

الرشيد  
الرحمن

١١٨٦٣١



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (شیمی فیزیک)

موضوع:

مطالعه تاثیر قدرت یونی بر ثابت پایداری کمپلکس های

اورانیوم (VI) با اسید آمینه ال - ترئونین

استاد راهنما:

دکتر کریم زارع

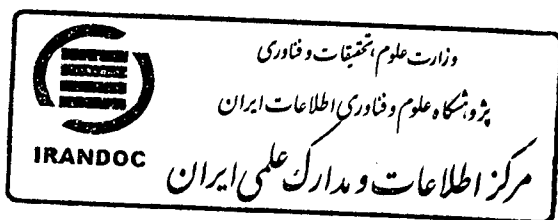
استاد مشاور:

دکتر فرخ قریب

دانشجو:

بهاره مطلق

شهریورماه ۱۳۸۹



۱۴۹۵۱۱

۱۳۸۹/۱۰/۲۰



دانشگاه شهید بهشتی

بسمه تعالی

« صور تجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

تهران ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

تلفن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۱۲۶۵۶ / ۲۰۰۱ د مورخ ۸۹ / ۶ / ۱۹ جلسه هیأت  
داوران ارزیابی پایان نامه خانم بهاره مطلق به شماره شناسنامه ۱۱۳۵ صادره از قم  
متولد ۱۳۶۳ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی - شیمی فیزیک

با عنوان :

مطالعه تاثیر قدرت یونی بر ثابت پایداری کمپلکس اورانیوم VI با اسید آمینه  
ال - ترئونین

به راهنمایی:

آقای دکتر کریم زارع

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۸۹ / ۶ / ۲۲ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت  
داوری و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵ / ۱۰ / ۲۵  
پایان نامه مزبور با نمره ۱۹ / ۶ درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنما : آقای دکتر کریم زارع

۲- استاد مشاور : آقای دکتر فرخ قریب

۳- استاد داور : خانم دکتر لیدا فتوحی

۴- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر محمد حسن پیروی

**تقدیم بہ**

**پدر و مادر مہربان**

**و همسر عزیزم**

حمد و سپاس خداوندی را که یگانه و بی همتاست

با تقدیم و تشکر از:

جناب آقای دکتر کریم زارع که لطف کردند و راهنمایی پایان نامه اینجانب را بر عهده گرفتند.

جناب آقای دکتر فرخ قریب که دلسوزانه با راهنمایی های ارزنده خود، من را در انجام این پروژه یاری نمودند.

اساتید محترمی که در طول تحصیل افتخار شاگردی آنها را داشتم.

## چکیده:

در تحقیق حاضر ثابت پایداری کمپلکس اورانیل- ترئونین و نیز ثابت های پروتونه شدن اسید

آمینه ترئونین در قدرت یونی های مختلف از پرکلرات سدیم مورد بررسی قرار گرفته است.

ثابت های تعادل با استفاده از ترکیبی از روش های اسپکتروفتومتری و بتانسیمتری در

دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و قدرت های یونی ۱-۰/۱ مول برلیتر پرکلرات سدیم به کمک

روش برازش محاسبه گردیده است و نشان داده شده که یون اورانیل با اسید آمینه ترئونین دو

گونه کمپلکس تک هسته ای ۱:۱ و ۱:۲ به شکل  $UO_2(HL)^{+2}$  و  $UO_2(HL)_2^{+2}$  تشکیل

می دهد. با توجه به داده های به دست آمده معادله ای برای وابستگی قدرت یونی ثابت های

تعادل ارائه گردیده است که از آن می توان برای اندازه گیری ثابت های تعادل در قدرت های

یونی متفاوت استفاده کرد.

فهرست

صفحه	عنوان
۲.....	مقدمه
۹.....	فصل اول: اورانیم و اسیدهای آمینه
۹.....	الف ۱-۱) تاریخچه
۱۰.....	الف ۲-۱) منابع
۱۲.....	الف ۳-۱) ایزوتوپها
۱۳.....	الف ۴-۱) کاربردها
۱۵.....	الف ۵-۱) اورانیم و موقعیت آن در جدول تناوبی
۱۷.....	الف ۶-۱) خصوصیت‌های قابل توجه
۱۷.....	الف ۷-۱) ترکیبات اورانیوم
۱۸.....	الف ۸-۱) هشدارها
۲۰.....	ب ۱-۱) اسیدهای آمینه
۲۲.....	ب ۲-۱) تفکیک اسیدهای آمینه
۲۴.....	ب ۳-۱) ایزومری در اسیدهای آمینه
۲۵.....	ب ۴-۱) طبقه بندی اسیدهای آمینه
۲۶.....	ب ۵-۱) اسید آمینه ترئونین
۲۹.....	فصل دوم: ثابت پایداری کمپلکس و روشهای اندازه گیری
۲۹.....	الف ۱-۲) ثابت پایداری کمپلکس های فلزی
۳۱.....	الف ۲-۲) عوامل موثر بر ثابت پایداری
۳۴.....	الف ۳-۲) اثر دما بر ثابت پایداری ترکیبات کئوردینانسیون
۳۸.....	الف ۵-۲) اثر قدرت یونی بر ثابت پایداری ترکیبات کئوردینانسیون
۴۸.....	ب ۱-۲) روش های اندازه گیری ثابت های پایداری
۴۹.....	ب ۲-۲) مطالعات اسپکتروفتومتری در اندازه گیری ثابت پایداری
۵۱.....	ب ۳-۲) مطالعات فتومتری سیستم های دو جزئی
۵۳.....	ب ۴-۲) مطالعات اسپکتروفتومتری سیستم های چند جزئی

۵۵	ب ۲-۶) اندازه گیری اسپکتروفنومتری به صورت تابعی از pH
۵۹	فصل سوم : مطالعات قبلی
۶۸	فصل چهارم : فعالیتهای تجربی
۶۸	۴-۱) مواد شیمیایی
۶۹	۴-۲) دستگاه ها
۷۰	۴-۳) تعیین ثابت های پروتونه شدن اسید آمینه ترئونین
۸۵	۴-۴) محاسبه ثابت های پایداری کمپلکس های دی اکسو اورانیوم $UO_2 + 2$ با اسید آمینه ترئونین
۱۰۷	فصل پنجم : بحث و نتیجه گیری
۱۰۸	۵-۱) ثابت های پروتونه شدن اسید آمینه ترئونین
۱۱۰	۵-۲) ثابت های پایداری کمپلکس دی اکسو اورانیوم با اسید آمینه ترئونین
۱۱۲	۵-۳) تاثیر قدرت یونی روی ثابت های پروتونه شدن ترئونین و ثابت های پایداری کمپلکس اورانیل-ترئونین
۱۱۴	۵-۴) نتیجه گیری



## ترکیبات کئوردیناسیون

برای سالیان دراز ترکیبات کئوردیناسیون فقط مورد توجه شیمیدانان نظری و معدنی بودند، اما امروزه این ترکیبات در زمینه های مختلف از جمله شیمی تجزیه، سنتز مواد آلی، فرآیندهای بیولوژیکی کاربرد های زیادی پیدا کرده اند. شاید مهمترین آنها ترکیباتی باشند که به طور طبیعی یافت می شوند نظیر کلروفیل، کمپلکس جالبی از منیزیم، که نقش اصلی در فتوسنتز گیاهان دارد و هموگلوبین، یک کمپلکس از آهن، که ناقل اکسیژن در خون می باشد. بسیاری از ترکیبات ساده معدنی نیز در واقع کمپلکس هستند. (۱)

در شیمی معدنی ترکیباتی وجود دارند که در آن اتم مرکزی حداقل با یک پیوند داتیو با گروه اتمهای اطراف خود (لیگندها) ارتباط برقرار می کند. در این ترکیبات اتم مرکزی گیرنده جفت الکترون می باشد، چنین ترکیباتی را کمپلکس یا ترکیبات کئوردیناسیونی می نامند. اتم مرکزی در این ترکیبات معمولاً دارای یک حفره الکترونی می باشد که می تواند الکترونهای جفت نشده لیگند را بگیرد و یک پیوند کووالانسی-کئوردیناسیونی (داتیو) تشکیل دهد.

اکثر عناصر جدول تناوبی اعم از فلزات گروه اصلی، فلزات گروه واسطه و غیرفلزات میتوانند کمپلکس تشکیل دهند.

شاید بتوان گفت که یکی از نخستین ترکیب کمپلکسی که در تاریخ ثبت شده است کمپلکس آبی رنگی از آهن و یون سیانید یعنی هگزا سیانو فرات آهن (II) پتاسیم باشد، که بنام آبی پروس مشهور است. این ترکیب توسط یک رنگرز آلمانی بنام دیزباخ<sup>۱</sup> در برلین، در آغاز قرن نوزدهم تهیه شد. اما تاریخ واقعی آغاز و پیدایش ترکیبهای کوئوردینانسیون و بررسی های اولیه آنها به پایان قرن هیجدهم، یعنی به سال ۱۷۹۸ بازمی گردد. در آن سال، تاسائرت، کلرید هگزا آمین کبالت (III) را کشف کرده بود.

تا سال ۱۹۱۳ ساختار کمپلکسها مشخص نشده بود اما در این سال آلفرد ورنر<sup>۲</sup> پدر شیمی کوئوردینانسیونی نظریه خود را در مورد ساختار کمپلکسها اعلام کرد و این در حالی بود که هنوز ساختار الکترونی اتم مشخص نشده بود. قبل از ورنر دانشمندی به نام یورگنسون<sup>۳</sup> برای برخی از کمپلکسها ساختارهایی پیشنهاد کرده بود که با اعلام نظریه ورنر اشتباه بودن این ساختارها مشخص شد.

- 
1. Diezbach
  2. Alfred Werner
  3. Jorgensen

ورنر به دلیل مطالعاتی که روی کمپلکسهای هشت وجهی، سطح مربعی و چهاروجهی انجام داد و از آنجای که بنیانگذار شیمی کئوردیناسیون لقب گرفت، جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۱۳ دریافت کرد.

در نظریه ورنر هر اتم دارای دو ظرفیت می باشد. ظرفیت اصلی و ظرفیت والانس فرعی، بنابراین لزومی ندارد که فقط به اندازه ظرفیت اصلی یک اتم، اتمهای دیگر به آن وصل شود بلکه بعد از پر شدن ظرفیت اصلی که فضای کئوردیناسیونی داخلی را تشکیل می دهد، اتمها می توانند به ظرفیت فرعی یا فضای کئوردیناسیون خارجی که نشانگر عدد اکسیداسیون اتم مرکزی است، وارد شوند. تا قبل از اینکه ورنر این نظریه را اعلام کند دانشمندان در تعیین ساختار ترکیباتی مانند  $CO(NH_3)_3Cl_3$  اختلاف نظر داشتند. این ترکیب یک ترکیب یونی است و کلرها در آب به راحتی یونیزه می شوند. اما  $NH_3$  به راحتی جدا نمی شوند مگر اینکه ترکیب در اسید قوی جوشانده شود. ورنر برای این ترکیب یک ساختار هشت وجهی پیشنهاد کرد که اتم کبالت در مرکز و  $NH_3$  ها با شش پیوند هم اندازه در اطراف و یونهای کلر هم در فضای کئوردیناسیون خارجی حضور داشتند. (۲)

به تعداد اتمهایی که اتم مرکزی را در اولین قشر کئوردینانسیون، کئوردینه کرده اند عدد کئوردینانسیون می گویند. عدد کئوردینانسیون هر ترکیب مشخص کننده ساختار آن ترکیب می باشد. رایج ترین عدد کئوردینانسیون در کمپلکسها عدد ۶ و بعد از آن ۴ می باشد. لیگندهای یک دندانه فقط دارای یک اتم کئوردینه شونده هستند. هالیدها، نیترات، انواع آمین ها و سولفات از مهمترین لیگند های یک دندانه هستند. در حالی که لیگندهای چند دندانه دارای یک یا چند اتم کئوردینه شونده هستند. این لیگندها کمپلکس های پایدارتری ایجاد می کنند و به کی لیت یا شلاته کننده معروفند. (۳)

پیوند تشکیل یافته بین فلز و لیگند های کئوردینه شده، را می توان بر اساس سه نظریه موجود در مورد پیوند کئوردینانسیونی، مورد بررسی قرار داد. نظریه های یاد شده به قرار زیر است:

۱- نظریه پیوند والانس<sup>۱</sup> (VB): این نظریه در بررسی ساختار و خواص میدان مغناطیسی کمپلکسهای فلزی بسیار موفق است ولی در توجیه طیف های جذبی حاصل از این ترکیبات، قدرت چندانی ندارد. نظریه پیوند والانس (VB)، پیوندهای کئوردینانسیونی را به عنوان پیوندهای با خصلت کوالانسی در نظر می گیرد.

---

## 1. Valance bond theory

اساس این نظریه هیبرید شدن اوربیتالهای لایه ظرفیت اتم مرکزی و همپوشانی این اوربیتالهای هیبریدی با اوربیتالهای جفت الکترونی ناپیوندی اتم کئوردینانسیون دهنده لیگندهاست. از این رو با توجه به نوع هیبرید شدن اوربیتالهای لایه ظرفیت اتم مرکزی در یک ترکیب کئوردینانسیون، می توان آرایش الکترونی، خواص مغناطیسی، تعداد پیوندها، مقایسه طول آنها، زاویه پیوندی و مقایسه آنها و برخی خواص دیگر آن ترکیب را پیشگویی کرد.

۲- نظریه میدان بلور الکترواستاتیکی<sup>۱</sup> (CFT): در نظریه میدان بلور پیوند بین فلز و لیگند کاملاً یونی در نظر گرفته می شود و یون های فلزی و لیگند ها به صورت بارهای نقطه ای در فضای کمپلکس فرض می شوند که بر همکنش های الکترواستاتیکی ، بین آنها حکمفرماست. به نظریه میدان بلور اصلاح شده ، که در بر گیرنده تاثیرات متقابل کوالانسی نیز می باشد ، تئوری میدان لیگند اطلاق می شود.

---

## 1. Crystal field theory

نظریه اوربیتال مولکولی<sup>۱</sup> (MO): در نظریه اوربیتال مولکولی سعی شده هر دو خصالت کئولانسی و یونی در پیوندهای شیمیایی مورد توجه قرار گیرد هر چند که بطور صریح از آنها صحبت به میان نمی آورد.

همانطور که از مفاهیم مکانیک کوانتومی پیدا می باشد، اوربیتال مولکولی ، ناحیه ای از فضا را مشخص می کنند که در آن احتمال یافتن حضور الکترون بیشترین مقدار را دارا می باشد. (۴)



## الف ۱-۱) تاریخچه

استفاده از اورانیوم به شکل اکسید طبیعی آن به سال ۷۹ میلادی بر می‌گردد، یعنی زمانی که این عنصر برای اضافه کردن رنگ زرد به سفال لعابدار استفاده شد (شیشه زرد با یک درصد اورانیوم در نزدیکی ناپل ایتالیا کشف شده است). کشف این عنصر به شیمیدان آلمانی به نام مارتین هنریچ کلاپرس<sup>۱</sup> اختصاص داده شد که در سال ۱۷۸۹ اورانیوم را به صورت قسمتی از کانی که آن را پچبلند<sup>۲</sup> نامید، کشف کرد. نام این عنصر را بر اساس سیاره اورانوس که هشت سال قبل از آن کشف شده بود برگزیده شد.

کلاپرس فلز خالص اورانیوم را کشف نکرد بلکه آن چیزی که او به دست آورد در حقیقت اکسید اورانیوم بود.

---

1. Martin Heinrich Klaproth

2. Pitchblende



در سال ۱۸۹۶ هانری بکرل<sup>۱</sup> فیزیکدان فرانسوی برای اولین بار به خاصیت رادیواکتیویته آن پی برد و در سال ۱۹۴۲ با کشف پدیده تبدیل ماده به انرژی، اورانیوم به عنوان ماده ای قدرتمند برای تولید انرژی وارد عرصه انرژی گردید و از آن به بعد انرژی هسته ای به عنوان یکی از اقلام مهم انرژی مطرح شد. امروزه حدود  $4/300/000$  تن از منابع معدنی اورانیوم در کره زمین کشف گردیده و میزان مصرف سالانه اورانیوم در کشورهای مختلف بالغ بر ۶۷۵۰۰ تن می شود. انتظار می رود مقدار مصرف تا سال ۲۰۲۰ میلادی به ۷۵۰۰۰ تن در سال فزونی یابد. (۵)

#### الف (۲-۱) منابع



شکل ۱-۱

اورانیوم عنصر طبیعی است که تقریباً در تمام سنگها آب و خاک به میزان کم یافت می شود و به نظر می رسد که مقدار آن از برلیوم، کادیوم، جیوه، طلا، نقره و تنگستن بیشتر باشد و این

فراوانی در حد آرسنیک و مولیبدنیوم است.

1. Henri Becquerel

این عنصر به مقدار بسیار زیاد در ترکیباتی از قبیل صخره های فسفاتی و کانی های مانند لیگنیت<sup>۱</sup> و مونازیت<sup>۲</sup> یافت می شود، که بیشتر برای مصارف اقتصادی از این منابع استفاده می شود.

معدن اورانیوم صخره ای است که محل تمرکز اورانیومی می باشد که مقدار اقتصادی آن ، یک تا چهار پوند اکسید اورانیوم در هر تن است که تقریباً ۰/۰۵ تا ۰/۲۰ درصد اکسید اورانیوم دارد.

اورانیوم در صنعت از کاهش هالیدهای اورانیوم توسط فلزات قلیای یا قلیایی خاکی تولید می شود. همچنین می توان فلز اورانیوم را از طریق الکترولیز محلول مذاب  $KUF_5$  یا  $UF_4$  در  $CaCl_2$  و  $NaCl$  بدست آورد. اورانیوم خالص نیز از طریق تجزیه حرارتی هالیدهای اورانیوم حاصل می شود. (۶)

---

1. Lignite

2. Monazite

## الف (۳-۱) ایزوتوپها

اورانیوم طبیعی از ۳ ایزوتوپ  $^{234}\text{U}$ ،  $^{235}\text{U}$  و  $^{238}\text{U}$  تشکیل شده است که  $^{238}\text{U}$  فراوانترین

آنها (۹۹/۳٪) می باشد. این سه ایزوتوپ رادیو اکتیو بوده ایزوتوپهای اورانیوم می توانند از هم جدا

شوند تا تمرکز یک ایزوتوپ بر دیگری را افزایش دهند. این فرایند، غنی سازی نام دارد. وزن

$^{235}\text{U}$  برای غنی شدن باید ۰/۷۱۱ درصد افزایش یابد. اورانیوم ۲۳۵ برای استفاده در سلاحهای

هسته‌ای و نیروگاه های اتمی مناسبتر است.

$^{235}\text{U}$  قابلیت شکاف هسته ای دارد. این نوع از اورانیم دارای ۹۲ پروتون و ۱۴۳ نوترون است، اگر

یک نوترون دریافت کند به دو اتم دیگر تبدیل می شود. این عمل با بمباران نوترونی هسته انجام

می گیرد، در این حالت یک اتم  $^{235}\text{U}$  به دو اتم دیگر تقسیم می شود و دو، سه و یا بیشتر نوترون

آزاد می کند. نوترونهای آزاد شده خود با اتمهای دیگر  $^{235}\text{U}$  ترکیب می شوند و آنها را تقسیم

کرده و به همین منوال یک واکنش زنجیره ای از تقسیم اتمهای  $^{235}\text{U}$  تشکیل می شود. اتم  $^{235}\text{U}$  با

دریافت یک نوترون به اورانیم ۲۳۶ تبدیل شده که نیمه عمر کوتاهی دارد و بلا فاصله به دو هسته

کوچکتر با ثبات تقسیم می شود که این عمل انرژی زیادی آزاد کرده و نوترون های بیشتری تولید

می کند. انجام عمل تقسیم باعث آزاد شدن انرژی می شود، به گونه ای که جمع انرژی حاصل

بسیار قابل توجه است. مجموع این عملیات در راکتور هسته ای انجام می گیرد.

راکتور هسته ای می تواند از انرژی آزاد شده برای گرم کردن آب استفاده کند، تا در نهایت از آن

برای راه اندازی توربین های بخار و تولید برق است استفاده کرد. (۷)

#### الف ۱-۴) کاربردها

اورانیوم خالی توسط بعضی از ارتشها برای ساخت محافظ برای تانکها و ساخت قسمتهایی از

موشکها و ادوات جنگی استفاده می شود. ارتشها همچنین از اورانیوم غنی شده برای سوخت ناوگان

خود و زیردریایی ها و همچنین سلاحهای هسته ای استفاده می کنند. سوخت استفاده شده در

راکتورهای ناوگان ایالات متحده معمولاً اورانیوم  $^{235}\text{U}$  غنی شده می باشد. اورانیوم موجود در

سلاحهای هسته ای به شدت غنی می شوند که این مقدار بصورت تقریبی ۹۰٪ می باشد.

مهمترین کاربرد اورانیوم در بخش غیر نظامی تامین سوخت دستگاهاهای تولید نیروی هسته ای است

که در آنها سوخت  $^{235}\text{U}$  به میزان ۲الی ۳٪ غنی می شود.