب لیگاند، مقادیر ثوابت تشکیل و لگاریتم‌های مربوطه در قدرت‌های یونی نظیر به میزان ناچیز افزایش می‌یابند.

جدول ۶: مقادیر تصحیح‌شده‌ی ضرائب جذب مولی، ثابت تشکیل تصحیح‌شده و لگاریتم آن در قدرت‌های یونی مختلف برای کمپلکس مولیبدن(VI)+دی-ال-فنیل آلانین

قدرت یونی ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$\epsilon$ میانگین تصحیح‌شده	$\beta$ تصحیح‌شده	$\text{Log}\beta$ تصحیح‌شده
۰/۱	۱۰۵۸۸۸۶/۴۰۷	$۲/۴۹ \times ۱۰^{۱۲/۶}$	۱۳
۰/۲	۱۰۱۲۳۰/۹۰۲۵	$۲/۲۸ \times ۱۰^{۱۲/۶}$	۱۲/۹۶
۰/۴	۸۹۲۶۹/۳۴	$۲/۲۱ \times ۱۰^{۱۲/۶}$	۱۲/۹۵
۰/۶	۸۰۸۷۲/۶۹	$۱/۸۹ \times ۱۰^{۱۲/۶}$	۱۲/۸۸
۰/۸	۸۹۲۶۹/۳۴	$۲/۲۱۵ \times ۱۰^{۱۲/۶}$	۱۲/۹۵

#### ۴. نتیجه‌گیری

دستاوردهای مهم مطالعه‌ی اخیر، عبارتند از:

- در تعادل تشکیل کمپلکس بین Mo(VI) و DLPA، شرایط بهینه عبارتند از: الف) غلظت  $3 \times 10^{-5}$  مولار از هریک از گونه‌های مولیبدن(VI) و دی-ال-فنیل آلانین ب) محیط بافری با  $\text{pH}=4/3$  (با استفاده از بافر HOAC/NaOAC) ج)  $0/7$  میلی‌لیتر از محلول ۳ درصد حجمی - حجمی تریتون  $X-100$  (د) زمان: ۴۵ دقیقه (ه) دما در کلیه اندازه‌گیری‌ها:  $25 \pm 0/1$  درجه سانتی‌گراد
- طول موج بهینه جهت اندازه‌گیری‌های جذبی در ناحیه‌ی فرابنفش در طول موج ۲۳۹ نانومتر قرار دارد، جایی که به رغم ناچیز بودن جذب مولیبدن و لیگاند دی-ال فنیل آلانین، کمپلکس حاصل از این دو گونه دارای جذب محسوس و قابل قبولی است.
- افزودن اتانول باعث کاهش روند داده‌های جذبی شده در حالی که استفاده از  $0/7$  میلی‌لیتر از تریتون  $X-100$  ۳ درصد حجمی - حجمی به عنوان یک عامل فعال سطحی غیر یونی در شرایط بهینه منجر به حصول بالاترین مقادیر جذب در شرایط تجربی می‌شود.

۴) با استفاده از اطلاعات جذبی به دست آمده از انجام روش تغییرات پیوسته (روش جاب)، ضرایب جذب مولی کمپلکس‌های تشکیل شده در طول موج‌های مختلف و در قدرت‌های یونی متفاوت محاسبه گردید. با تعیین ضرایب جذب مولی کمپلکس‌ها و تعیین ترکیب آن‌ها و با استناد به اطلاعات جذبی به دست آمده از انجام روش تغییرات پیوسته (روش جاب) در قدرت‌های یونی مختلف، ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌ها مورد محاسبه قرار گرفت.

۵) مولیدن(VI) با دی-ال-فنیل آلانین کمپلکس پایدار تک‌هسته‌ای به شکل هشت وجهی با فرمول کلی  $\text{MoO}_4\text{DLPA}^{2-}$  با نسبت استوکیومتری لیگاند:فلز ۱:۱ را تشکیل که دارای لگاریتم ثابت تشکیل در بازه‌ی ۱۲/۲۳ تا ۱۲/۹۳ است.

۶) با توجه به نمودار وابستگی لگاریتم ثابت‌های تشکیل بر حسب ریشه‌ی دوم قدرت یونی، برای کمپلکس مولیدن(VI)-دی-ال-فنیل آلانین، با افزایش قدرت یونی از  $0.1 \text{ moldm}^{-3}$  تا  $0.8 \text{ moldm}^{-3}$ ، لگاریتم‌های ثوابت تشکیل در مجموع روند کاهشی خواهند داشت.

۷) با کسر کردن سهم جذب لیگاند و تعیین مقادیر بهینه‌ی جذب تصحیح شده، مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل تصحیح شده در بازه‌ی ۱۲/۸۸ تا ۱۳ قابل حصول است.

## ۵. تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی و دستگاهی حوزه‌ی محترم پژوهش دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود جهت انجام این تحقیق، صمیمانه تشکر می‌شود.

## ۶. مراجع

- [1] [http://openmopac.net/data\\_normal/molybdenum](http://openmopac.net/data_normal/molybdenum).
- [2] C. Kisker, H. Schindelin, D. Baas, J. Retey, R. U. Mechenstock and P. M. H. Kroneck, *Fems Microbiol. Rev.*, 22 (1999) 503.
- [3] F. Gharib, K. Zare, A. Taghvamanesh and M. Monajjemi, *J. Chem. Eng. Data*, 46 (2001) 1140.
- [4] F. Gharib and L. Afrazeheh-Dogaheh, *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 999.
- [5] F. Gharib, K. Zare and K. Majlesi, *J. Chem. Eng. Data*, 45 (2000) 833.
- [6] K. Majlesi, K. Zare and F. Teimouri, *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 680.
- [7] M. Mohammadhosseini, B. Chahkandi and M. Nekoei, *Semnan J. Appl. Chem.*, 6 (2011) 13.
- [8] م. محمدحسینی، م. نکوئی، و م. رحیمی، *مجله شیمی کوانتوم و اسپکتروسکوپی*، شماره‌ی ۱ (۱۳۸۹) ۵۹.
- [9] م. امیری، م. محمدحسینی، و ب. چهکندی، *مجله اندیشه علوم- شیمی کاربردی*، شماره‌ی ۱۴ (۱۳۸۹) ۴۱.
- [10] M. T. Beck and I. Nagypal, *Chemistry of Complex Equilibria*, 2nd Ed., Halsted Press, (1998).
- [11] ف. قریب، *آزمایشگاه شیمی فیزیک*، سازمان چاپ و انتشارات دانشگاه شهید بهشتی، تهران، جلد ۱، صفحه‌ی ۱۸۸ (۱۳۸۳).
- [12] J. F. Tate and M. F. Jones, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 12 (1980) 141.
- [13] J. L. Holm, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 12 (2000) 2062.
- [15] J. Clarde, P. Hartly and Y. Kuroda, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 26.
- [16] K. S. Klausen and F. Langmyhr, *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 335.
- [17] K. S. Klausen, *Anal. Chim. Acta*, 44 (1974) 377.
- [18] Z. Slovak and M. Borak, *Anal. Chim. Acta*, 68 (1974) 425.
- [19] M. M. Jones and K. Innes, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1005.
- [20] A. Bino and F. A. Cotton, *Angew. Chem., Int. ed.*, (Engl), 18 (1979) 462.
- [21] R. F. Harvey and U.S. Manning, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 72 (2000) 814.
- [22] S. M. French and I. Bent, *Talanta*, 30 (2003) 81.
- [23] T. W. Budesinsky and J. Svec, *Phys. Chem.*, 82 (1998) 605.
- [24] R.S. Hume and S. Kingery, *Talanta*, 35 (1990) 89.
- [25] E.S. Johansen and O. Jons, *Acta Chem. Scand.*, 35 (1981) 233.