



## مطالعه و بررسی تأثیر قدرت یونی بر ثابت پایداری کمپلکس‌های اورانیوم (VI) با اسید آمینه آسپارژین

مجتبی امیری\*<sup>۱،۲</sup>، محمد ربانی<sup>۱</sup>، فرخ قریب<sup>۱</sup>، مهدی طاهرزاد جوزم<sup>۱</sup>  
۱- پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران-ایران  
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی، صندوق پستی: ۴۵۶۹۵-۱۲۱۳، تهران-ایران

**چکیده:** در این کار تحقیقاتی ثابت پایداری کمپلکس اورانیل-آسپارژین و ثابت‌های پروتونه شدن اسید آمینه آسپارژین در قدرت‌های یونی مختلف از پرکلرات سدیم مورد بررسی قرار گرفته است. ثابت‌های تعادل با استفاده از ترکیبی از روش‌های اسپکتروفوتومتری و پتانسیومتری در دمای ۲۵°C، pH < ۳/۵ و قدرت‌های یونی ۰/۱-۱/۰ مول بر لیتر پرکلرات سدیم به وسیله روش برازش (fitting)، نشان داده شده است که یون اورانیل با اسید آمینه آسپارژین دو گونه کمپلکس تک هسته‌ای ۱:۱ و ۱:۲ به صورت  $\text{UO}_2(\text{HL})_2^{2+}$  و  $\text{UO}_2(\text{HL})_2^{2+}$  تشکیل می‌دهد. با توجه به داده‌های به دست آمده، معادله‌ای برای وابستگی قدرت یونی ثابت‌های تعادل ارائه گردید.

**واژه‌های کلیدی:** ثابت پایداری، قدرت یونی، دی اکسواورانیوم (VI)، آسپارژین، اسپکتروفوتومتری، پتانسیل سنجی

## The Study of Ionic Strength Effect on Stability Constant of Dioxouranium(VI) Complexes with Asparagine

M. Amiri<sup>\*1,2</sup>, M. Rabhani<sup>1</sup>, F. Gharib<sup>2</sup>, M. Tahernejad Javazm<sup>1</sup>

1- Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 11365-3486, Tehran-Iran  
2- Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Beheshti University, P.O. Box: 45695-1213, Tehran-Iran

**Abstract:** In this study, the stability constant of dioxouranium with asparagine complexes and protonation constant of asparagine at different ionic strength was investigated. Measurements have been performed at 25°C, pH < 3.5 and at ionic strengths ranging from 0.1 to 1.0 mol dm<sup>-3</sup> sodium perchlorate, using combination of potentiometric and spectrophotometric techniques. The composition of the formed complexes and their stability constants were determined by cruve fitting method and it was shown that dioxouranium forms two mononuclear 1:1 and 1:2 species in the form of  $\text{UO}_2(\text{HL})_2^{2+}$  and  $\text{UO}_2(\text{HL})_2^{2+}$ . The overall analysis of the present and the previous data dealing with the determination of stability constant at different ionic strength allowed us to obtain a general equation by which the formation constant determined at a fixed ionic strength can be calculated with a good approximation.

**Keywords:** Stability Constant, Ionic Strength, Dioxouranium (VI), Asparagine, Spectrophotometry Potentiometry

\*email: mtamiri@aeoi.org.ir



## ۱- مقدمه

ثابت تعادل هر واکنش رابطه‌ای است که نسبت غلظت محصولات به غلظت مواد اولیه را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن این نکته، قدرت یونی محلول با تغییر ضرایب فعالیت و ایجاد برهمکنش بین گونه‌ها، اثر در خور توجهی بر ثابت تعادل دارد. تغییر ضرایب فعالیت به واسطه ایجاد نیروهای الکترواستاتیکی بین یون‌ها به وقوع می‌پیوندد، در حالیکه برهمکنش‌های ویژه در پی واکنش کاتیون یا آنیون نمک بی‌اثر با گونه‌های درگیر در تعادل، حاصل می‌شوند. تغییر ضرایب فعالیت گونه‌ها بیشترین تغییرات را بر ثابت پایداری اعمال می‌کنند. برای یک واکنش تعادلی که به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



با توجه به اینکه ثابت تعادل ترمودینامیکی به دما وابسته است و در این کار تحقیقاتی دما ثابت است، از ثابت تعادل استاندارد به جای ثابت تعادل ترمودینامیکی استفاده شده است و به صورت رابطه (۲-۱) نوشته می‌شود.

$$(2-1)$$

$$K_{eq}^0 = a_C^p . a_D^q . a_A^{-n} . a_B^{-m} = \gamma_C^p [C]^p . \gamma_D^q [D]^q . \gamma_A^{-n} [A]^{-n} . \gamma_B^{-m} [B]^{-m}$$

که  $K_{eq}^0$  ثابت تعادل استاندارد،  $\alpha_i$  و  $\gamma_i$  به ترتیب فعالیت و ضریب فعالیت گونه  $i$  را نشان می‌دهند.

معمولاً غلظت گونه‌ها از فعالیت شیمیایی آنها بیشتر می‌باشد. فعالیت شیمیایی  $\alpha_i$  گونه محلول  $i$  با غلظت آن  $C_i$  از طریق ضریب فعالیت  $\gamma_i$ ، طبق رابطه (۳-۱) بیان می‌شود:

$$\alpha_i = \gamma_i C_i \quad (3-1)$$

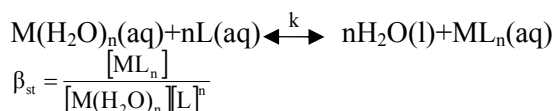
برای یک محلول، حالت استاندارد حالتی است که رقت بی‌نهایت باشد، در رقت بی‌نهایت، ضرایب فعالیت نزدیک واحد می‌باشند. ضریب فعالیت ترکیب یونی یک محلول در حقیقت میانگین ضرایب فعالیت آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در الکترولیت می‌باشد [۶].

$$\gamma_{\pm} = \left[ (\gamma_+^{n+}) (\gamma_-^{n-}) \right]^{\frac{1}{n}} \quad (4-1)$$

اورانیوم یکی از عناصر شیمیایی است که عدد اتمی آن ۹۲ و نشانه آن U است و در جدول تناوبی جزء آکتینیدها قرار می‌گیرد. ایزوتوپ  $^{235}\text{U}$  در نیروگاه‌های هسته‌ای به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. از اورانیوم طبیعی می‌توان در رآکتورهای هسته‌ای که در آنها تعدیل‌کننده  $\text{D}_2\text{O}$  به کار می‌رود استفاده کرد [۱]. در بین ترکیبات اورانیوم، یون اورانیل یکی از پایدارترین آنهاست. ساختار یون اورانیل، متقارن خطی می‌باشد. اورانیوم محلول به صورت یون‌های  $\text{UO}_2^{2+}$ ،  $\text{UO}_2^+$ ،  $\text{U}^{4+}$  و  $\text{U}^{3+}$  شناخته شده است. یون اورانیل هسته اصلی اکثر کمپلکس‌های اورانیوم را تشکیل می‌دهد [۲].

آسپارژین به دلیل دارا بودن کربن نامتقارن، دارای فعالیت نوری است. مقادیر  $pK_1$  و  $pK_2$  آسپارژین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت مولی ۰/۱ مولار به ترتیب ۲/۱۴ و ۸/۷۲ گزارش شده است [۳].

پایداری ترمودینامیکی ترکیبات کئوردیناسیون<sup>(۱)</sup>، معمولاً براساس ثابت تعادل واکنش عمومی زیر توضیح داده می‌شود:



ثابت پایداری را معمولاً با علامت  $\beta$  نشان می‌دهند و از حاصل ضرب مقادیر ثابت تعادل‌های مرحله‌ای، بدست می‌آید [۴].

$$\beta = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots \times K_n$$

عوامل مؤثر بر ثابت پایداری کمپلکس‌ها را می‌توان به دو دسته عوامل خارجی و داخلی تقسیم‌بندی کرد. عوامل داخلی مؤثر بر ثابت پایداری وابسته به ماهیت اتم مرکزی و ماهیت لیگاند می‌باشد [۵]. ماهیت اتم مرکزی به عدد اکسایش اتم مرکزی، بار الکتریکی اتم مرکزی و بار مؤثر هسته بستگی دارد و ماهیت لیگاند به خاصیت بازی و حجیم بودن آن وابسته است.

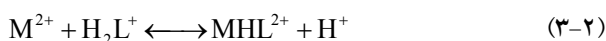
از عوامل خارجی تأثیرگذار بر ثابت پایداری کمپلکس‌ها، می‌توان دما، فشار، قدرت یونی و حلال را نام برد. در کار تحقیقاتی حاضر، اثر قدرت یونی بر ثابت پایداری کمپلکس دی‌اکسو اورانیوم با اسید آمینه آسپارژین مورد بررسی قرار گرفته است.



ثابت تعادل به صورت رابطه (۲-۲) بیان می‌شود.

$$\beta_{xyz} = \frac{[M_x H_y L_z^{(nx+y-z)+}]}{[M^{n+}]^x [H^+]^y [L^-]^z} \quad (2-2)$$

معادلات به کار رفته در محاسبات کامپیوتری در هر مرحله از تشکیل کمپلکس به صورت زیر می‌باشد:



ثابت تعادل برای این واکنش:

$$K_{MHL^{2+}} = \frac{[MHL^{2+}][H^+]}{[M^{2+}]_{Free}[H_2L^+]_{Free}} \quad (4-2)$$

می‌باشد. در رابطه بالا  $[H_2L^+]_{Free}$  و  $[M^{2+}]_{Free}$  به ترتیب غلظت لیگاند و یون فلزی آزاد بر حسب مولاریته می‌باشند. برای محاسبه ثابت پایداری لازم است تا غلظت هر یک از گونه‌های درگیر در تعادل اندازه‌گیری گردد. در نتیجه با توجه به قانون موازنه جرم، معادلات زیر به دست می‌آیند:

$$C_M = [M^{2+}]_{Free} + [MHL^{2+}] \quad (5-2)$$

$$C_L = [H_2L^+]_{Free} + [MHL^{2+}] \quad (6-2)$$

که در این معادله  $C_M$  و  $C_L$  به ترتیب غلظت کل یون فلزی و لیگاند بر حسب مولاریته می‌باشند.

با توجه به مقادیر معلوم  $C_M$ ،  $C_L$ ،  $pH$  و روابط به دست آمده، می‌توان از طریق نرم‌افزار Mathematica، مقادیر مجهول لازم را به دست آورد.

$$[MHL^{2+}] = \frac{C_L}{2} + \frac{C_M}{2} + \frac{H}{2K_1} - \frac{BB}{2K_1} \quad (7-2)$$

$$[M^{2+}]_{Free} = -\frac{C_L}{2} + \frac{C_M}{2} - \frac{H}{2K_1} + \frac{BB}{2K_1} \quad (8-2)$$

$$[H_2L^+]_{Free} = \frac{-H + C_L K_1 - C_M K_1 + BB}{2K_1} \quad (9-2)$$

که  $n+$  و  $n-$  و  $n=n^++n^-$  به ترتیب بار کاتیون‌ها و آنیون‌ها می‌باشند. با اضافه شدن یک ترکیب الکترولیتی به محلول، برهمکنش الکترواستاتیکی بین یون‌ها افزایش یافته و به دنبال آن پتانسیل‌های شیمیایی آنها کاهش می‌یابد (فعالیت یون‌ها کاهش می‌یابد). در حقیقت با تشکیل کمپلکس یونی یا جفت یونی، ضریب فعالیت کاهش می‌یابد. البته این روند دائمی نیست و در غلظت‌های بالای الکترولیت با افزایش دفعه الکترواستاتیکی، موضوع کاملاً برعکس می‌شود. ضرایب فعالیت الکترولیت‌های مختلف اندازه‌گیری شده و در منابع موجود است [۷].

ضریب فعالیت یون  $i$  در محلول رقیق، به وسیله معادله دبای-هوکل<sup>(۲)</sup> رابطه (۵-۱) یا معادله دیویس<sup>(۳)</sup> رابطه (۶-۱)، به طور تقریبی محاسبه می‌شود.

$$\log \gamma_i = \frac{-Z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + Ba^0 \sqrt{I}} \quad I < 0.1 \text{ M} \quad (5-1)$$

$$\log \gamma_i = -Z_i^2 A \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right) \quad I < 0.5 \text{ M} \quad (6-1)$$

در روابط (۵-۱) و (۶-۱)،  $Z_i$  بار گونه  $i$ ،  $I$  قدرت یونی محلول و  $A$  ثابت وابسته به دما می‌باشند (در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حلال آب  $A: 0/509$  می‌باشد). مقدار  $b$  معمولاً برابر  $0/2$  در نظر گرفته می‌شود، اگرچه دیویس مقدار  $0/3$  را برای آن پیشنهاد کرد. محدوده‌ای که این معادلات در آن صادق هستند، توسط استوم و مورگان بررسی شده است [۸].

## ۲- روش‌های تجربی

### ۱-۲ محاسبات تئوری

در تحقیق حاضر، ثابت پایداری برای دو گونه کمپلکس  $UO_2(HL)_2^{2+}$  و  $UO_2(HL)_2^{2+}$  از طریق محاسبات کامپیوتری در هر قدرت یونی به دست آمده است. کمپلکس حاصله  $M_x H_y L_z^{(nx+y-z)+}$  به وسیله ضرایب استوکیومتری  $x, y, z$  مشخص می‌شود. که در آن  $M$ ،  $L$  و  $H$  به ترتیب نشان‌دهنده فلز، لیگاند و یون هیدروژن می‌باشند. برای واکنش تعادلی:





$$[M(HL)_2^{2+}] = \frac{C_L}{2} + \frac{H}{2K_2} - \frac{BBB}{2K_2} \quad (16-2)$$

$$[H_2L^+]_{Free} = \frac{C_L}{2} - \frac{H}{2K_2} + \frac{BBB}{2K_2} \quad (17-2)$$

$$[MHL^{2+}]_{Free} = \frac{-H - C_L K_2 + 2K_2 MHL_{Free} + BBB}{2K_2} \quad (18-2)$$

در روابط به دست آمده BBB بیانگر:

$$BBB = \sqrt{4HK_2 MHL_{Free} + (H + C_L K_2 - 2K_2 MHL_{Free})^2} \quad (19-2)$$

می‌باشد. بنابراین رابطه جذب به صورت رابطه (۲۰-۲) به دست می‌آید:

$$A_{Cal} = \varepsilon_0 [M^{2+}] + \varepsilon_1 [MHL^{2+}]_{Free} + \varepsilon_2 [M(HL)_2^{2+}] \quad (20-2)$$

که  $\varepsilon_2$  ضریب جذب مولی کمپلکس تشکیل شده در مرحله دوم می‌باشد. در نهایت با در نظر گرفتن مقادیر تجربی و استفاده از روش برازش، مقادیر  $\varepsilon_1$ ،  $\varepsilon_2$ ،  $K_{M(HL)_2^{2+}}$  و  $K_{MHL^{2+}}$  در هر قدرت یونی به دست می‌آید. روش برازش به این گونه می‌باشد که جذب تجربی در هر pH با جذب حساب شده به وسیله برنامه کامپیوتری در همان pH مقایسه شده، سپس مجموع مجذور مقادیر  $(A_{Exp} - A_{Cal})$  به کمترین مقدار ممکن بهبود می‌یابد تا مناسب‌ترین نتایج به دست آید [۹].

## ۲-۲ مواد شیمیایی و دستگاهها

- اورانیل استات  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  با خلوص ۹۹ درصد
- اسید آمینه آسپارژین با درصد خلوص بالای ۹۹ درصد
- پرکلرات سدیم  $NaClO_4$  با درجه خلوص ۹۹ درصد
- هیدروکسید سدیم NaOH به صورت محلول تیتراول
- اسید پرکلریک  $HClO_4$  با درجه خلوص ۷۰ درصد
- آب مقطر دوبار تقطیر شده
- اندازه گیری‌های اسپکتروفتومتری به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis مدل Shimadzu-2100 مجهز به کامپیوتر Shimadzu (GDU-20C) و حمام آب گرم از نوع Shimadzu (TB-85)

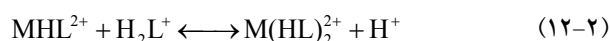
در روابط بیان شده مقدار BB از رابطه (۱۰-۲) بدست می‌آید.

$$BB = \sqrt{4C_L HK_1 + (H - C_L K_1 + C_M K_1)^2} \quad (10-2)$$

بنابراین با توجه به اینکه اسید آمینه و گونه‌های پروتونه شده آن در طول موج‌های اندازه گیری شده فاقد جذب هستند، جذب محلول به صورت رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$A_{Cal} = \varepsilon_0 [M^{2+}]_{Free} + \varepsilon_1 [MHL^{2+}] \quad (11-2)$$

که  $\varepsilon_0$  و  $\varepsilon_1$  به ترتیب ضرایب جذب مولی کمپلکس ۱:۱ و یونی فلزی تنها می‌باشند. در نتیجه با در نظر گرفتن روابط حاصله، نتایج تجربی و استفاده از روش پردازش، مقادیر  $\varepsilon_1$  و  $K_{MHL^{2+}}$  به دست می‌آیند. حال از آنجا که در تحقیق حاضر، تشکیل کمپلکس دو مرحله‌ای می‌باشد، بنابراین باید مدل‌های استوکیومتری  $M(HL)_2^{2+}$  نیز مورد بررسی قرار گیرند.



با توجه به رابطه تعادلی، ثابت تشکیل مرحله دوم به این صورت می‌باشد:

$$K_{M(HL)_2^{2+}} = \frac{[M(HL)_2^{2+}][H^+]}{[MHL^{2+}]_{Free}[H_2L^+]_{Free}} \quad (13-2)$$

که در این رابطه  $[M(HL)_2^{2+}]$  غلظت کمپلکس تولید شده در مرحله دوم برحسب مولاریته می‌باشد. طبق قانون موازنه جرم روابط زیر به دست می‌آیند:

$$[MHL^{2+}] = [M(HL)_2^{2+}] + [MHL^{2+}]_{Free} \quad (14-2)$$

$$C_L = [H_2L^+]_{Free} + [MHL^{2+}]_{Free} + 2[M(HL)_2^{2+}] \quad (15-2)$$

بنابراین با توجه به مقادیر معلوم، همچنین مرحله اول تشکیل کمپلکس و استفاده از نرم‌افزار Mathematica روابط زیر برای مرحله دوم به دست می‌آیند:



۰/۵، ۰/۷ و ۱ مولار پرکلرات سدیم و دمای  $25 \pm 0.1$  درجه سانتی گراد به دست آمده‌اند و مقادیر آنها در جدول ۱ گزارش شده است.

بررسی جدول ۱ حائز اهمیت است زیرا با افزایش قدرت یونی، ثابت‌های پروتونه شدن اسید آمینه ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. طبق روابط (۲-۱) تا (۲-۲)، ثابت‌های پایداری کمپلکس دی‌اکسواورانیم با اسید آمینه آسپارژین در دمای  $25 \pm 0.1$  درجه سانتی گراد در قدرت‌های یونی مختلف از پرکلرات سدیم محاسبه و مقادیر آن در جدول ۲ گزارش شده است. وابستگی ثابت پایداری کمپلکس مربوطه به قدرت یونی در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین شکل‌های ۲ و ۳ مربوط به گونه‌های مختلف و نمودار Fitting جذب تجربی با جذب محاسباتی در pHهای متفاوت در طول موج ۲۶۰ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف آورده شده است.

با مقایسه ثابت‌های پایداری به دست آمده در تحقیق حاضر و مطالعاتی که توسط محققین دیگر روی کمپلکس‌های اورانیل-اسید آمینه صورت گرفته [۱۰ تا ۱۷] تفاوت‌هایی قابل تشخیص است که دلایل آن را می‌توان به این صورت تشریح کرد:

**جدول ۱-** ثابت‌های پروتونه شدن اسید آمینه آسپارژین در دمای  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  و قدرت‌های یونی مختلف.

قدرت یونی (مول بر لیتر) $\text{NaClO}_4$	$\text{pK}_1$	$\text{pK}_2$
۰/۱	۲/۱۵	۸/۷۵
۰/۳	۲/۱۱	۸/۷۱
۰/۵	۲/۰۸	۸/۶۸
۰/۷	۲/۱۱	۸/۷۰
۱/۰	۲/۱۳	۸/۷۳

**جدول ۲-** ثابت‌های پایداری کمپلکس اورانیل-آسپارژین در دمای  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  و قدرت‌های یونی مختلف.

قدرت یونی (مول بر لیتر) $\text{NaClO}_4$	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{122}$
۰/۱	۳/۷۵	۱/۸۵
۰/۳	۳/۶۲	۱/۸۲
۰/۵	۳/۴۷	۱/۷۷
۰/۷	۳/۵۳	۱/۸۱
۱	۴/۰۲	۱/۸۳

- سل اسپکتروفتومتری دارای قطر ۱۰ میلی‌متر و از جنس کوارتز

- دستگاه pH متر Jenway با دقت  $\pm 0.01$  جهت اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری

### ۳-۲ کار آزمایشگاهی

#### ۳-۲-۱ تعیین ثابت‌های پروتونه شدن آسپارژین

روشهای متعددی برای تعیین ثابت‌های پروتونه شدن اسیدهای آمینه وجود دارد. روش مورد استفاده در این تحقیقات تیتراسیون پتانسیومتری می‌باشد. به این طریق که ۴۰ میلی‌لیتر محلول اسید آمینه آسپارژین با غلظت معین به وسیله سود ۰/۱ مولار در دمای  $25 \pm 0.1$  درجه سانتی گراد و در قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ مولار پرکلرات سدیم تیترا شده است. آنگاه با توجه به معادله هندرسون-هاسل باخ در نیمه راه تیتراسیون، pH اسید آمینه آسپارژین در هر یک از قدرت‌های یونی یاد شده، به دست آمده است.

#### ۳-۲-۲ محاسبه ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های دی‌اکسواورانیم با آسپارژین

یکی از روش‌های معمول در اندازه‌گیری‌های اسپکتروفتومتری، استفاده از طیف جذبی کمپلکس تشکیل شده به عنوان تابعی از pH می‌باشد که می‌توان با رسم نمودار تغییرات جذب بر حسب pH در شرایط یاد شده، اطلاعات مفیدی به دست آورد. جهت تعیین ثابت پایداری کمپلکس در کار حاضر نیز از همین روش استفاده شده است. روش کار به این صورت بوده است که ابتدا در هر یک از قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ مولار پرکلرات سدیم، محلولی اسیدی از  $\text{UO}_2^{2+}$  به غلظت ۰/۰۰۲ مولار تهیه گردیده و آنگاه توسط محلول بازی اسید آمینه آسپارژین، تیتراسیون صورت پذیرفته است. در هر مرحله از اضافه شدن محلول اسید آمینه، جذب محلول در طول موج‌های ۲۶۰، ۲۶۵، ۲۷۰، ۲۷۵ و ۲۸۰ نانومتر بر حسب تابعی از غلظت یون هیدروژن قرائت گردیده است.

### ۳- یافته‌ها و بحث

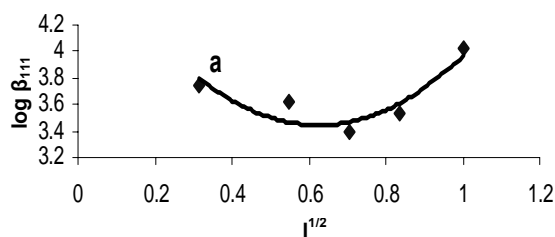
با استفاده از روش پتانسیومتری، ثابت‌های پروتونه شدن اسید آمینه آسپارژین در هر یک از قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳،



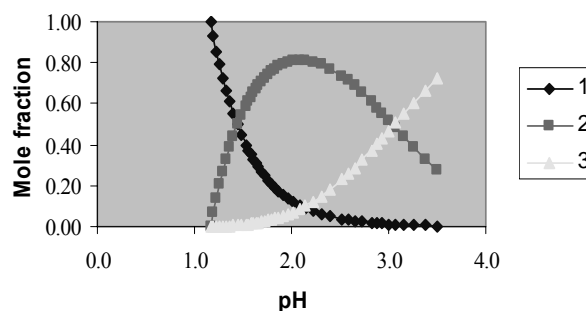
- ساختار اسید آمینه آسپارژین شامل یک عامل آمیدی در استخلاف R می‌باشد که اثر الکترون کشندگی بر گروه کربوکسیل کئوردینه شونده با یون اورانیل، اعمال می‌کند. بنابراین تشکیل کمپلکسی ضعیف‌تر نسبت به کمپلکسی همچون اورانیل-گلیسین که در آن گلیسین فاقد یک گروه الکترون کشنده در موقعیت R می‌باشد، نتیجه‌ای قابل قبول است.

#### ۴- نتیجه گیری

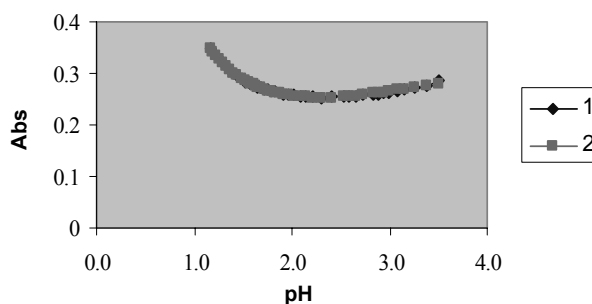
با توجه به شکل ۱ مشخص است که نمودار لگاریتم ثابت پایداری کمپلکس بر حسب  $\sqrt{I}$  ابتدا کاهش سپس افزایش یافته است. در مطالعات صورت گرفته، تمام عوامل داخلی مؤثر بر ثابت تعادل یکسان بوده و عوامل خارجی و محیطی به جز قدرت یونی نیز ثابت نگه داشته شده است. بنابراین تغییرات ثابت تعادل را تنها می‌توان بر اساس تغییرات ضرایب فعالیت نسبت به تغییرات غلظت یونی مورد بررسی قرار داد. ضریب فعالیت هر الکترولیت در محلول‌های بی‌نهایت رقیق به سمت واحد میل می‌کند، اما این ضریب با افزایش غلظت به تدریج کم می‌شود و در یک غلظت معین که به دما و طبیعت الکترولیت وابسته می‌باشد، به مینیموم می‌رسد. پس از آن چنانچه غلظت باز هم افزایش یابد، ضریب فعالیت به جای کم شدن آهنگ تصاعدی به خود می‌گیرد و در غلظت معینی دوباره به واحد می‌رسد. حال اگر غلظت باز هم افزایش یابد ضریب فعالیت از واحد بزرگتر می‌شود. نکات یاد شده با حقیقت فیزیکی رفتار یون‌ها در محلول سازگار است. در محلول‌های بی‌نهایت رقیق، یون‌ها از هم خیلی فاصله دارند از این رو برهمکنش بین آنها بسیار ناچیز و قابل صرف نظر کردن است. در این شرایط محلول تقریباً دارای رفتار ایده آل است و یا به حالت ایده آل نزدیکتر است. با افزایش غلظت، فاصله یون‌ها از یکدیگر کم شده و برهمکنش بین یونی که در این شرایط به طور عمده شامل جاذبه بین یون‌های ناهمنام می‌باشد، خودنمایی می‌کند. آشکار است که جاذبه بین یونی از فعالیت یون‌ها می‌کاهد. وقتی غلظت یون‌ها در محلول به تدریج بیشتر می‌شود، از غلظت معینی به بعد، دافعه بین یون‌های همنام اهمیت بیشتری پیدا می‌کند و این دافعه بین یونی، باعث بالا رفتن فعالیت یون‌ها در محلول می‌شود.



شکل ۱- نمودار ثابت پایداری کمپلکس اورانیل-آسپارژین در دمای  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  و قدرت های یونی مختلف.



شکل ۲- نمودار توزیع گونه‌های مختلف در pHهای متفاوت در طول موج ۲۶۰ نانومتر در قدرت یونی ۰/۱ مولار پرکلرات سدیم و دمای  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$   
 $1=X_M^{+2}$ ,  $2=X_{MHL}$ ,  $3=X_{M(HL)_2}$



شکل ۳- نمودار Fitting جذب تجربی با جذب محاسباتی در طول موج ۲۶۰ نانومتر در قدرت یونی ۰/۱ مولار پرکلرات سدیم  
 $1=A(\text{exp})$ ,  $2=A(\text{cal})$

- در  $\text{pH} \approx 8$  پروتون متصل به گروه آمینو از آن جدا می‌شود و این گروه ممکن است در تشکیل کمپلکس شرکت کرده و ثابت پایداری را به طور قابل توجهی افزایش دهد در pHهای بالاتر از ۳/۵ یون اورانیل به گونه‌هایی همچون  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ،  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  و  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  هیدرولیز می‌شود، بنابراین ثابت‌های پایداری به دست آمده در بالاتر از این pH مسلماً شامل گونه‌های هیدرولیز شده یون دی‌اکسواورانیم خواهند بود و نمی‌توانند دربرگیرنده نتیجه مطلوبی از تشکیل کمپلکس اورانیل-آسپارژین باشند.



## References:

1. U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, "Actinide complexes with carboxylic acid Coord," Chem.Rev. 26-85 (1987).
2. I. Grenhe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, H. Wanner, "Chemical Thermodynamics of Uranium," Elsevier Science Publishers (1992).
3. A.L. Lehninger, "Biochemistry worth publishers inc," New York (1975).
4. M.T. Beck and I. Nagypal, "Chemistry of complex equilibria," Halsted Press, New York (1990).
5. L.E. Orgel, "An introduction to transition metal chemistry," John Wiley, New York (1960).
6. D. Langmuir, "Aqueous environmental geochemistry," Prentice Hall, Upper Saddle River (1997).
7. V.M. Lobo, "Handbook of electrolyte solutions," Elsevier, Amsterdam (1989).
8. W. Stumm and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters," (1995).
9. R.J. Motekaitis and A.E. Maratell, "The determination and use of stability constant," Weinheim, New York (1992).
10. P.W. Atkins and A.K. Holker, "Ions in solutions," Clarendo Press, Oxford, 86-90 (1972).
11. P.G. Daniele, C. Rigano, S. Sammartano, "Talanta," **32**,1 (1985).
12. R.C. Tewari and M.N. Srivastava, "Talanta," (1973).
13. "Talanta," Vol. 20, pp.360-361, Pergamon Press (1973).
14. F. Gharib, K. Zare, R. Cheraghali, "Russ. J. Inorg. Chem. **49**, 6 (2004).
15. F. Crea, A. De Robertis, S. Sammartano, Ann Chim, **93**(12): 1027-35 (2003).
16. H.L. Girdhar, Shamar Parveen, M.K. Puri, "Department of chemistry," The university of Kashmir, Srinagar (1976).
17. A. Raghavan and M. Santappa, Curr. Sci. **39**, 302 (1970).

با این حال کاهش ثابت‌های تعادل در قدرت یونی پایین را می‌توان به دلیل افزایش یون‌های حاصل از تفکیک الکترولیت و مزاحمت ناشی از آنها دانست که مانع از نزدیک شدن یون فلزی و لیگاند به یکدیگر می‌شود. ولی علی‌رغم مطالب یاد شده، به دلیل پیچیدگی‌های فراوان، توجه مناسبی برای افزایش لگاریتم ثابت پایداری یا ثابت پروتونه شدن در قدرت یونی بالاتر، ارائه نشده و حتی در بعضی منابع به ناشناخته بودن دلایل آن اشاره شده است.

## پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Coordination
- ۲- Debye-Huckel
- ۳- Davies