





دانشگاه بیرجند  
دانشکده علوم پایه  
پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد  
رشته شیمی تجزیه

عنوان:

تعیین پتانسیومتری ثابت پایداری کمپلکس‌های کبالت(II)، نیکل(II)، مس(II)، روی(II) و سرب(II) در مخلوط‌های حلال آبی - آلی ارزیابی پارامترهای ترمودینامیکی فنیل آلانین و مطالعه صورت بندی آلانین

استاد راهنما  
دکتر ابراهیم قیامتی

استاد مشاور  
دکتر حیدر رئیسی

نگارنده  
سمیعه اولیایی ترشیزی

بهمن ۱۳۸۹

" کلیه‌ی حقوق اعم از تکثیر، چاپ، نسخه‌برداری، اقتباس و ... این پایان‌نامه، متعلق به دانشگاه بیرجند است و هر گونه سوء استفاده از آن پیگرد قانونی دارد.  
نقل مطالب با ذکر مأخذ بلامانع است."

## چکیده

بیست آمینواسید ساختمان پروتئین‌ها را تشکیل می‌دهند که گونه‌های شیمیایی ضروری در بسیاری از عملکردهای بیولوژیکی می‌باشند. از بیست اسیدآمینه، هشت اسیدآمینه ضروری هستند و توسط بدن تولید نمی‌شوند فنیل آلانین یکی از این هشت اسیدآمینه است.

ثابت تشکیل کمپلکس های  $\alpha$ - فنیل آلانین با یون های فلزی  $\text{Pb}^{+2}$  و  $\text{Zn}^{+2}$ ،  $\text{Cu}^{+2}$ ،  $\text{Ni}^{+2}$ ،  $\text{Co}^{+2}$  با تیتراسیون پتانسیومتری بررسی شد. آزمایش ها در محیط آبی و مخلوط آب و دی‌اکسان (۷۰:۳۰) و تحت چهار دمای مختلف ۲۵، ۳۷، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتیگراد و قدرت یونی  $I=0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  انجام شد. نتایج نشان می‌دهند ثابت‌های پایداری مخلوط‌های آب و دی‌اکسان بیشتر از آب به تنهایی می‌باشد. همین ترتیب افزایش ثابت پایداری برای کمپلکس‌های  $\alpha$ - فنیل آلانین با یون‌های فلزی نامبرده شده هم در محیط‌های آب و مخلوط‌های آب- دی‌اکسان مطابق با روند زیر است:

$$K_f \text{Cu(II)-Phen} > K_f \text{Pb(II)-Phen} > K_f \text{Ni(II)-Phen} > K_f \text{Zn(II)-Phen} > K_f \text{Co(II)Phen}$$

علاوه بر این ثابت‌های ترمودینامیکی داده‌ها  $\Delta H^0$ ،  $\Delta G^0$  و  $\Delta S^0$ ، در محیط آبی و مخلوط آب و دی-اکسان (۷۰:۳۰) و (۵۰:۵۰) نیز محاسبه شد. داده‌ها نشان می‌دهند آنتالپی استاندارد در محیط آبی برای یون‌های کبالت و نیکل منفی است یعنی واکنش گرماده است در صورتی که برای مس، سرب و روی مثبت است و واکنش گرماگیر است.

سرانجام محاسبات کوانتومی برای تعیین پایداری صورت‌بندی آلانین در دو فاز گازی و مایع انجام شد. تمامی محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۹۸ و در سطوح محاسباتی B3LYP با تابع پایه  $6-31 \text{ G}^{**}$  انجام شد.

نتایج نشان داد که در بین ۱۰ صورت‌بندی آلانین، پایدارترین صورت‌بندی در فاز گازی و مایع  $\text{Ala}_1$  دارای پیوند هیدروژنی می‌باشد.

فصل اول: نگاه اجمالی بر کمپلکس ها و ثابت تشکیل آن ها

۲	۱-۱ مقدمه.....
۲	۲-۱ کمپلکس.....
۲	۳-۱ ثابت پایداری.....
۳	۱-۳-۱ تاریخچه تعیین ثابت تشکیل کمپلکس.....
۳	۲-۳-۱ روش های تجربی در اندازه گیری ثابت تشکیل.....
۵	۴-۱ پتانسیومتری.....
۵	۱-۴-۱ الکتروود مرجع.....
۶	۲-۴-۱ سیستم های سه الکتروودی.....
۶	۳-۴-۱ اندازه گیری پتانسیل با الکتروود شیشه.....
۷	۴-۴-۱ انواع خطاها در الکتروود شیشه ای.....
۷	۵-۱ ترمودینامیک.....
۸	۱-۵-۱ اثر قدرت یونی.....
۹	۲-۵-۱ اثر دما.....
۹	۶-۱ فاکتورهای مؤثر روی ثابت تشکیل کمپلکس ها.....
۹	۱-۶-۱ اثر کیفیت.....
۱۱	۲-۶-۱ اثر ماکروسیکلی.....
۱۲	۳-۶-۱ فاکتورهای هندسی.....
۱۲	۷-۱ یون های فلزی در کمپلکس.....
۱۲	۱-۷-۱ طبقه بندی یون های فلزی.....
۱۳	۲-۷-۱ اثر شعاع یونی.....
۱۴	۸-۱ کاربردها.....
۱۶	9-1 حلال ها.....
۱۶	۱-۹-۱ تیتراسیون های غیر مائی.....
۱۶	۱-۱-۹-۱ حلال های مائی.....
۱۸	۲-۹-۱ حلال های غیرمائی.....
۱۸	۱-۲-۹-۱ حلال های آپروتیک.....
۱۸	۲-۲-۹-۱ حلال های پروتون دوست.....
۱۹	۳-۲-۹-۱ حلال های پروتونی.....

۱۹..... ۴-۲-۹-۱ حلال‌های آمفوتری

## فصل دوم: پروتئین‌ها و نقش اسید آمینه فنیل آلانین

- ۲۲ ..... ۱-۲ پروتئین‌ها
- ۲۴ ..... ۱-۱-۲ روش‌های تعیین ساختار پروتئین
- ۲۵ ..... ۲-۱-۲ کارکردهای سلولی پروتئین‌ها
- ۲۶ ..... ۱-۲-۱-۲ آنزیم
- ۲۶ ..... ۲-۲-۱-۲ پادتن
- ۲۶ ..... ۳-۲-۱-۲ علامت دهی سلولی
- ۲۷ ..... ۳-۱-۲ پروتئین‌های ساختمانی
- ۲۷ ..... ۴-۱-۲ پروتئین و بیماری‌ها
- ۲۸ ..... ۵-۱-۲ پروتئین‌ها در رژیم غذایی
- ۲۸ ..... ۲-۲ آمینواسید
- ۲۸ ..... ۱-۲-۲ آمینواسید و عملکرد آن‌ها در پروتئین‌ها
- ۲۹ ..... ۲-۲-۲ یون دو قطبی‌ها
- ۲۹ ..... ۳-۲-۲ آمینواسید آب‌دوست و آب‌گریز
- ۳۰ ..... ۴-۲-۲ اهمیت غذایی
- ۳۲ ..... ۵-۲-۲ بار الکتریکی اسیدهای آمینه
- ۳۳ ..... ۶-۲-۲ pH ایزوالکتریک اسیدهای آمینه
- ۳۵ ..... ۷-۲-۲ رابطه ثابت تفکیک با عوامل جانبی
- ۳۵ ..... ۸-۲-۲ حلالیت و نقطه ذوب اسیدهای آمینه
- ۳۶ ..... ۳-۲ فنیل آلانین
- ۳۶ ..... ۱-۳-۲ تاریخچه فنیل آلانین
- ۳۶ ..... ۲-۳-۲ بیوسنتز
- ۳۷ ..... ۳-۳-۲ نقش‌های بیولوژیکی دیگر
- ۳۸ ..... ۴-۳-۲ فنیل کتونوریا
- ۳۹ ..... ۵-۳-۲ D- و DL- فنیل آلانین

## فصل سوم: بخش تجربی

۴۱	۱-۳ بخش تجربی
۴۱	۱-۱-۳ مواد لازم
۴۱	۲-۱-۳ وسایل مورد نیاز
۴۱	۳-۱-۳ استاندارد کردن پرکلریک اسید و هیدروکسید سدیم
۴۲	۴-۱-۳ آماده سازی pH متر
۴۳	۵-۱-۳ تعیین ثابت تشکیل
۴۳	۶-۱-۳ محاسبه ثابت پایداری یون های فلزی با فنیل آلانین
۴۴	۷-۱-۳ روش های محاسبه ثابت های تشکیل اسید آمینه
۴۶	۸-۱-۳ محاسبه توسط روش الگوریتم گرافیکی GRC Beta
۴۷	۲-۳ ثابت های ترموینامیکی
۴۸	۳-3 طیف سنجی IR
۴۸	۱-۳-۳ سنتز کمپلکس های $M(Phe)_2$
۴۸	۲-۳-۳ طیف IR کمپلکس های $M(Phe)_3$

## فصل چهارم: محاسبات کوانتوم و بررسی صورت بندی های آلانین

۷۷	۱-۴ شیمی محاسباتی
۷۹	۱-۱-۴ روش ها
۷۹	۱-۱-۱-۴ روش های Ab initio
۸۱	۲-۱-۱-۴ روش های تجربی و نیمه تجربی
۸۱	۱-۱-۱-۱-۴ روش های هوکل و هوکل بسط یافته
۸۲	۲-۱-۱-۱-۴ روش NDO (چشم پوشی از همپوشانی دیفرانسیلی)
۸۳	۳-۱-۱-۱-۴ روش NDDO (چشم پوشی از همپوشانی دیفرانسیلی دو اتمی)
۸۳	۳-۱-۱-۴ نظریه اتم ها در مولکول (AIM)
۸۳	۱-۳-۱-۱-۴ مکانیک کوانتومی سیستم های باز
۸۵	۲-۳-۱-۱-۴ اتم توپولوژیکی
۸۷	۳-۳-۱-۱-۴ لاپلاسین چگالی الکترون و مدل های لوئیس و VSEPR
۸۸	۲-۴ پیوند هیدروژنی
۸۸	۱-۲-۴ مقدمه

۸۹	۲-۲-۴ پیوند هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی
۸۹	۳-۲-۴ روش‌های مطالعه پیوند هیدروژنی
۸۹	۱-۳-۲-۴ روش‌های ترمودینامیکی و محاسباتی
۹۰	۲-۳-۲-۴ روش‌های پراش نوترونی و پراش اشعه X
۹۱	۳-۳-۲-۴ روش‌های طیف‌سنجی
۹۱	۴-۳-۲-۴ روش‌های محاسبات کوانتوم مکانیک
۹۲	بررسی ساختار مولکول آلانین
۹۲	روش محاسبات

### بخش پنجم: بحث و نتیجه‌گیری

۱۳۰	۱-۶ بحث و نتیجه‌گیری
۱۳۸	پیوست
۱۶۰	منابع

### فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۱	جدول (۱-۲): آمینواسیدهای استاندارد و ویژگی‌های زنجیره جانبی آن‌ها
۵۰	جدول (۱-۳): جدول تصحیح بازی pH متر
۵۱	جدول (۲-۳): جدول تصحیح اسیدی pH متر
	جدول (۳-۳): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5/000 \times 10^{-3}$ و یون کبالت $1/000 \times 10^{-3}$ در مخلوط آب-دی‌اکسان (۷۰:۳۰) در دمای $298/15 \pm 0/1$ °K با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار
۵۲	جدول (۴-۳): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5/000 \times 10^{-3}$ و یون کبالت $1/000 \times 10^{-3}$ در مخلوط آب-دی‌اکسان (50:50) در دمای $298/15 \pm 0/1$ °K با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار
۵۳	جدول (۵-۳): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5/000 \times 10^{-3}$ و یون نیکل $1/000 \times 10^{-3}$ در مخلوط آب-دی‌اکسان (۷۰:۳۰) در دمای $298/15 \pm 0/1$ °K با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار
۵۴	جدول (۶-۳): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5/000 \times 10^{-3}$ و یون نیکل $1/000 \times 10^{-3}$ در مخلوط آب-دی‌اکسان (۵۰:۵۰) در دمای $298/15 \pm 0/1$ °K با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار
۵۵	جدول (۷-۳): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5/000 \times 10^{-3}$ و یون نیکل $1/000 \times 10^{-3}$ در مخلوط آب-دی‌اکسان (۷۰:۳۰) در دمای $298/15 \pm 0/1$ °K با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار



- جدول (۳-۷): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5/000 \times 10^{-3}$  و مس  $1/000 \times 10^{-3}$  در مخلوط آب-دی‌اکسان (۳۰:۷۰) در دمای  $^{\circ}\text{K}$   $298/15 \pm 0/1$  با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار ..... ۵۶
- جدول (۳-۸): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5/000 \times 10^{-3}$  و مس  $1/000 \times 10^{-3}$  در مخلوط آب-دی‌اکسان (۵۰:۵۰) در دمای  $^{\circ}\text{K}$   $298/15 \pm 0/1$  با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار ..... ۵۷
- جدول (۳-۹): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5/000 \times 10^{-3}$  و یون روی  $1/000 \times 10^{-3}$  در مخلوط آب-دی‌اکسان (۳۰:۷۰) در دمای  $^{\circ}\text{K}$   $298/15 \pm 0/1$  با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار ..... ۵۸
- جدول (۳-۱۰): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5/000 \times 10^{-3}$  و یون روی  $1/000 \times 10^{-3}$  در مخلوط آب-دی‌اکسان (۵۰:۵۰) در دمای  $^{\circ}\text{K}$   $298/15 \pm 0/1$  با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار ..... ۵۹
- جدول (۳-۱۱): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5/000 \times 10^{-3}$  و یون سرب  $1/000 \times 10^{-3}$  در مخلوط آب-دی‌اکسان (۳۰:۷۰) در دمای  $^{\circ}\text{K}$   $298/15 \pm 0/1$  با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار ..... ۶۰
- جدول (۳-۱۲): داده‌های حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5/000 \times 10^{-3}$  و یون سرب  $1/000 \times 10^{-3}$  در مخلوط آب-دی‌اکسان (۵۰:۵۰) در دمای  $^{\circ}\text{K}$   $298/15 \pm 0/1$  با هیدروکسید سدیم 0/0998 مولار ..... ۶۱
- جدول (۳-۱۳): مقایسه بعضی از شیوه‌های ارتعاشی طیف IR از L- فنیل آلانین با کمپلکس‌هایش .... ۶۲
- جدول (۳-۱۴): ثابت‌های پایداری محاسبه شده برای کمپلکس‌ها با یون‌های فلزی مختلف L- فنیل- آلانین در محلول  $0/1 \text{ mol/dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$  در آب و مخلوط‌های آب- دی اکسان در دماهای مختلف ..... ۷۳
- جدول (۳-۱۵): مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی فرایند تشکیل کمپلکس L- فنیل آلانین با یون‌های فلزی مختلف در محلول  $0/1 \text{ mol/dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$  در حلال آب و در مخلوط‌های آب- دی‌اکسان در دماهای مختلف ..... ۷۵
- جدول شماره (۴-۱): ترتیب پایداری صورت بندی‌ها در حالت گازی و اختلاف انرژی آن‌ها از هم ..... ۱۱۱
- جدول شماره (۴-۲): ترتیب پایداری صورت بندی‌ها در حالت مایه و اختلاف انرژی آن‌ها از هم ..... ۱۱۲
- جدول (۴-۳): مقادیر فرکانس‌ها صورت بندی‌های مولکول آلانین در فاز گازی ..... ۱۱۳
- جدول (۴-۴): اندازه‌ی طول پیوندهای صورت بندی‌های مولکول آلانین در فاز گازی ..... ۱۱۴
- جدول (۴-۵): مقادیر اندازه زوایای‌ها صورت بندی‌های مولکول آلانین در فاز گازی ..... ۱۱۵
- جدول (۴-۶): اطلاعات AIM صورت بندی مولکول آلانین ( $\text{Ala}_1$ ) در فاز گازی ..... ۱۱۶
- جدول (۴-۷): اطلاعات AIM صورت بندی مولکول آلانین ( $\text{Ala}_2$ ) در فاز گازی ..... ۱۱۶
- جدول (۴-۸): اطلاعات AIM صورت بندی مولکول آلانین ( $\text{Ala}_3$ ) در فاز گازی ..... ۱۱۷

- جدول (۹-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>4</sub>) در فاز گازی ..... ۱۱۷
- جدول (۱۰-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>5</sub>) در فاز گازی ..... ۱۱۸
- جدول (۱۱-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>6</sub>) در فاز گازی ..... ۱۱۸
- جدول (۱۲-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>7</sub>) در فاز گازی ..... ۱۱۹
- جدول (۱۳-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>8</sub>) در فاز گازی ..... ۱۱۹
- جدول (۱۴-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>9</sub>) در فاز گازی ..... ۱۲۰
- جدول (۱۵-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>10</sub>) در فاز گاز ..... ۱۲۰
- جدول (۱۶-۴): مقادیر فرکانس ها صورت‌بندی های مولکول آلانین در فاز مائی ..... ۱۲۱
- جدول (۱۷-۴): اندازه ی طول پیوندهای صورت‌بندی‌های مولکول آلانین در فاز مائی ..... ۱۲۲
- جدول (۱۸-۴): مقادیر اندازه زوایای ها صورت بندی های مولکول آلانین در فاز مائی ..... ۱۲۳
- جدول (۱۹-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>1</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۴
- جدول (۲۰-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>2</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۴
- جدول (۲۱-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>3</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۵
- جدول (۲۲-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>4</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۵
- جدول (۲۳-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>5</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۶
- جدول (۲۴-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>6</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۶
- جدول (۲۵-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>7</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۷
- جدول (۲۶-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>8</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۷
- جدول (۲۷-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>9</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۸
- جدول (۲۸-۴): اطلاعات AIM صورت‌بندی مولکول آلانین (Ala<sub>10</sub>) در فاز مائی ..... ۱۲۸

## فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار (۱-۱): وابستگی ثابت تشکیل $[Cu(glycinate)]^+$ را به قدرت یونی $(NaClO_4)$ ..... ۸	
نمودار (۱-۳): نمودار تصحیح بازی pH متر ..... ۵۰	
نمودار (۲-۳): نمودار تصحیح اسیدی pH متر ..... ۵۱	
نمودار (۳-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و کبالت $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۳۰:۷۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۶۳	
نمودار (۴-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۶۳	
نمودار (۵-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و کبالت $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۵۰:۵۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۶۴	
نمودار (۶-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۶۴	
نمودار (۷-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و نیکل $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۳۰:۷۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۶۵	
نمودار (۸-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۶۵	
نمودار (۹-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و نیکل $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۵۰:۵۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۶۶	
نمودار (۱۰-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۶۶	
نمودار (۱۱-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و مس $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۳۰:۷۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۶۷	
نمودار (۱۲-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۶۷	
نمودار (۱۳-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و مس $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۵۰:۵۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۶۸	
نمودار (۱۴-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۶۸	
نمودار (۱۵-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و روی $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۳۰:۷۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۶۹	
نمودار (۱۶-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۶۹	
نمودار (۱۷-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین $5 \times 10^{-3} M$ و روی $1 \times 10^{-3} M$ در مخلوط آب و دی اکسان (۵۰:۵۰) با هیدروکسید سدیم $0/0989M$ ..... ۷۰	
نمودار (۱۸-۳): قطع منحنی $\bar{n} = 0/5$ و $\bar{n} = 1/5$ با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۷۰	

- نمودار (۳-۱۹): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5 \times 10^{-3}M$  و سرب  $1 \times 10^{-3}M$  در مخلوط آب و دی اکسان (۳۰:۷۰) با هیدروکسید سدیم 0/0989M ..... ۷۱
- نمودار (۳-۲۰): قطع منحنی  $\bar{n} = 0/5$  و  $\bar{n} = 1/5$  با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۷۱
- نمودار (۳-۲۱): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول فنیل آلانین  $5 \times 10^{-3}M$  و سرب  $1 \times 10^{-3}M$  در مخلوط آب و دی اکسان (۳۰:۷۰) با هیدروکسید سدیم 0/0989M ..... ۷۲
- نمودار (۳-۲۲): قطع منحنی  $\bar{n} = 0/5$  و  $\bar{n} = 1/5$  با منحنی pH بر حسب غلظت باز افزودنی ..... ۷۲
- نمودار (ب-۱): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۳) ..... ۱۴۵
- نمودار (ب-۲): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۳) ..... ۱۴۵
- نمودار (ب-۳): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۵) ..... ۱۴۶
- نمودار (ب-۴): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۵) ..... ۱۴۶
- نمودار (ب-۵): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۷) ..... ۱۴۷
- نمودار (ب-۶): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۷) ..... ۱۴۷
- نمودار (ب-۷): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۹) ..... ۱۴۸
- نمودار (ب-۸): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۹) ..... ۱۴۸
- نمودار (ب-۹): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۱۱) ..... ۱۴۹
- نمودار (ب-۱۰): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۱۱) ..... ۱۴۹
- نمودار (ب-۱۱): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۱۳) ..... ۱۵۰
- نمودار (ب-۱۲): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۱۳) ..... ۱۵۰
- نمودار (ب-۱۳): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۱۵) ..... ۱۵۱
- نمودار (ب-۱۴): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۱۵) ..... ۱۵۱
- نمودار (ب-۱۵): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۱۷) ..... ۱۵۲
- نمودار (ب-۱۶): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۱۷) ..... ۱۵۲
- نمودار (ب-۱۷): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۱۹) ..... ۱۵۳
- نمودار (ب-۱۸): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۱۹) ..... ۱۵۳
- نمودار (ب-۱۹): منحنی مشتق اول از نمودار (۳-۲۱) ..... ۱۵۴
- نمودار (ب-۲۰): منحنی مشتق دوم از نمودار (۳-۲۱) ..... ۱۵۴
- نمودار (ج-۱): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل  $Co(Phe)_2$  نسبت به  $1/T$  در آب ..... ۱۵۵
- نمودار (ج-۲): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل  $Co(Phe)_2$  نسبت به  $1/T$  در مخلوط آب-دی اکسان (۳۰:۷۰) ..... ۱۵۵
- نمودار (ج-۳): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل  $Co(Phe)_2$  نسبت به  $1/T$  در مخلوط آب-دی اکسان (۵۰:۵۰) ..... ۱۵۵
- نمودار (ج-۴): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل  $Ni(Phe)_2$  نسبت به  $1/T$  در آب ..... ۱۵۶

نمودار (ج-۵): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Ni(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۷۰:۳۰)
۱۵۶.....	
نمودار (ج-۶): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Ni(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۵۰:۵۰)
۱۵۶.....	
نمودار (ج-۷): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Cu(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در آب	۱۵۷.....
نمودار (ج-۸): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Cu(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۷۰:۳۰)
۱۵۷.....	
نمودار (ج-۹): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Cu(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۵۰:۵۰)
۱۵۷.....	
.....	
نمودار (ج-۱۰): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Zn(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در آب	۱۵۸.....
نمودار (ج-۱۱): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Zn(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۷۰:۳۰)
۱۵۸.....	
نمودار (ج-۱۲): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Zn(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۵۰:۵۰)
۱۵۸.....	
.....	
نمودار (ج-۱۳): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Pb(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در آب	۱۵۹.....
نمودار (ج-۱۴): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Pb(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۷۰:۳۰)
۱۵۹.....	
نمودار (ج-۱۵): تغییرات لگاریتم ثابت تشکیل $\text{Pb(Phe)}_2$ نسبت به $1/T$ در مخلوط آب-دی‌اکسان	(۵۰:۵۰)
۱۵۹.....	

### فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۱.....	شکل (۱-۱) ساختاری از ماکروسیکل‌ها
۲۲.....	شکل (۱-۲): نمایشی سه‌بعدی از ساختار میوگلوبین
۲۳.....	شکل (۲-۲): ساختار دوم قسمتی از یک پروتئین
۳۳.....	شکل (۳-۲): A شکل اسیدآمینو بدون بار و B شکل زیترن اسیدآمینو
۳۴.....	شکل (۴-۲): حالت‌های تعادلی پروتونی اسیدآسپارتیک
۳۷.....	شکل (۶-۲): سنتز فنل‌آلانین از پریفینات

شکل (۷-۲): تبدیل فنیل آلانین به آدرنالین .....	۳۷
شکل (۱-۴): صورت بندی پایه .....	۹۲
شکل (۲-۴): اشکال مدل فیشر در مولکول آلانین .....	۹۹
شکل (۳-۴): انواع صورت بندی های مولکول آلانین و اشکال اتم در مولکول (AIM) آن در دوفاز گاز و محلول .....	۱۰۱
شکل (الف-۱): طف IR از اسید آمینه فنیل آلانین .....	۱۳۹
شکل (الف-۲): طف IR از کمپلکس $\text{Co(phe)}_2$ .....	۱۴۰
شکل (الف-۳): طف IR از کمپلکس $\text{Ni(phe)}_2$ .....	۱۴۱
شکل (الف-۴): طف IR از کمپلکس $\text{Cu(phe)}_2$ .....	۱۴۲
شکل (الف-۵): طف IR از کمپلکس $\text{Zn(phe)}_2$ .....	۱۴۳
شکل (الف-۶): طف IR از کمپلکس $\text{Pb(phe)}_2$ .....	۱۴۴

# فصل اول

نگاه اجمالی بر کمپلکس های و ثابت

تشکیل آن ها

## ۱-۱ مقدمه

یون‌ها یا مولکو‌هایی که با فلز پیوند می‌دهند لیگاند نامیده می‌شود. جفت الکترون‌های غیر پیوندی لیگاند در اوربیتال‌های خالی فلز جای می‌گیرند. تعداد لیگاند‌هایی که به فلز متصل می‌شوند عدد کوردیناسیون را تشکیل می‌دهد که عدد کوردیناسیون عموماً بین ۲-۹ است و وابسته به اندازه، بار و آرایش الکترونی یون فلزی و لیگاند است. یون فلزی بزرگ با لیگاند‌های کوچک منجر به تشکیل کمپلکس با عدد کوردیناسیون بالا می‌گردد در صورتی که فلز کوچک با لیگاند‌های بزرگ منجر به ایجاد کمپلکس با عدد کوردیناسیون پایین می‌گردد.

## ۱-۲ کمپلکس

کمپلکس به ترکیبی از لیگاند‌ها و یون‌های فلزی گفته می‌شود که لیگاند‌ها بوسیله پیوند‌هایی از نوع کووالانسی کوئوردینانسی به فلز متصل شده‌اند. دو نوع کمپلکس وجود دارد:

- ۱- کمپلکسی که از برهمکنش فلز و لیگاند تشکیل می‌شود که شامل کمپلکس‌های کلاسیک-کمپلکس‌های آلی فلزی- کمپلکس‌های آلی زیستی<sup>۱</sup> و خوشه‌ها<sup>۲</sup> می‌باشد.
- ۲- کمپلکس‌های درشت‌مولکولی<sup>۳</sup> که دارای پیوند غیر کووالانسی شامل پیوند هیدروژنی، نیروهای آبگریز، نیروهای واندروالس، برهمکنش‌های  $\pi-\pi^*$  و اثرات یونی است. از این کمپلکس‌ها در تشخیص مولکولی، شیمی میهمان-میزبان و حسگرهای آنیونی استفاده می‌شود.

## ۱-۳ ثابت پایداری

ثابت پایداری (ثابت تشکیل) شامل یک ثابت تعادل برای تشکیل کمپلکس در محلول است که میزان قدرت بر همکنش فلز و لیگاند را بیان می‌کند.

<sup>1</sup> Bioorganic

<sup>2</sup> Cluster

<sup>3</sup> Supramolecular



### ۱-۳-۱ تاریخچه تعیین ثابت تشکیل کمپلکس

ژانک ژروم<sup>۱</sup> اولین روش را برای تعیین ثابت تشکیل کمپلکس‌های آمین و فلز در سال ۱۹۴۱ ابداع کرد [۱] در صورتیکه ساختار صحیح کمپلکس پنجاه سال بعد توسط آلفرد ورنر<sup>۲</sup> پیشنهاد شد [2].

ژروم متوجه شد بعضی از لیگاندها مانند آمین‌ها در محلول یک نوع تعادل اسید و باز دارند بنابراین در محلولی شامل فلز و لیگاند دو نوع رقابت در محلول وجود دارد:



می‌توان با تعیین غلظت یون هیدروژن در طی تیتراسیون مخلوط فلز و لیگاند با باز ثابت تشکیل را بدست آورد. بعداً محاسبات برای تعیین ثابت تشکیل بوسیله برنامه‌های کامپیوتری مانند [3-4] LETAGROP، [5] SCOGS، [6] MINQUAD صورت گرفت. امروزه بسیاری از ثابت-ها بدین روش در پایگاه‌های اطلاعاتی موجود است.

### ۱-۳-۲ روش‌های تجربی در اندازه‌گیری ثابت تشکیل

روش ژروم هنوز به عنوان روش اصلی در تعیین ثابت تشکیل استفاده می‌شود اگر چه دقت اندازه‌گیری-ها افزایش یافته است. می‌توان به‌جای کنترل تیتراسیون با الکتروود شیشه‌ای [7-9] از روش‌های دیگری مانند طیف جذبی [۱۰-۱۵]، طیف فلورسانس و طیف NMR و ESR [18-22]، استفاده کرد.

بیشترین برنامه‌های کامپیوتری بدست آمده از داده‌ها شامل:

---

<sup>1</sup> Jannik Bjerrum

<sup>2</sup> Alfred Werner

۱. برنامه هیپرکواد<sup>۱</sup> [۲۳]، سی کواد<sup>۲</sup> [۲۴] برای داده‌های طیف‌سنجی و پتانسیومتری.
  ۲. برنامه بست<sup>۳</sup> [۲۵] برای داده‌های پتانسیومتری.
  ۳. برنامه اسکواد<sup>۴</sup>، [۲۶] اسپک فیت<sup>۵</sup> [۲۷-۲۸] برای داده‌های طیف‌سنجی.
  ۴. برنامه هاپ ان ام آر<sup>۶</sup>، [۱۳] اک ان ام آر<sup>۷</sup> [۱۴] برای داده‌های NMR.
- در بیوشیمی، ثابت‌های تشکیل ممکن است از اندازه‌گیری گرماسنجی تیتراسیون هم‌دمایی (ITC) به‌دست آید. این تکنیک هم‌ثابت تشکیل و هم‌تغییرات آنتالپی استاندارد را می‌دهد [۳۱]. محدودیت این روش تعیین ثابت تشکیل با استوکیومتری ۱:۱ بکار برده می‌شود. در اندازه‌گیری ثابت تشکیل، به غیر از روش‌های بالا، روش‌های دیگری به کار گرفته می‌شود که عبارتند از:

- i. هدایت‌سنجی [32-33]
- ii. الکترودهای یون فلزی ویژه هدایت یونی [34]
- iii. اندازه‌گیری فشار جزیبی
- iv. اندازه‌گیری حلالیت [35-36]
- v. تعویض یون [37-39]
- vi. توزیع لیگاند یا کمپلکس بین دو فاز [40-42]
- vii. روش‌های رقابتی برای لیگاند-لیگاند و فلز-لیگاند [43-۴۸]
- viii. پلاروگرافی - ولتاموگرام‌های موج مربعی [49-55]

---

<sup>1</sup> Hyperquad

<sup>2</sup> Psequad

<sup>3</sup> Best

<sup>4</sup> Ssuad

<sup>5</sup> Specfit

<sup>6</sup> HypNMR

<sup>7</sup> EqNMR

#### ۴-۱ پتانسیومتری

روش‌های پتانسیومتری بر اساس اندازه‌گیری پتانسیل‌های سل‌ها در جریان بسیار جزئی بنا شده است. در آغاز این قرن بسیاری از نقاط پایانی بوسیله این تکنیک تعیین شد. روش‌هایی بر مبنای تعیین غلظت به‌طور مستقیم از پتانسیل الکتروود غشای یون-انتخابگر توسعه داده شده است. این چنین الکتروودهایی نسبتاً بدون تداخل گونه‌های مزاحم کار می‌کنند. این روش ساده و سریع، تخمین کمی تعداد زیادی از آنیون‌ها و کاتیون‌ها فراهم می‌نماید.

روش‌های پتانسیومتری ساده و ارزان است و شامل الکتروود مرجع و الکتروود شناساگر و دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل است.

#### ۱-۴-۱ الکتروود مرجع

در الکتروشیمی معمولاً پتانسیل یک الکتروود را ثابت و کاملاً غیرحساس به گونه مورد نظر انتخاب می‌نمایند. این الکتروود را الکتروود مرجع می‌نامند که در کنار الکتروود شناساگر یا کار بکار می‌گیرد. الکتروود مرجع باید دارای خواص زیر باشد:

۱. برگشت‌پذیر و از معادله نرنست پیروی کند.

۲. پتانسیل آن بعد از اعمال جریان کوچک تغییر نکند.

۳. با گذشت زمان پتانسیل ثابتی را نشان دهد.

۴. با تغییر دما تغییرات پتانسیل زیاد نباشد.

اگرچه هیچ یک از الکتروودهای مرجع نمی‌توانند به این شرایط ایده‌آل برسند اما سعی بر این است که به آن‌ها نزدیک شوند. بیشترین الکتروودهای مرجع مورد استفاده عبارتند از:

$H_2 / H^+$	الف- الکتروود هیدروژن نرمال
$Hg / Hg_2Cl_2(sat'd), KCl(xM)$	ب- الکتروود کالومل
$Ag / AgCl(sat,d), KCl(xM)$	ج- الکتروود نقره / کلرید نقره

### ۱-۴-۲ سیستم‌های سه الکتروودی

بیشتر اوقات واکنش‌ها فقط در یک الکتروود رخ می‌دهد. آن‌چنان که در یک سل فقط از الکتروود مرجع و شناساگر تشکیل شده است. تحت شرایطی مانند پلاروگرافی در محلول آبی که  $IR_s$  (مقاومت محلول است) کوچک باشد سیستمی متشکل از این دو الکتروود بکار برده می‌شود.

چنانچه مقاومت یا جریان محلول بالا باشد از سیستم سه الکتروودی (الکتروود کار، مرجع و کمکی استفاده می‌شود. در این سیستم جریان از الکتروود کار و کمکی عبور داده می‌شود. الکتروود کمکی می‌تواند هر الکتروودی باشد به شرطی که بر روی الکتروود کار تاثیر گذارد. پتانسیل الکتروود کار را نسبت به الکتروود مرجع می‌سنجد. دستگاهی که برای اندازه‌گیری تفاوت پتانسیل الکتروود کار و مرجع بکار برده می‌شود نباید امپدانس بالایی داشته باشد برای این‌که هیچ جریانی به الکتروود مرجع راه نیابد و پتانسیل‌اش بماند.

الکتروود کار و کمکی باید نزدیک به یکدیگر باشند تا مقاومت محلول بین این دو الکتروود زیاد نباشد و اختلاف پتانسیل را دقیق نشان دهد.

### ۱-۴-۱ اندازه‌گیری پتانسیل با الکتروود شیشه