بسم الله الرحمن الرحيم

٢٥٢٧٤

۱۳۷۸ /۲/ ۲۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک

دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی ثابتهای پایداری کمپلکسهای *Mo(VI)* با اسید آمینه‌های سرین، ترئونین و اسپارتیک اسید در قدرتهای یونی مختلف

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر فرخ قریب

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر منصور زاهدی

نگارش:

افشین تقوامنش

سال ۱۳۷۷

۲۵۲۷۴

2020/2

بسم الله الرحمن الرحیم

سپاس و ستایش خاص پروردگاری است که جهان را با گوهر علم و دانش آراست و به انسانیت مفهوم بخشید سپاس خدای را که مرا در مسیری قرار داد تا ذره ای کوچک از دنیای بیکران دانش باشم و در حد توان به دانش آموزی بپردازم.

پروردگارا من و تمامی جویندگان علم را در کلیه مراحل زندگی راهنما و راهبر باش تا با اتکا به ذات اقدس تو گام برداریم و توفیق حداکثر خدمت در راه علم نصیب ما شود با این امید که در راه تو خدمتگذاری صادق باشیم

تقدیم به پدر و مادر عزیزم:

که با محبتهای فراوان خود مشوق من در لحظه لحظه زندگیم بودند شاید که پاسخگوی اندکی از زحمات فراوان آنها باشد.

با تشکر فراوان از:
استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر فرخ قریب که بزرگوارانه زحمات راهنمایی این پروژه را پذیرفتند و با نظرات ارزشمندشان به ثمر رسیدن آنرا مساعدت فرمودند از خداوند سبحان برای ایشان آرزوی موفقیت روز افزون دارم

با کمال تشکر از استاد ارجمند جناب آقای دکتر کریم زارع که از راهنماییهای ارزنده ایشان در انجام این پروژه برخوردار بوده ام

چکیده

در این کار تحقیقاتی امکان تشکیل کمپلکسهای Mo(VI) با هر یک از لیگاندهای اسپارتیک اسید و سرین و ترئونین با روشهای پلاریمتری و اسپکتروفتری و در دمای ۰/۱c° ۲۵± و در چند قدرت یونی بررسی شده است مطالعات پلاریمتری و اسپکتروفتومتری نشان داده‌اند که از بین اسید آمینه‌های مزبور تنها اسپارتیک اسید با MoO_4^{2-} کمپلکس قوی می‌دهد و همینطور نشان داده است که بهترین ناحیهٔ pH مطالعهٔ کمپلکس مزبور در حدود pH=۵/۸ می‌باشد.

برای محاسبه و تعیین ثابت پایداری کمپلکس «اسپارتیک اسید - مولیبدات» اندازه‌گیری ثابتهای پروتونه شدن اسپارتیک اسید در شرایط آزمایش ضروری می‌باشد که به روش تیتراسیون پتانسیومتری عمل شده است.

با توجه به نتایج اسکتروفتومتری، کمپلکس مولیبدات با اسپارتیک اسید به صورت ۱:۱ و به شکل ML مشخص شده است که M و L به ترتیب نمایندهٔ فلز و لیگاند کاملاً تفکیک شده هستند.

اندازه‌گیری‌های ثابت پایداری به روش تغییرات پیوسته (Job) و در pH= ۵/۸ انجام شده و مقدار ثابت پایداری در قدرتهای یونی ۰/۱ و ۰/۲ و ۰/۴ و ۰/۶ و ۰/۸ مولار پرکلرات سدیم به ترتیب ۱۸/۶۶ و ۱۸/۵ و ۱۷/۷۶ و ۱۸/۰۵ و ۱۸/۳۴ محاسبه شده است و با استفاده از ثابت پایداری اندازه‌گیری شده در قدرتهای یونی پارامترهای D,C در رابطهٔ دانیل (۷۵) محاسبه شده است.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

مقدمه

فصل اول

اسیدهای آمینه

(۱ - ۱) اسیدهای آمینه ۱

(۱ - ۲) ایزومری فضایی اسیدهای آمینه و تقسیم بندی اسیدهای آمینه ۵

(۱ - ۳) خاصیت اسیدی و بازی اسیدهای آمینه ۷

(۱ - ۴) جداسازی اسیدهای آمینه ۱۲

(۱ - ۵) اسیدهای آمینهٔ ویژه ۱۴

(۱ - ۶) واکنشهای اسیدهای آمینه ۱۵

فصل دوم

بررسی شیمی مولیبدن

(۲ - ۱) فراوانی ۱۷

(۲ - ۲) تهیه و استفاده از مولیبدن ۱۷

(۲ - ۳) خواص فلز مولیبدن ۱۷

(۲ - ۴) فعالیت شیمیایی ۱۸
(۲ - ۵) اکسیدهای مولیبدن ۱۹
(۲ - ۶) ایزوپلی متالاتهای مولیبدن ۱۹
(۲ - ۷) سولفیدهای مولیبدن ۲۰
(۲ - ۸) هالیدها و اکسوهالیدهای مولیبدن ۲۱
(۲ - ۹) کمپلکسهای مولیبدن ۲۱
(۲ - ۱۰) هتروپلی متالاتهای مولیبدن ۲۲
(۲ - ۱۱) مولیبدن در سیستمهای بیولوژیکی ۲۷

فصل سوم

ثابتهای تعادل و عوامل مؤثر بر آن

(۳ - ۱) مقدمه ۳۰
(۳ - ۲) انواع کمپلکسها در محلول ۳۴
(۳ - ۳) انواع ثابت تعادل کمپلکسها ۳۸
(۳ - ۴) مفهوم میکروثابتها ۴۱
(۳ - ۵) محدودهٔ پایینی و بالایی ثابت تعادل ۴۵
(۳ - ۶) اثر شعاع یونی ۴۶

(۳ - ۷) اثر پتانسیل یونیزاسیون و الکترونگاتیوی..... ۴۷

(۳ - ۸) اثر آرایش الکترونی یون مرکزی..... ۴۸

(۳ - ۹) ارتباط بین خواص اتم الکترون دهنده وثابت پایداری کمپلکس ۵۰

(۳ - ۱۰) توصیف ثابتهای پایداری از طریق تئوری سخت و نرم بودن..... ۵۳

(۳ - ۱۱) اثر دما بر ثابتهای پایداری..... ۵۴

(۳ - ۱۲) اثر فشار بر ثابتهای پایداری..... ۵۸

(۳ - ۱۳) اثر قدرت یونی بر ثابتهای پایداری ۵۹

(۳ - ۱۳ - ۱) نظریهٔ دبای - هوکل..... ۷۱

(۳ - ۱۳ - ۲) بر هم کنشهای ویژه ۷۵

(۳ - ۱۳ - ۳) تاثیر بر ضرایب فعالیت.....

فصل چهارم

روشهای دستگاهی مطالعه ثابتهای پایداری

(۴) روشهای دستگاهی مطالعه ثابتهای پایداری ۷۹

(۴ - ۱) پلاریمتری ۸۰

(۴ - ۱ - ۱) نورپلاریزه..... ۸۰

(۴ - ۱ - ۲) ترکیبات فعال نوری..... ۸۰

(۴ - ۱ - ۳) عوامل مؤثر بر چرخش نوری ۸۲

(۴ - ۲) اسپکتروفتومتری ناحیهٔ ماورای بنفش ۸۳

(۴ - ۲ - ۱) قانون بی یر - لامبرت ۸۵

(۴ - ۲ - ۲) کاربردهای اسپکتروفتومتری UV ۸۶

فصل پنجم

روشهای تجربی برای اندازه‌گیری ثابتهای پایداری

مقدمه ۹۱

(۵ - ۱) روش تغییرات پیوسته (جاب) ۹۲

(۵ - ۲) مطالعه بر هم کنش M-L در سیستمهای سه جزئی H-L-M ۹۵

(۵ - ۲ - ۱) اندازه‌گیری در pH ثابت ۹۶

(۵ - ۲ - ۲) اندازه گیریهای فتومتری به صورت تابعی از pH ۹۷

فصل ششم

بخش تجربی و محاسبات

(۶ - ۱) مواد شیمیایی ۱۰۲

(۶ - ۲) دستگاههای مورد استفاده ۱۰۳

(۶ - ۳) تعیین ثابتهای پروتونه شدن ۱۰۳

(۶ - ۴) تعیین ناحیه‌ای از pH که در آن کمپلکس تشکیل می‌شود ۱۰۴

(۶ - ۵) اندازه‌گیری ثابت پایداری کمپلکس مولیبدن با اسپارتیک اسید به روش تغییرات پیوسته ۱۰۶

جداول و شکلها ۱۱۱

(۶ - ۶)نتیجه گیری ۱۳۵

رفرانس ۱۳۸

مقدمه

ترکیبات کئوردیناسیون همیشه دانشمندان شیمی را به مبارزه طلبیده‌اند در روزهای نخست به نظر می‌رسید که آنها غیر عادی هستند بنابراین نام یونهای پیچیده (Complex) را به آنها داده‌اند در آن زمان به نظر می‌رسید که این ترکیبات قواعد ظرفیت را نقض می‌کنند امروزه این ترکیبات مقدار عظیمی از تحقیقات شیمی و به خصوص شیمی معدنی و بیوشیمی را به خود اختصاص داده‌اند یک بررسی از مقالات و نشریات اخیر شیمی معدنی و بیوشیمی نشان می‌دهد که حدود ٪۷۰ این تحقیقات مربوط به ترکیبات کئوردیناسیون می‌شود (۳۰)

ترکیبات کئوردیناسیون در صنایع شیمیایی و در واکنشهای حیاتی نقش اساسی ایفاء می‌کنند اهمیت کمپلکسهای فلزی وقتی روشن می‌شود که پی ببریم کلروفیل، که برای فتوسنتز در گیاهان نقش حیاتی دارد کمپلکسی از منیزیم و هموگلوبین که اکسیژن را به سلولها می‌رساند کمپلکس از آهن است (۴۴) هر یک از ما به احتمال زیاد قبلاً با ترکیبات کئوردیناسیون در آزمایشگاه یا جای دیگر مواجه شده‌ایم این ترکیبات به طور گسترده‌ای در شیمی تجزیه به عنوان وسیله‌ای برای جداسازی برخی از یونهای فلزی و نیز وسیله‌ای برای شناسایی قطعی بعضی از یونهای ناشناس به کار می‌روند تشکیل کمپلکسهای فلزی اغلب با تغییرات رنگ بسیار قابل توجهی همراه است کاربردی ساده از این مطلب محلول $CoCl_2$ است که به عنوان جوهر نامرئی به کار می‌رود آنچه با این محلول روی کاغذ نوشته می‌شود تا وقتی که کاغذ حرارت داده نشود نامرئی است ولی در اثر گرما رنگ آبی بسیار واضحی ظاهر می‌شود که بعداً به تدریج

ناپدید می‌شود پدیده‌ای که موجب ظهور رنگ می‌شود بوسیلهٔ تعادل زیر قابل توجیه است.

$$2[Co(H_2O)_6]Cl_2 \rightleftharpoons Co[CoCl_4] + 12\ H_2O$$

کمپلکس آبی $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ صورتی رنگ است ولی محلول رقیق آن بی رنگ است به طوریکه نوشتهٔ حاصل عملاً نامرئی است در اثر حرارت دادن، کمپلکسهای فوق آب خود را از دست داده و تبدیل به کمپلکس آبی رنگ $[CoCl_4]$ می‌شوند رنگ این کمپلکس به اندازهٔ کافی شدت دارد که نوشتهٔ حاصل به آسانی خوانده شود حال اگر نوشته را بـه حـال خـود واگـذاریـم کمپلکس به تدریج از هوا آب را جذب کرده و دوباره کمپلکس بی رنگ اولیه تشکیل شده و نوشته نامرئی می‌شود (۴۴)

درک کنونی ما از ماهیت کمپلکسهای فلزی مدیون بصیرت استادانهٔ استاد شیمی دانشگاه زوریخ است وی در سال ۱۸۹۳ تئوریی را ارائه داد که امروزه بیشتر به تئوری کئوردیناسیون ورنر معروف است این تئوری یک اصل راهنما در شیمی معدنی و درک مفهوم والانس بوده است (۱۵)

امروزه ثابت شده است که Mo(VI) در ساختار بعضی از آنزیمهای موجود در سـیستمهای زنده وجود دارد و نقش کاتالیزوری مهمی در این سـیستمها ایـفا مـی‌کند بـا تـوجه بـه نـقش بیوشیمیایی Mo(VI)، تحقیقات بسیاری در زمینهٔ آنزیمهای محتوی Mo(VI) انجام گرفته و مشخص شده است که Mo(VI) در ساختار بعضی از آنزیمها نظیر نیتروژناز،زانـتین اکسـیداز، زانتین دی هیدروژناز، نیترات ریداکتاز، سولفیت اکسیداز و آلدئید اکسیداز و... وجود دارد (۴۴) از

اینرو سعی شده است که با استفاده از سیستمهای الگوی ساده و مشابه با سیستمهای پیچیده طبیعی (آنزیمها) نقش کاتالیزوری Mo(VI) در موجودات زنده مورد مطالعه قرار گیرد بنابراین بررسی ترمودینامیکی و سیتنیک کمپلکسهای Mo(VI) با آمینوکربوکسیلیک آسیدها موضوع تحقیقات بسیاری قرار گرفته است

در این پژوهش امکان تشکیل کمپلکس Mo(VI) با اسید آمینه های سرین ،ترئونین و اسپارتیک اسید pH بین ۳ تا ۷ مورد مطالعه قرار گرفته است و همچنین پایداری کمپلکس Mo(VI) و با اسپارتیک اسید در pH=۵/۸ و دمای c° ۲۵ و در چند قدرت یونی تعیین گردیده است هدف از این کار تحقیقاتی کشاندن دامنه تحقیقات و بررسیهای بر هم کنشهای ویژه اعمال شده در مورد اسیدها به کمپلکسهاست و سعی شده است به منظور شناخت تاثیر قدرت یونی بر ثابتهای پایداری این کمپلکس نظریهٔ دبای - هوکل در فصل (۳ - ۱۳) تا حد امکان به طور جامع، بیان شود و در نهایت نتایج بدست آمده تا حد امکان مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.