جامعة الموصل
كلية العلوم

دراسة توصيلية للتجمع الايوني لبعض معقدات العناصر الانتقالية مع بعض الاحماض الامينية في مذيبات مختلفة

فنار محمد اسماعيل الحيالي

اطروحة دكتوراه في
علوم الكيمياء/ الكيمياء الفيزياوية

بإشراف
الأستاذ الدكتور ياسر عمر حميد العلاف

1441هـ 2020م

الخلاصة

يتضمن البحث دراسة السلوك الايوني لبعض الاحماض الامينية من خلال قياس التوصيلية الكهربائية لبعض الأحماض الأمينية ومعقداتها المحضرة مع بعض العناصر الانتقالية في مذيبات مختلفة (الماء و الميثانول والايثانول ، وكذلك مزيج من الميثانول مع الماء) حيث تم دراستها في كل مذيب على حدة وبدرجات حرارية مختلفة , ومن خلال القياسات التوصيلية تم حساب متغيرات التوصيلية الكهربائية المتمثلة بثابت التجمع الأيوني وقيمة التوصيل المكافئ عند درجة التخفيف اللأنهائية والمسافة بين الأيونات وأستخدامها لحساب الدوال الثرموداينميكية ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) ، حساب ناتج والدن (لدراسة سلوك المحاليل) , واشتملت الدراسة على ستة أجزاء .

الجزء الاول :

تم قياس التوصيلية الكهربائية لمحاليل الاحماض الامينية (التايروسين ,حامض الاسبارتك, الثريونين) في ماء قياس التوصيلية وفي الميثانول النقي والايثانول النقي عند درجة حرارة (310.16) مطلقة ولمدى واسع من التركيز وباستخدام معادلة (لي – ويتون) للالكتروليتات المتماثلة من نوع (1:1) , حسبت متغيرات التوصيلية الكهربائية المهمة مثل : المواصلة المكافئة عند التخفيف اللأنهائي (Λ_o) , وثابت التجمع الأيوني (Ka), ومعدل المسافة بين الأيونات (R) عند أفضل قيم للأنحراف القياسي ($\sigma\Lambda$) وكانت القيم المستحصلة تتبع التسلسل الاتي :

Λo :

في الماء: حامض الأسبارتك > الثريونين > التايروسين

الميثانول: الثريونين > حامض الأسبارتك > التايروسين

الأيثانول: حامض الأسبارتك > الثريونين > التايروسين

Ka :

في الماء: الثريونين > حامض الأسبارتك > التايروسين

الميثانول: الثريونين > حامض الأسبارتك >التايروسين

الأيثانول: حامض الأسبارتك > التايروسين > الثريونين

وكانت قيم معدل المسافة بين الأيونات (R) في الماء أقل من قيم ثابت جيرام (3.57) أنكستروم وهذا يدل على أن التجمعات الأيونية المتكونة غير مفصولة بجزيئات المذيب أي من نوع Contact ion pair(CIP) أما قيم الأنحراف القياسي كانت قليلة مما يدل أن هذه الطريقة مناسبة لدراسة هذا النوع من التجمعات.

الجزء الثاني:

تم تحضير معقدات للأحماض الأمينية التايروسين وحامض الاسبارتك والثريونين مع العناصر الأنتقالية. المنغنيز والكوبلت والحديد والنيكل وتم تشخيصها بالقياسات المغناطيسية وتحليل العناصر (CHN,IR) ثم تم دراسة المواصلة الكهربائية للمعقدات في ماء قياس التوصيلية وعند درجات حرارية مختلفة تتراوح بين (288.16–313.16) مطلقة وحسبت متغيرات التوصيلية الكهربائية باستخدام معادلة (لي– ويتون) للألكتروليتات غير المتماثلة من نوع (2:1) وتبين أن قيم المواصلة المكافئة تزداد بأزدياد درجة الحرارة في معظم الأحيان وذلك لانخفاض اللزوجة للماء . بينما تكون قيم ثابت التجمع الأيوني متباينة تزداد مع بعض المعقدات المحضرة وتقل مع معقدات أخرى, ومن قيم ثوابت التجمع الأيوني حسبت قيم الدوال الثرموداينميكية ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) أما قيم معدل المسافة بين الأيونات (R) فكانت أعلى من قيم ثابت جيرام وتدل على تكوين مزدوجات أيونية مفصولة بجزيئات المذيب (SSIP) Solvent separated ion pair .

الجزء الثالث:

درست المواصلة الكهربائية للمعقدات في الميثانول النقي من خلال قياس التوصيلية عند درجات حرارية مختلفة تتراوح بين (288.16–313.16) مطلقة وحسبت متغيرات التوصيلية الكهربائية باستخدام معادلة (لي–ويتون) للألكتروليتات غير المتماثلة من نوع (2:1) وتبين أن قيم المواصلة المكافئة تزداد بأزدياد درجة الحرارة في معظم الأحيان وذلك لأنخفاض اللزوجة ؛ بينما تكون قيم ثابت التجمع الأيوني متباينة تزداد مع بعض المعقدات وتقل مع معقدات أخرى , من قيم ثوابت التجمع الأيوني حسبت قيم الدوال الثرموداينميكية ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) أما قيم معدل المسافة بين الأيونات (R) فكانت أعلى من قيم ثابت جيرام وتدل على تكوين مزدوجات ايونية مفصولة بجزيئات المذيب (SSIP) Solvent separated ion pair.

الجزء الرابع :

درست المواصلة ألكهربائية للمعقدات في الايثانول النقي بقياس التوصيلية عند درجات حرارية مختلفة تتراوح بين (288.16–313.16) مطلقة وحسبت المتغيرات التوصيلية باستخدام معادلة (لي– ويتون) للألكتروليتات غير المتماثلة من نوع (2:1) وتبين أن قيم المواصلة المكافئة المحسوبة اقل من تلك المقاسة في الميثانول وفي الماء لانه يمتلك اقل ثابت عزل ؛ بينما تكون قيم ثابت التجمع الأيوني كانت متباينة تزداد مع بعض المعقدات وتقل مع معقدات أخرى ,من قيم ثوابت التجمع الأيوني حسبت قيم الدوال الثرموداينميكية ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) اما قيم معدل المسافة بين الأيونات (R) فكانت أعلى من قيم ثابت جيرام وتدل على تكوين مزدوجات ايونية مفصولة بجزيئات المذيب (SSIP) Solvent separated ion pair.

الجزء الخامس :

درست المواصلة الكهربائية للمعقدات في مزيج من الميثانول النقي مع الماء حيث تم قياس التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة في نسب مختلفة من الميثانول في ماء قياس التوصيلية تتراوح بين (10 و 20 و30 و40 و50)% وعند درجة حرارة (310.16) مطلقة وقد لوحظ بأن المزيج أعطى أعلى قيم للتوصيل المكافئ من بين جميع المذيبات المستخدمة وحسبت متغيرات التوصيلية الكهربائية باستخدام معادلة (لي-ويتون) للألكتروليتات غير المتماثلة من نوع (2:1) وقد تبين أن قيم المواصلة المكافئة تختلف باختلاف نسبة الميثانول الى الماء.

الجزء السادس :

حسب ثابت والدن للمعقدات التي تم دراستها في مزيج من الميثانول والماء وتمت دراسة تاثير تغير اللزوجة مع نسبة الميثانول في الماء ، ومن قيم التوصيل المكافئ المحسوبة تبين بان نسبة 30% من الميثانول في الماء اعطت اعلى قيمة للتوصيل المكافئ ثم تنخفض عند نسبة 50% .

Summary

In this work the conductivity of some amino acids and their complexes with some metals in different solvents (water , methanol ,ethanol and mixture of methanol in water), were studied at different temperature. The association constant (Ka) , Equivalent conductance at infinite dilution (Λ_o) and distance parameter (R) were calculated to determine the thermodynamic parameters (ΔH,ΔG and ΔS) for the complexes were determine. The Walden product was also examinal (behavior of solvation) ,The study involved six parts.

Part one

This part is concerned with the conductivity study of some amino acids (tyrosene, asparatic acid , therionen) in defferent midia (conductivity water ,methanol and ethanol) at (310.16K) using wide concentration range. Lee-Wheaton equation for symmetrical electrolytes (1:1) was applied.The conductivity parameters : The equivalent conductivity at infinity dilution (Λo) , the ion association constant (Ka) , the mean distance between ions (R) and the best fit value of standard deviation ($б\Lambda$) were obtained , the results obtained obay following sequence:

Λo

In water: asparatic acid > therionen > tyrosine

In methanol: therionen > asparatic acid > tyrosene

In ethanol: asparatic acid > therionen > tyrosene

Ka

In water: therionen > asparatic acid > tyrosene

In methanol: therionen > aspartic acid > tyrosine

In ethanol: asparatic acid> tyrosine > therionen

The mean distance between ions (R) values in conductivity water were less than Bjerrum constant (3.57A) which indicate that the ionic association type is a contact ion pair (CIP) and the best fit value of standard deviation (бΛ) is very good this denote the Lee-Wheaton equation is suitable for this type of association electrolytes.

Part two

The complexes of studied amino acids with some transition metal ions of Fe(II),Co(II),Mn(II) and Ni(II) were prepared and identified by spectro photometric (IR), magnetic measurement and CHN. The electrical conductivity for these complexes have been studied in conductimetric water at different temperatures in the rang (288.16-313.16) K .The Lee-wheaton equation is applied to asymmetrical electrolytes (2:1) and the equivalent conductivity (Λo) was measured it is increased with increasing temperature due to the decreasing in solvent viscosity, while the ion association constant (Ka) values were change for different complexes. The thermodynamic parameters*(ΔH, ΔG, ΔS)* were calculated, The mean distance between ions (R) values in conductivity water were more than Bjerrum constant (3.57A) which indicate that the ionic association type is solvent separated ion pair (SSIP).

Part three

The electrical conductivities for these complexes have been studied in pure methanol at different temperatures (288.16-313.16) K .The calculated conductivity parameters using Lee-wheaton equation in conductivity for asymmetrical electrolytes (2:1) were measured, the equivalent conductivity (Λo) value are increased with increasing temperature due to the decreasing in solvent viscosity. The ion association constant (Ka) values were variables in different complexes. The thermodynamic parameters(ΔH, ΔG, ΔS) were calculated. The mean distance between ions (R) values in water conductivity were more than Bjerrum constant

C

(3.57A), this indicates that the ionic association type is a solvent separated ion pair (SSIP).

Part four

The electrical conductivity for studied complexes have been studied in pure ethanol at different temperatures (288.16-313.16) K .The calculated conductivity parameters using Lee-wheaton equation in conductivity for asymmetrical electrolytes (2:1) were measure the equivalent conductivity (Λo) value less than that measured in water and methanol pure ,The thermodynamic parameters *(ΔH, ΔG, ΔS)* were calculated, the mean distance between ions (R) values in water conductivity were more than Bjerrum constant (3.57A) this indicates that the ionic association type is solvent separated ion pair (SSIP).

Part five

The electrical conductivity for prepared complexes have been studied in methanol / water mixture at different ratio (10,20,30,40,50)% and at (310.16K) . The results show that the equivalent conductivity (Λo) value of the mixture gives the highest value compared with other solvents, The conductivity parameters were calculated by using Lee-wheaton equation for asymmetrical electrolytes (2:1),.

Part six

The walden product (Λη) for studied complexes have been calculated in methanol / water mixture and the effect of viscosity changed with the ratio of methanol / water was examined. The equivalent conductivities (Λo) values are increased with increasing the methanol / water ratio up to 30% then the equivalent conductivity decrease with increasing the ratio of methanol up to 50% .

University of Mosul
College of Science

Conductemetric Study for the Ionic Association of Some Transition Metals Complexes with Some Amino Acids in Different Solvents

Fanar Mohammed Esmail AL-Healy

Ph.D. Thesis in
Physical chemistry

Supervised by

Prof. Dr. Yaser Omar Hameed AL-Allaf

1441 A.H. **2020 A.D**