قياسات ثوابت الاستقرارية لمعقدات ايونات الثوريوم Th^{+4} واليورانيل UO_2^{+2} مع بعض الحوامض الامينية

يحيى عبد المجيد العبيدي *

تاريخ قبوله للنشر ٢٠٠٣/٩/٢٩

الخلاصة

تم ايجاد ثوابت الاستقرارية لمعقدات الحوامض الامينية : الليوسين ، السيرين ، الالنين ، التربتوفان ، وحامض الاسبارتك مع ايونات الثوريوم الرباعي وايونات اليورانيل في درجة حرارة ٣٠ °م وقوة ايونية ٠,٠٤٥

المقدمة

ان امكانية الحوامض الامينية في تكوين المعقدات المعدنية له اهمية كبيرة من الناحية النظرية بالاضافة الى الاهمية العلمية وقد تمكن الباحث كوسمان [١] عمليا في تنقية الحامض الاميني الليوسين بواسطة عزل معقدة مع ايونات النحاس الثنائية ، كذلك درس الباحث لي [٢] الخواص الفريدة للمعقدات الفلزية للكلابسين وبعض الحوامض الامينية والتي بعدها برهن على اهميتها النظرية . اما مشاهدات الباحثين مزلر وسنل حول عملية تفاعلات استبدال المجاميع الامينية للحوامض (Trans aminnation) فانها تجري بوجود املاح الايونات الفلزية باعتبارها عوامل مساعدة وان من أهمها ايونات النحاس والحديد والالمنيوم [٣،٤،٥،٦] .

لقد وجد ايضا [٧] ان الظواهر الانزيمية تحدث من خلال تكوين المركبات الوسطية نوع (قواعد شف – فلز) المخلبية في المحاليل المائية للحوامض الامينية وان الاعتقاد السائد هو ان ظاهرة التحفيز لهذه الايونات تكون مقرونة بظاهرة تكوين الكلابيات . وهذا وقد نشرت عدة محاولات في ترتيب قابلية الحوامض الامينية لتكوين المعقدات مع الايونات الفلزية [٤] معتمدة بذلك على قوة الحامض الاميني وطول السلسلة الاليفاتية فيه ووجود حلقة البنزين وكذلك بعض عوامل الاعاقة الفراغية . في هذا البحث يتوجه الاهتمام نحو قياس ثوابت الاستقرارية للمعقدات التي تكونها الحوامض الامينية نوع الفا مع ايونات الثوريوم الرباعي وكذلك مع ايونات اليورانيل باعتبارها ايونات لعناصر تدخل في تكوين الوقود النووي المنضب والتي تؤثر على الحيوان ومنها الانسان حيث تكثر عنده الحوامض الامينية .

طريقة العمل Experimental

المواد والمحاليل

استعملت الحوامض الامينية الخمسة المجهزة من قبل (B.D.H) بنقاوة عالية تزيد عن ٩٨%، اما نترات الثوريوم ونترات اليورانيل فهي ايضا من المصدر نفسه (B.D.H) نقية اما المحاليل التي استعملت فانها حضرت من ماء مقطر خالي من ثاني اوكسيد الكاربون وان محاليل القاعدة القياسية – هيدروكسيد البوتاسيوم – قد حسبت عياريتها من خلال معايرتها مع محاليل قياسية من فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية [٩] .

الاجهزة

تمت قياسات الدالة الحامضية للمحاليل بواسطة مقياس EIL نوع (7045 PH-meter) مزود بقطب زجاجي وقطب كالومل قياسي ، وقد اجريت عملية التسحيح في اناء مغلق مزود بمحرك مغناطيسي وان الاضافات للقاعدة كانت بواسطة سحاحة دقيقة وان القراءات سجلت

* دكتوراه – أستاذ – قسم الكيمياء – كلية العلوم – للبنات –جامعة بغداد

عند ثبوت الدالة الحامضية للمحلول بعد كل اضافة . كان تنظيم درجة حرارة المحاليل بواسطة حمام مائي مسيطر على درجة حرارته كهربائيا وكان من نوع Towson and Mercer Temp regulated Thermostate .

الحسابات والنتائج

لاجل حساب ثوابت الاستقرارية للايونات الفلزية يجب حساب دالتين منفصلتين ، الاولى دالة التركيز للاصناف المخلبية الحرة في المحلول (L^-) وكذلك دالة التكوين ($\bar{n}$) والتي تعرف بانها معدل عدد الليكاندات التي تتحد مع ذرة واحدة او ايون معدني واحد ثم بعدها تدخل قيم الدالتين في معادلة (بيرم) ومنها تحسب قيم ثوابت الاستقرارية . لقد استعملت سابقا [١٠] معادلة (١) في حسابات قيم (L^-) للحوامض الامينية الاربعة ماعدا حامض الاسبارتك

$$[L^-] = \frac{[L]_T - [KOH]}{\left[\frac{H^+}{Ka}\right]} \quad \text{.....(1)}$$

بينما استعملت المعادلة ٢ في حساب قيم (L^-) Log لحامض الاسبارتك

$$Log[L^-] = Log[[L]_T\ [KOH]_T] - Log\left[\frac{H^+}{Ka} + \frac{2[H^+]^2}{Ka.Ka_1} + \frac{3[H^+]^3}{Ka.Ka.Ka_{21}}\right] \quad \text{.....(2)}$$

حيث ان Pka, Pka_1, Pka_2 تمثل دالة التكوين اللوغارتمية للحوامض التي درست مبينة في جدول رقم ١ ، اما دالة التكوين ($\bar{n}$) فهي

تمثل : $\frac{[L]_T - [L^-]}{[M]_T}$

حيث ان $[L]_T$ تمثل تركيز الليكاندات الكلي وان $[M]_T$ تمثل تركيز الايون الفلزي الكلي في المحلول .

ان ثوابت الاستقرارية في الأنظمة الحالية $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ يمكن حسابها من معادلة (بيرم) حيث ان قيم [L^-] و [n^-] حسبت عند دوال حامضية مختلفة .

$$\sum_{n=0}^{n=n\max} (\bar{n} - n)\beta_n [L^-]^n = 0 \quad \text{.....(3)}$$

ومنها يكون للانظمة للايونات الفلزية (Th^{+4} و UO_2^{++}) العلاقة التالية :

$$n\frac{1}{\beta_3} + (\bar{n} - 1)[L^-]\frac{\beta_1}{\beta_3} + (\bar{n} - 2)[L^-]^2\frac{\beta_2}{\beta_3} = (3 - \bar{n})[L^-]^3 \quad \text{.....(4)}$$

ان المعادلة الاخيرة هي من النوع :

$$C + ax + by = Z \quad \text{.....(5)}$$

حيث :

$$\frac{(3-\bar{n})[L]^3}{\bar{n}} = Z, \frac{(\bar{n}-2)[L]^2}{\bar{n}} = Y, \frac{(\bar{n}-1)[L]}{\bar{n}} = X$$

وجميعها قيم يمكن حسابها عمليا :

$$\frac{1}{\beta_3} = c, \frac{\beta_2}{\beta_3} = b, \frac{\beta_1}{\beta_3} = a$$

ادخلت قيم X,Y,Z المعادلة الانية وباستعمال برامج حاسبات اعدت لحل هذه المعادلات * وباستعمال الحاسوب (IBM-XT) امكن ايجاد كافة القيم لثوابت الاستقرارية .

جداول (٢،٣،٤) تمثل التسحيح الفعلي باستعمال المحلول القياسي القاعدي لمحاليل مزيج الايون الفلزي مع الحوامض الامينية .

جدول (٥) يمثل خلاصة حسابات قيم ثوابت الاستقرارية للمعقدات الامينية للايونات الفلزية تحت الدرس .

وعند ادخال قيم ($\bar{n}$) و (L^-) في الحاسب الالكتروني الحاوي على برنامج حساب ثوابت الاستقرارية تم الحصول على ثوابت استقرارية معقدات الليوسين مع الثوريوم الرباعي وهي كما ياتي :

جدول رقم (١)
ثوابت تأين الحوامض الامينية

الحامض الاميني	Pka_1	Pka_2	Pka (ايون زفتر)
السيرين	٩,١٥٠	---	٢,٢١٠
الليوسين (L)	٩,٧٤٤	---	٢,٣٢٠
الالنين (DL)	٩,٨٦٦	---	٢,٣٤٨
التربتوفان	٩,٣٩٠	---	٢,٣٨٠
حامض الاسبارتك	٣,٨٦٠	٩,٨٢٠	٢,١٠٠

جدول رقم (٢)
تسحيح مزيج ٠,٠١٥ مولاري حامض اميني و ٠,٠٠٥ مولاري نترات الثوريوم مع محلول هيدروكسيد البوتاسويم ٠,١٠ مولاري وعند القوة الايونية ٠,٠٤٥ ودرجة حرارة ٣٠°م .

حجم (مل) ٠,١ M KOH	PH للاحماض الامينية			
	السيرين	الالنين	التربتوفان	حامض الاسبارتك
٠,٠٠	٣,١٠	٣,١٧	٣,٠٩	٢,٥٥
٠,٥٠	٣,١٥	٣,٢٣	٣,١٥	٢,٥٨
١,٠٠	٣,٢٢	٣,٢٧	٣,٢١	٢,٦٢
١,٥٠	٣,٣٠	٣,٣٣	٣,٢٧	٢,٦٦
٢,٠٠	٣,٣٧	٣,٣٩	٣,٣٥	٢,٧٠
٢,٥٠	٣,٤٥	٣,٤٥	٣,٤١	٢,٧٣
٣,٠٠	٣,٥٢	٣,٥١	٣,٤٥	٢,٧٧
٣,٥٠	٣,٦١	٣,٥٢	٣,٥٢	٢,٨١
٤,٠٠	٣,٦٥	٣,٦٤	٣,٥٣	٢,٨٣
٤,٥٠	٣,٧٥	٣,٧١	٣,٥٤	٢,٨٦
٥,٠٠	٣,٨٥	٣,٧٧	٣,٥٥	٢,٩٠

جدول رقم (٣)
تسحيح مزيج ٠,٠١٥ مولاري حامض اميني و ٠,٠٠٥ مولاري نترات اليورانيل مع محلول هيدروكسيد البوتاسويم ٠,١٠ مولاري وعند القوة الايونية ٠,٠٤٥ ودرجة حرارة ٣٠°م .

حجم (مل) ٠,١ M KOH	PH for Amino Acids				
	السيرين	الالنين	التربتوفان	حامض الاسبارتك	الحامض الليوسين
0.00	٣,٥٥	٣,٦٢	٣,٦٩	٣,٦٢	٢,٩٣
0.50	٣,٧٥	٣,٧٦	٣,٨٣	٣,٧١	٢,٩٩
1.00	٣,٨٧	٣,٩٢	٣,٩٧	٣,٨١	٣,٠٤
1.50	٤,٠٠	٤,٠٥	٤,١٠	٤,٩٣	٣,١١
2.00	٤,١٢	٤,١٥	٤,٢١	٤,٠٨	٣,١٨
2.50	٤,٢٣	٤,٢٦	٤,٣٢	٤,١٨	٣,٢٧
3.00	٤,٣٥	٤,٤٠	٤,٤٣	٤,٢٩	٣,٣٤
3.50	٤,٤٤	٤,٥١	٤,٥٤	٤,٣٩	٣,٤٢
4.00	٤,٦٣	٤,٦٦	٤,٧١	٤,٥٣	٣,٥١
4.50	٤,٨٤	٤,٨٧	٤,٩٣	٤,٦٧	٣,٦٠
5.00	٥,٣٠	٥,٣٦	٥,٣٤	٤,٩٠	٣,٦٨

جدول رقم (٤)
يمثل طريقة لايجاد قيمة X التي اتبعت في ايجاد قيمتها عند باقي الحوامض الامينية
تسحيح مزيج ٠,٠١٥ مولاري الليوسين و ٠,٠٠٥ مولاري نترات الثوريوم مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ٠,١٠ مولاري وعند القوة الايونية ٠,٠٤٥ ودرجة حرارة ٣٠°م .

حجم (مل) ٠,١M KOH	[PH]	$[L]_T$	$[M]_T$	$[KOH]_T$ 10^{-3}	[HT] 10^{-4}	$\frac{[HT]}{Ka_1}$	$\frac{[HT]}{Ka.Ka_1}$	[L] 10^{-3}	X
0.00	٣,١٠	٠,٠١٥	١٠×٥ $^{-٣}$	٠,٠٠٠	٧,٩٤ ٣	٤٤٠٥٥ ٩٢	٧٤٤٧٥ ٦,٠	٢,٥٤٤	٠,٣٧٩٠ ٠
0.50	٣,١٦	٠,٠١٤٨ ٥	٤,٩٥ ٠	٩,٩٠٠٩ $^{-٦}$١٠×	٦,٩١ ٨	٣٨٣٧١ ١٠	٥٦٤٩٥ ٥	٢,٧٩٠	٠,٥١٨
1.00	٣,٢٢	٠,٠١٤٧ ٠	٤,٩٠ ١	١,٩٦	٦,٠٢ ٦	٣٣٩١٩ ٨٣	٤٢٨٦٦ ٢	٣,٠٣٥	٠,٦٦٥
1.50	٣,٢٨	٠,٠١٤٥ ٦	٤,٨٥ ٤	٢,٩١٢	٥,٢٤	٢٩١٠٧ ٠٦	٣٦٦٠٩ ٧	٣,٢٧١	٠,٨١٩
2.00	٣,٣٥	٠,٠١٤٤ ٢	٤,٨٠ ٣	٣,٨٤٦	٤,٤٦ ٦	٢٤٧٧٤ ٤٦	٢٣٥٥١ ٢	٣,٥٤٠	١,٠٠٢
2.50	٣,٣٩	٠,٠١٤٢ ٨	٤,٧٦ ١	٤,٩٦١	٤,٠٧ ٣	٢٢٥٩٤ ٥٨	١٩٥٨٩ ٠	٣,٥٩٢	١,١٤٧
3.00	٣,٤٦	٠,٠١٤١ ٥	٤,٧١ ٦	٥,٦٦٠	٣,٤٦ ٣	١٩٢٣١ ١٠	١٤١٩١ ٠	٣,٨٤٧	١,٣١٥
3.50	٣,٥٣	٠,٠١٤٠ ١٨	٤,٦٧ ٢	٦,٥٤٢	٢,٩٦ ١	١٦٣٦٨ ٣٢	١٠٢٨٠ ٤	٤,٠٥٨	١,٤٨٩
4.00	٣,٦٠	٠,٠١٣٨ ٨	٤,٦٢ ٩	٧,٤٠٧	٢,٥١ ١	١٣٩٣١ ٧٠	٧٤٤٧٥	٤,٢٠	١,٦٦٧
4.50	٣,٦٦	٠,٠١٣٧ ٦	٤,٥٨ ٧	٨,٢٥٦	٢,١٨ ٧	١٢١٣٤ ٠٠	٥٦٤٩٦	٤,١٦٠	١,٨٥١
5.00	٣,٧٤	٠,٠١٣٦ ٣٦	٤,٥٤ ٥	٩,٠٩	١,٨١ ٩	١٠٠٩٢ ٦٢	٣٩٠٨٥	٤,١٧٩	٢,٠٣٥

جدول رقم (٥)
ثوابت استقرارية معقدات الايونات الفلزية الثوريوم الرباعي واليورانيل مع الحوامض الامينية عند القوة الايونية ٠,٠٤٥ ودرجة الحرارة ٣٠°م

الحامض الاميني	M^{n+}	X	X	X
L-Leucine	Th^{+4}	١٠$^{-٨}$×٠,٧	١٠$^{-٨}$×٥,٠	١٠$^{-٨}$×١,٧٧
	UO_2^{++}	١٠$^{-٨}$×٢,٤	١٠$^{-٨}$×٥,١	.....
DL-Serine	Th^{+4}	١٠$^{-٨}$×١,٤٧	١٠$^{-٨}$×٢,٤٦	١٠$^{-٨}$×١,٥
	UO_2^{++}	١٠$^{-٨}$×٧,٣	١٠$^{-٨}$×٢,٠	.....
DL-Alanine	Th^{+4}	١٠$^{-٨}$×٢,١١	١٠$^{-٨}$×٤,٧	١٠$^{-٨}$×٣,٧
	UO_2^{++}	١٠$^{-٨}$×٤,٣	١٠$^{-٨}$×٨,٩	.....
Tryptophane	Th^{+4}	١٠$^{-٨}$×٢,٠١	١٠$^{-٨}$×٨,١٢	١٠$^{-٨}$×٣,٢٢
	UO_2^{++}	١٠$^{-٨}$×١,٢٢	٩٠$^{-٨}$×٣,٠	.....
Aspartic acid	Th^{+4}	١٠$^{-٨}$×٤,٧١٩	١٠$^{-٨}$×٢,٢٨	١٠$^{-٨}$×١,٤٥
	UO_2^{++}	١٠$^{-٨}$×١,٤٨	١٠$^{-٨}$×٢,٤٠	.....

المناقشة

عند تامل النتائج في جدول رقم (٥) نجد ان نمط استقرارية المعقدات للحوامض الامينية مع كل من ايونات الثوريوم الرباعي واليورانيل تكون كالاتي :

حامض الاسبارتك > السيرين > الالنين > الليوسين > التربتوفان .حيث ان نوع المعقدات التي تكونها الحوامض الامينية مع الايونات الفلزية هي ثمانية السطوح [١١] ، وانه في حالة ايون اليورانيل يكون هناك طرفين منشغلين بذرتي الاوكسجين بينما الاطراف الاربعة الاخرى تكون جاهزة لاستقبال الكترونات الليكاندات .لحامض الاسبارتك اعلى قيمة لثابت الاستقرارية وذلك لانه يمتلك مجموعتين كاربوكسيليتبين مانحة للالكترونات بالاضافة الى المجموعة الامينية وبهذا فبالامكان اعتباره ثنائي وثلاثي المخلب من حيث تاصره ثم ياتي بعده السيرين حيث يمتلك مجموعة كاربوكسيلية واحدة ومجموعة هيدروكسيد واحدة ومجموعة امينية واحدة وان تاثير مجموعة الهيدروكسيل هذه تكون اقل من حيث التاصر مع الايون الفلزي مقارنة مع مجموعة الكربوكسيل ، اما الالنين فياتي بالدرجة الثالثة حيث يمتلك مجموعتين مخلبيتين هما المجموعة الكربوكسيلية والمجموعة الامينية . يمكن تفسير قلة الاستقرارية في معقدات الليوسين بسبب وجود المجموعة الالكيلية المتفرعة في طرفه مما يسبب اعاقة فراغية عالية عند تكوين المعقد الايوني . ويزداد ذلك وضوحا عند تامل قلة استقرارية معقد الحامض الاميني التربتوفان مع الايونات الفلزية حيث وجود مجموعة (البنزوبايرول) في طرفه والتي تسبب اعاقة كبيرة في ترتيب الليكاندات حول الايون الفلزي المركزي

. واخيرا : ان تاثير ايونات عناصر اليورانيوم والثوريوم الاتية من الوقود النووي المنضب على الحوامض الامينية عند الحيوان متباين فمنها التاثير الاشعاعي حيث يعتقد ان تاثيره في تحطيم جزيئات الحوامض الامينية وخاصة عندما يكونا متواجدين سوية وبتراكيز عالية والتاثير الثاني عند تكوين المعقدات المستقرة وحتى عند التراكيز الواطئة كما بينها البحث اما الخطوة المهمة الواجب دراستها هي اهمية تكوين هذه المعقدات وتاثيرها حيويا على الكائن الحي .

References

1. Gossman n 1854,, purification of amino acids, .A.Ann,91,129 .
2. Ley .H,1909, physical properties of metal complexes of glycine ,Ber.,42,354.
3. Metzler.D.E.and Snell.E.E 1952,, transamination reaction catalysis by copper salts ,J.Am.chem.Soc.74,979.
4. Olivard,J.,Metzler.DandSnell. E.E 1952,,transamination reactions catalysis by Iron salts, J.Bio.chem. 199,669.
5. Olivard,J.,Metzler.DandSnell. E.E 1954, transamination reactions catalysis by Aluminum salts , J.Bio.chem.SOC.76,644.
6. Metzler ,D,longenckerg .J.Band Snell E.E1953 ,(1954), transamination reactions catalysis by metal salts, J.Am . chem . soc . 75 ,2786:76,639.
7. Longenckerg J.B.and Snell E.E 1941, catalytic activity of metals, J.Am.chem .soc.79,142.
8. Pearson ,R.G.1963, Hard and Soft acids and bases, J.Am.chem .soc.85,3533 .
9. Drago . R.S.and Wayland .B.B 1965,. A tow-parameter system of expressing the strengths, J.Am .chem .soc .87 ,3571.
10. Yahya.A.Majid and Kawkab A.G.Ahmed 1996,.stability constants measurements of some amino acids complexes with chromium (III) , nickel (II) ions , J.coll .Ed.for women , Uni. Of Baghdad .
11. Yahya.A.Majid and Nabila S.Zaki 1980, studies on Thorium glyciates from stability constants measurements, J.Iraqi chem . soc. Vol .5,nos.1 and 2 (p 27).

Stubility constant measurements of thorivm (1v) and uranyle ions with some amino acids

Dr. Yahya Abdul Majid AL-obaidi
Chemsitry Dept.-College of Science for women-University of Baghdad.

Abstract

Stability constants were determined for complexes of amino acids : L-leucine , serine ; tryptophane and Aspartic acid with thorium (IV) and uranyle (UO_2^{++}) ions at 30 C° and ionic strength of 0.045 .