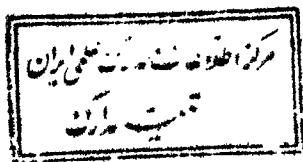


۲۲۷۸ / ۷ / ۱۲



دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی شیمی

**تعیین و مقایسه ثابت پایداری کمپلکس‌های دی‌اکسووانادیوم (V) با  
آسپارژین و آسپارتیک اسید**

فریبرز ظروفی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

۴ ۱۳۵۲

اساتید راهنما

دکتر ابوالفضل سید سجادی - دکتر فرخ قریب

اسفند ۱۳۷۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





**تقديم به:**

پدر بزرگوار و مهربانم، که همچون کوهی استوار پشتوانه محکمی در  
زندگیم بوده‌اند.

**تقديم به:**

روح بزرگ مادر فداکارم، که همچون شمع سوختند. همیشه در یاد و  
خاطره‌ام بودند، هستند و خواهند بود.





**تقديم به:**

خواهرانم، که همچون فرشتگانی در تمامی مراحل زندگیم مرا مورد لطف  
و محبت خود قرار داده‌اند.

**تقديم به:**

جناب آقای مهندس محمدرضا مس‌چی که همچون برادری غمخوار، یار  
و یاور ارزنده‌ای برایم بوده‌اند.

**تقديم به:**

عزیز خانواده سرکار خانم بهجت شهیر



## چکیده:

در سالهای اخیر اهمیت و نقش وانادیوم در آنزیم‌های مختلف در گیاهان و ارگانیزم‌های حیوانی تا حدودی روشن شده و کمپلکس‌های این یون فلزی با لیگاندهای بیولوژیکی طبیعی نظیر آمینواسیدها، برای روشن تر شدن نقش آن به شدت مورد توجه قرار گرفته (۱) و از نظر تعیین ثابت پایداری آنها در PH های مختلف و تشخیص جایگاه‌های تشکیل کمپلکس و تعیین ساختمان آنها مطالعات زیادی انجام شده و انجام می‌شود (۲-۴).

در این کار تحقیقاتی ثابت پایداری کمپلکس‌های دی اکسو وانادیوم (V) با آسپارژین و آسپارتیک اسید در محدوده وسیعی از PH (۱۰/۵ تا ۱/۵) در قدرت یونی ثابت ۰/۱۵ مول بر لیتر سدیم پرکلرات و دمای ثابت ۲۵ درجه سانتیگراد تعیین شده است.

برای مطالعه کمپلکس‌های مورد نظر از روش اسپکتروفوتومتری در ناحیه UV و در یک سیکل بسته استفاده شده است. در این سیستم، محلول از ظرف واکنش که الکترودهای PH متر در آن قرار دارند بوسیله یک پمپ به سل اسپکتروفومتر و بالعکس جریان می‌یابد. به این ترتیب جذب و PH محلول به طور همزمان قابل اندازه‌گیری است. نمایش تغییرات جذب قرائت شده بر حسب PH دو جهش در مقدار جذب از خود نشان می‌دهد که نشانگر تشکیل دو گونه کمپلکس برای هر یک از دو لیگاند می‌باشد. در این راستا ثابت پروتونه شدن لیگاندها به روش تیتراسیون پتانسیومتری در شرایط مشابه از نظر قدرت یونی و دما نیز انجام گردیده است. با توجه به ثابت‌های پروتونه شدن، گونه‌های غالب هر لیگاند برای تشکیل کمپلکس مشخص شده‌اند. برای محاسبه ثابت پایداری از معادله کلی  $A=f(pH)$  با فرض پایداری بالای گونه‌های کمپلکس تشکیل شده استفاده گردیده است، که A نماینده مقدار جذب می‌باشد. به این منظور با نوشتن روابط ریاضی لازم و حل آنها ارتباط نهایی کمیت‌ها را با یکدیگر روشن نموده‌ایم.

محاسبات نشان داده است که دی اکسو وانادیوم (V) با هر یک از لیگاندهای آسپارژین و آسپارتیک اسید دو گونه کمپلکس با نسبت مولی لیگاند به فلز ۱:۱ و ۱:۲ تشکیل می‌دهد و ثابت پایداری هر یک با توجه به برنامه کامپیوتری مناسب تعیین و در نهایت با یکدیگر مقایسه می‌شوند. ثابت‌های محاسبه شده در هر دو مورد عبارتند از  $۲/۹۳ \times ۱۰^۹$  و  $۳/۶۹ \times ۱۰^{۱۴}$  برای کمپلکس‌های آسپارژین و  $۳/۲۰ \times ۱۰^{۱۱}$  و  $۱/۲۵ \times ۱۰^{۱۹}$  برای کمپلکس‌های آسپارتیک اسید.



### تقدیر و تشکر:

برخود واجب می دانم که از تلاش و مساعی اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر ابوالفضل سید سجادی و آقای دکتر فرخ قریب که در گذراندن دوره های کارشناسی و کارشناسی ارشد مرا از اخلاق و علم بی پایان خود بهره مند ساختند تشکر و قدردانی نمایم. اما چگونه؟! چرا که قلم از این مهم عاجز است.





## قدردانی:

از زحمات سرپرست محترم آزمایشگاههای دانشکده علوم دانشگاه تهران جناب آقای مهندس حمزه‌لو و مسئولین محترم آزمایشگاه تجزیه دستگاهی جناب آقای مهندس شهری، سرکارخانم مهندس محمدی و سرکار خانم مهندس اییات که همواره در انجام این پروژه مرا یاری فرمودند تشکر می‌نمایم.

از استاد فقید جناب آقای دکتر احمد شاه‌رکنی که هدایت کمی افتخار شاگردی ایشان را داشتیم به واسطه بهره‌گیری از آموخته‌های علمی و هنش انسانی ایشان تشکر و قدردانی می‌نمایم. روحش همیشه شاد و قرین رحمت باد.

از جناب آقای دکتر نعمت‌ا... ارشادی که در طول دوره‌های کارشناسی و کارشناسی ارشد اسوه نمونه‌ای هم از نظر علمی و هم از نظر اخلاقی بوده‌اند کمال تشکر و سپاسگزاری را داریم.

از تمامی دوستانم که همواره مشوق و یاور من چه در دوره‌های درسی و چه در دوران زندگیم بوده‌اند سپاسگزار و ممنونم.

از زحمات جناب آقای مجتبی ساداتیان و علی نحوی که در امر تایپ این پایان نامه کمال همکاری را با این حقیر داشتند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

و در پایان از تمامی مسئولین و کارکنان محترم دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران که در این دوره مرا یاری فرمودند کمال تشکر را داریم.



فصل اول : شیمی و انادیم واسیدهای آمینه

۱-۱: خواص و انادیم.....	۲
۲-۱: خواص بیولوژیکی و انادیم.....	۶
۳-۱: و انادیم به عنوان ممانعت کننده آنزیمها.....	۸
۴-۱: و انادیم نیتروژناز.....	۱۱
۵-۱: جایگزینیهای انجام شده در انسولین.....	۱۲
۶-۱: مسمویت ناشی از و انادیم.....	۱۳
۷-۱: شیمی اسیدهای آمینه.....	۱۳
۸-۱: ایزومری اسیدهای آمینه.....	۱۵
۹-۱: طبقه بندی اسیدهای آمینه.....	۱۶
۱۰-۱: خواص اسیدی و بازی اسیدهای آمینه.....	۱۷

فصل دوم : کمپلکسهای و انادیم با آمینواسیدها

۱-۲: کمپلکسهای و انادیم (III) با آمینواسیدها.....	۲۳
۲-۲: کمپلکسهای و انادیم (IV) با آمینواسیدها.....	۲۴
۳-۲: کمپلکسهای و انادیم (V) با پلی کربوکسیلیک اسیدها.....	۲۹

فصل سوم : روشهای تجربی تعیین ثابتهای پایداری کمپلکسها

۱-۳: روشهای نورسنجی.....	۳۷
۲-۳: مطالعات نورسنجی در سیستمهای دوجزئی.....	۳۷
۳-۳: روش تغییرات پیوسته.....	۳۹
۴-۳: روش نسبت مولی.....	۴۱
۵-۳: روش رقیق سازی استوکیومتری.....	۴۳
۶-۳: روش محلولهای وابسته.....	۴۴



۷-۳: مطالعه نورسنجی در سیستم‌های جزئی H - L - M	۴۵
۸-۳: بررسی سیستم‌های سه جزئی در pH ثابت	۴۵
۹-۳: اندازه‌گیری در pH متغیر	۴۶
۱۰-۳: کالریمتری	۴۸
۱۱-۳: پتانسیومتری	۵۰

### فصل چهارم: مبحث تجربی

۱-۴: مواد شیمیایی	۵۳
۲-۴: دستگاهها	۵۳
۳-۴: روش اندازه‌گیری ثابت پروتونه شدن اسید آمینه	۵۴
۴-۴: تعیین ثابت پایداری کمپلکس همراه با پروتونه شدن لیگانده	۵۵
۵-۴: نتایج	۵۹
۱-۵-۴: تعیین ضریب جذب مولی $VO_2^+$ ( $\epsilon_0$ )	۵۹
۲-۵-۴: تعیین ثابت پروتونه شدن ( $K_p$ )	۶۰
۳-۵-۴: تعیین ضریب جذب مولی کمپلکس ( $\epsilon_1$ )	۶۵
۴-۵-۴: تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $VO_2L$	۷۲
۵-۵-۴: تعیین ضریب جذب مولی کمپلکس ( $\epsilon_2$ )	۷۲
۶-۵-۴: تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $VO_2L_2$	۷۸
۷-۵-۴: تعیین $K_{VO_2L}$ و $K_{VO_2L_2}$ برای آسپارژین و آسپارتیک اسید	۷۹
۸-۵-۴: تعیین نسبت مولی تشکیل کمپلکس	۸۰
۶-۴: بحث	۸۱
۷-۴: منابع	۸۳

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: هیدرولیز ارتوآنادات به مونو هیدروژن ارتوآنادات	۴
جدول ۲-۱: غلظت وانادیم در بدن انسان	۸
جدول ۴-۱: فرمول اسیدهای آمینه	۲۰
جدول ۱-۲: ثابت های پایداری و انرژی آزاد کمپلکس های وانادیل - آمینواسید	۲۹
جدول ۲-۲: واکنش های تعادلی و ثابت های پایداری تعدادی از کمپلکس های وانادیل	۳۰
جدول ۳-۲: ثابت های هیدرولیز کمپلکس پروانادیل با آمینوپلی کربوکسیلات	۳۱
جدول ۴-۲: ثابت های پروتونه شدن MIDA	۳۱
جدول ۵-۲: ثابت های پروتونه شدن MTA	۳۲
جدول ۶-۲: ثابت های تشکیل کمپلکس های آمینوپلی کربوکسیلات	۳۴
جدول ۱-۴: مقادیر جذب مولی یون وانادیل	۶۰
جدول ۲-۴: ثابت پروتونه شدن برای آسپارژین و آسپارتیک اسید	۶۰
جدول ۳-۴: تغییرات $pH$ آسپارژین	۶۱
جدول ۴-۴: تغییرات $pH$ آسپارتیک اسید	۶۲
جدول ۵-۴: مقادیر جذب و $pH$ برای کمپلکس اول آسپارژین	۶۷
جدول ۶-۴: مقادیر جذب و $pH$ برای کمپلکس اول آسپارتیک اسید	۶۷
جدول ۷-۴: مقادیر $Y$ بر حسب $X$ برای آسپارژین	۶۸
جدول ۸-۴: مقادیر $Y$ بر حسب $X$ برای آسپارتیک اسید	۶۸
جدول ۹-۴: مقادیر جذب مولی ( $\epsilon_1$ ) برای آسپارژین	۶۹
جدول ۱۰-۴: مقادیر جذب مولی ( $\epsilon_1$ ) برای آسپارتیک اسید	۶۹

عنوانصفحه

جدول ۴-۱۱: میانگین ثابت تشکیل کمپلکس برای آسپارژین	۷۲
جدول ۴-۱۲: میانگین ثابت تشکیل کمپلکس برای آسپارتیک اسید	۷۲
جدول ۴-۱۳: مقادیر جذب و $pH$ برای کمپلکس دوم آسپارژین	۷۳
جدول ۴-۱۴: مقادیر جذب و $pH$ برای کمپلکس دوم آسپارتیک اسید	۷۳
جدول ۴-۱۵: مقادیر $Y$ بر حسب $X$ برای آسپارژین	۷۴
جدول ۴-۱۶: مقادیر $Y$ بر حسب $X$ برای آسپارتیک اسید	۷۴
جدول ۴-۱۷: مقادیر جذب مولی ( $\epsilon_p$ ) برای آسپارژین	۷۸
جدول ۴-۱۸: مقادیر جذب مولی ( $\epsilon_p$ ) برای آسپارتیک اسید	۷۸
جدول ۴-۱۹: میانگین مقادیر ثابت تشکیل کمپلکس دوم برای آسپارژین	۷۸
جدول ۴-۲۰: میانگین مقادیر ثابت تشکیل کمپلکس دوم برای آسپارتیک اسید	۷۹
جدول ۴-۲۱: میانگین مقادیر لگاریتم ثابت تشکیل برای آسپارژین و آسپارتیک اسید	۷۹
جدول ۴-۲۲: محاسبات $n$ در $pH$ های مختلف برای کمپلکس اول	۸۰
جدول ۴-۲۳: محاسبات $n$ در $pH$ های مختلف برای کمپلکس دوم	۸۰

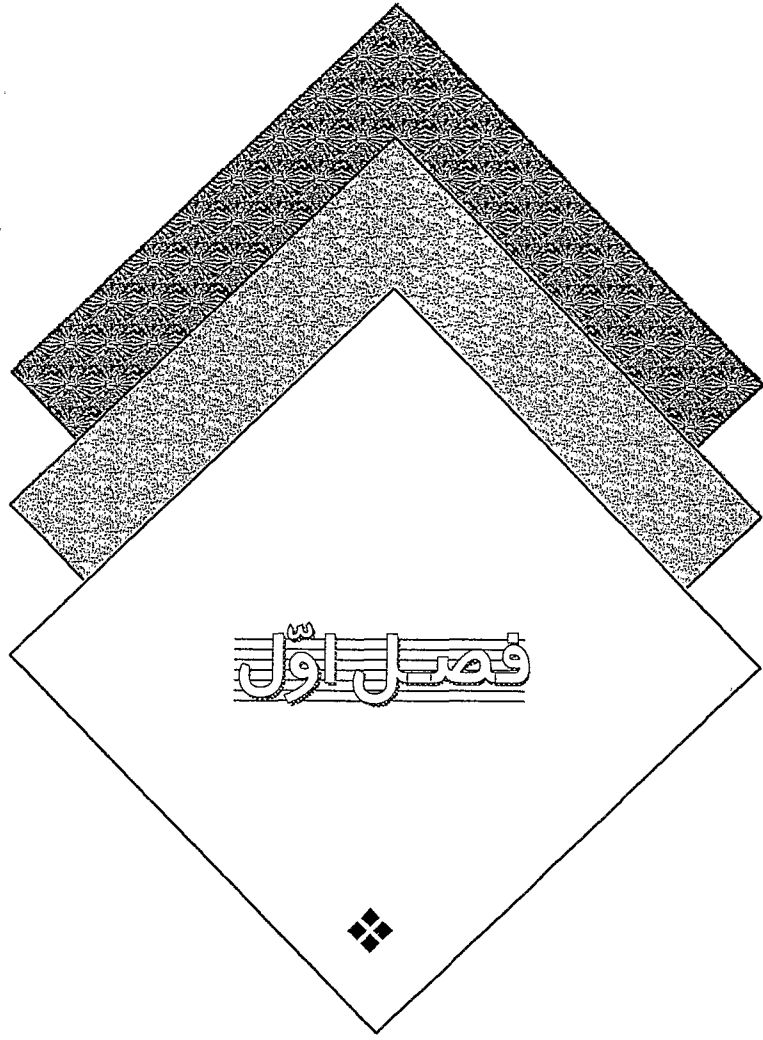
## فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۱: نمودار غلظت‌های متفاوت وانادیم
۶	شکل ۲-۱: ساختمان فرضی آماوآدین
۱۲	شکل ۵-۱: طیف EXAFS وانادیم نیتروژناز
۲۵	شکل ۱-۲: غلظت‌های نسبی گونه‌های مختلف وانادیم با گلايسين
۲۵	شکل ۲-۲: توزیع گونه‌هایی سیستم وانادیم با آلانین
۲۶	شکل ۳-۲: طیف مرئی کمپلکس وانادیل با آلانین
۲۷	شکل ۴-۲: توزیع گونه‌های مختلف سیستم وانادیم با سرین
۲۷	شکل ۵-۲: طیف مرئی جذب وانادیم با سرین
۲۸	شکل ۶-۲: طیف مرئی جذب وانادیم با سرین در $pH > 6$
۳۰	شکل ۷-۲: نمایش تغییرات ضرایب جذب مولی کمپلکس‌های وانادیم با EDTA
۳۸	شکل ۱-۳: تغییرات غلظت‌های کلی به روش جاب
۳۸	شکل ۲-۳: تغییرات غلظت کلی به روش نسبت مولی لیگاند
۳۹	شکل ۳-۳: تغییرات غلظت‌های کلی به روش محلول‌های وابسته
۴۰	شکل ۴-۳: منحنی‌های تئوری تغییرات پیوسته
۴۲	شکل ۵-۳: جذب به عنوان تابعی از غلظت لیگاند در غلظت ثابت یون فلز
۴۶	شکل ۶-۳: منحنی‌های جاب در $pH$ های متغیر
۴۷	شکل ۷-۳: جذب برحسب $pH$
۶۳	شکل ۱-۴: نمودار منحنی تیتراسیون اسپارژین
۶۴	شکل ۲-۴: نمودار منحنی تیتراسیون اسپارتیک اسید
۶۵	شکل ۳-۴: تغییرات جذب براساس $pH$ برای اسپارژین
۶۶	شکل ۴-۴: تغییرات جذب براساس $pH$ برای اسپارتیک اسید

عنوان

صفحه

- شکل ۴-۵: نمودار Y بر حسب X برای اسپارژین ..... ۷۰
- شکل ۴-۶: نمودار Y بر حسب X برای اسپارتیک اسید ..... ۷۱
- شکل ۴-۱۳: نمودار Y بر حسب X برای اسپارژین ..... ۷۶
- شکل ۴-۱۴: نمودار Y بر حسب X برای اسپارتیک اسید ..... ۷۷

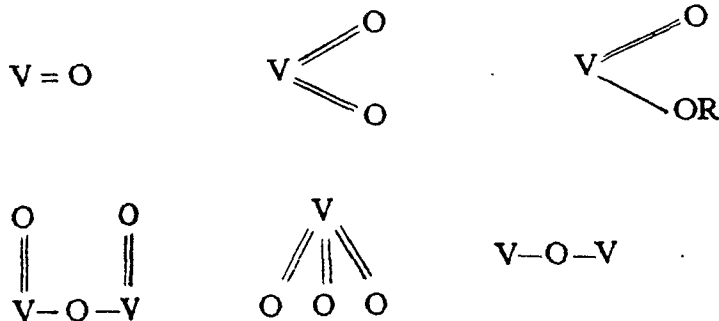


## فصل اول: شیمی وانادیم و اسیدهای آمینه

## ۱-۱: خواص وانادیم

وانادیم یکی از عناصر واسطه می‌باشد که دارای حالات اکسایش مختلف و قابل توجهی است. [۱] فراوانی وانادیم در طبیعت حدود ۰/۰۲ درصد و مقدار آن در پوسته زمین ۱۳۶ ppm می‌باشد که کانه‌های مهم آن پاترونیت (سولفور کمپلکس) و وانادینیت  $[pb_5(VO_4)_3Cl]$  و کارنوتیت  $[k(VO_2)VO_4 \cdot \frac{2}{3} H_2O]$  می‌باشد. [۳ و ۲]

وانادیم خیلی خالص کمیاب است زیرا نسبت به اکسیژن، ازت و کربن در درجات حرارت بالا که در ترمومتالوژی به کار برده می‌شود کاملاً فعال است. نظر به اینکه وجود وانادیم در آلیاژها باعث ایجاد نرمی و مقاومت آلیاژ در مقابل ضربه می‌گردد، مهمترین مورد استعمال تجارتي آن در آلیاژ فولاد و چدن می‌باشد. وانادیم در حدود  $1700^{\circ}C$  ذوب می‌گردد ولی با افزایش کربن، نقطه ذوب آن را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. وانادیم به صورت توده جامد در درجه حرارت معمولی تحت تأثیر هوا، آب، قلیاها یا اسیدهای ۸ غیراکسیدکننده به استثنای HF قرار نمی‌گیرند. در اسید نیتریک، اسید سلفوریک و تیزاب سلطانی حل می‌شود، در درجات حرارت بالا با اکثر نافلزات ترکیب می‌شود. ترکیبات وانادیم می‌توانند حالت‌های اکسایش ۱- تا ۵+ را داشته باشند. حالت‌های اکسایش اکسی وانادیم‌های مختلف در شکل زیر نشان داده شده است.



واکنش‌های زیر تهیه هر یک از این گونه‌ها را نشان می‌دهد.