حساب ثابت سرعة أكسدة عدد من الأحماض الأمينية من خلال دراسة امتزازها في محلول عالق من ال MnO_2

محمود شاكر سعيد[1] ، فائز محسن حامد[2]

[1] قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

[2] قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

الملخص

تم دراسة أكسدة عدد من الأحماض الأمينية باستخدام برمنكنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد إذ وجد أن التفاعل يحدث ضمن ميكانيكيتين ، الأولى : غير المحفزة والثانية : محفزة ذاتيا بناتج التفاعل MnO_2. الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن انتقال الإلكترونات من الحامض الأميني إلى العامل المؤكسد من دون تحديد الموقع في الحامض الأميني الذي له القابلية على إعطاء ألالكترونات أما عن الصعوبات التي واجهتنا هي أن قيم k_2 العملية الموجودة في الأدبيات هي قيمة ظاهرية تعتمد على قيم ثوابت الامتزاز (a,b) للحامض الاميني على سطح ثاني اوكسيد المنغنيز الغروي ولأجل الحصول على القيمة الحقيقية للثابت k_2 تم عمليا حساب ثوابت الامتزاز (a,b) عن طريق استخدام معادلة فرندلخ وعند نفس الدالة الحامضية لتفاعل الأكسدة (pH 7).

المقدمة

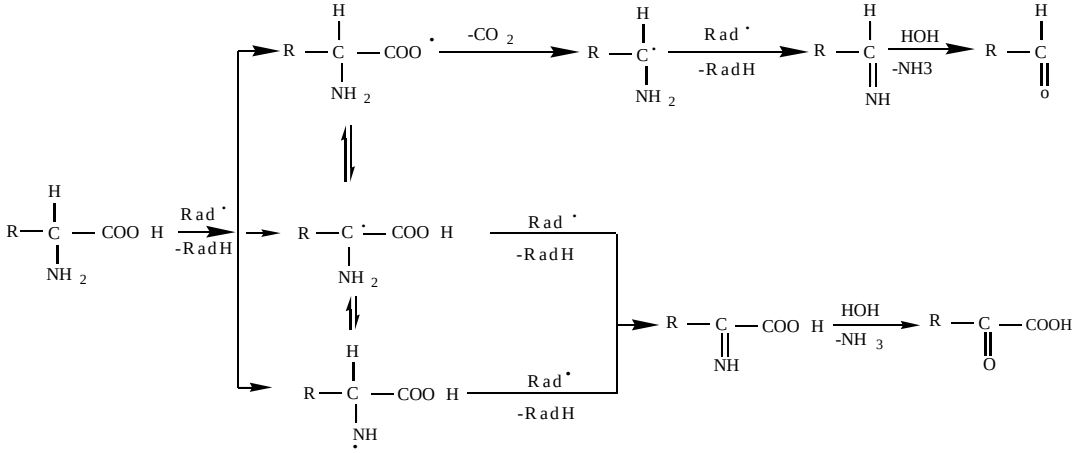
الأحماض الأمينية أهميتها ووجودها

تحتل الأحماض الأمينية موقعا ذا أهمية خاصة في علم الأحياء لانها تعد الوحدات البنائية الأساسية لجميع البروتينات كما وتسهم في الوظائف الخلوية(Cellulary Function) كالتشييد العضوي (Organo Syntheis) وهي تنظم نمو الخلية، فضلا عن ان الأحماض الأمينية تشارك في التكوين الحياتي للهرمونات والفيتامينات[1].

ميكانيكية الأكسدة في الوسط المتعادل:

يسلك الحامض الاميني سلوكا امفوتيريا عند تأكسده بواسطة ايون البرمنكنات ، إذ ينتج ثنائي أوكسيد المنغنيز الذي يبقى عالقا في المحلول بمساعدة ايون الفوسفات والذي يستخدم لتحضير المحلول المنظم[2].

حيث إن عملية انتقال الإلكترون المتوقعة من الحامض الاميني قد تكون واحد من أصل ثلاثة مواقع الأول من مجموعة الكاربوكسيل (COO^-) والثاني من ذرة الكاربون – الفا – والثالث من ذرة النتروجين في مجموعة الامين – الفا – [3]



مخطط(1) احتمالية الانتقال الالكتروني من الحامض الاميني

أما ميكانيكية[4] تفاعل الأكسدة المحفز ذاتيا فقد اقترح أنها يمكن أن تحدث وفق الخطوتين الآتيتين وهما:

الخطوة الأولى:

يعمل MnO_2 كمحفز غير متجانس ، إذ تتم عملية امتزاز الحامض الاميني على سطح المحلول العالق من الـ (MnO_2) الناتج من التفاعل.[5] وكما في المعادلة الآتية:

$$MnO^-_4 + CH_3CH(NH^+_3)CO^-_2 \rightleftharpoons \text{Adsorbate} \quad \text{.....(1)}$$

الخطوة الثانية:

تفاعل ايون البرمنكنات مع الحامض الاميني الممتز على سطح الـ MnO_2 العالق في المحلول وعادة تكون هذه الخطوة هي المحددة لسرعة التفاعل وكما في المعادلة:

$$\text{Adsorbate} + MnO_4^- \xrightarrow{\text{slow}} \text{Products} \quad \text{.....(2)}$$

إن قيم ثابت سرعة التفاعل المحفز ذاتيا والمحسوبة في الدراسات السابقة كانت قيمه ظاهرية (ليست حقيقية) وذلك لعدم توفر قيم ثوابت الامتزاز (a,b) والتي تدخل في حساب قيم k_2 (معادلة سرعة التفاعل) وحسب المعادلة الآتية:

$$K_2 = K_2^- a\,[AA]^b \quad \text{.....(3)}$$

اذ أن

K^-_2 تمثل ثابت سرعة التفاعل الظاهري للتفاعل المحفز ذاتيا.

K2 تمثل ثابت سرعة التفاعل الحقيقي للتفاعل المحفز ذاتيا.

(a,b) ثوابت الأمتزاز

[A.A] يمثل تركيز الحامض الأميني.

الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة تجمع جزيئات أو ذرات أو ايونات مادة يطلق عليها المادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة أخرى يطلق عليها المادة المازة (Adsorbent) والأمثلة على الامتزاز كثيرة منها امتزاز حامض الخليك على الكاربون المنشط وامتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات مثل النيكل والحديد [6]. وتحدث عملية الامتزاز عادة بين مادتين ذات طورين مختلفين وهي سائل – صلب أو غاز – صلب[7]. ويوجد نوعان من الامتزاز الأول هو الامتزاز الفيزيائي (أو الطبيعي) (Physical adsorption) ويحدث هذا النوع من الامتزاز على سطح بعض المواد الخاملة في عملية الامتزاز. ويتم الامتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي وهي على نمط القوى التي تسبب إسالة الغازات وتسمى أحيانا بقوى فاندر فالز (Vander Walls Force). النوع الثاني هو الامتزاز الكيميائي (Chemi Sorption) ويحدث هذا النوع من الامتزاز على سطوح المواد النشطة في عملية الامتزاز. ذلك لعدم تشبع ذراتها الكترونيا، على الرغم من الأواصر التي تكونها مع الذرات المجاورة ، وفي هذا النوع من الامتزاز يميل السطح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي تمتز على السطح ويكثر حدوث هذا النوع من الامتزاز على سطوح المواد الصلبة.[8].

ايزوثيرم فرندلخ: Freundlich Isotherm

إن معادلة ايزوثيرم فرندلخ هي واحدة من موديلات الايزوثيرمات المعروفة والتي يمكن تطبيقها على الأنظمة الأحادية المكونات. فهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف توزيع المذاب (المادة الممتزة) بين الطورين الصلب والمائي عند نقطة التشبع. إن الافتراض الأساسي لهذا الايزويثرم هو أن طاقات المواقع الفعالة على سطح المادة المازة تتغير بشكل علاقة آسية أوان الامتزاز على السطح هو ليس الخطوة المحددة لمعدل سرعة الامتزاز . إن قوة العلاقة الخطية يمكن أن يعبر عنها بواسطة قيمة معامل الارتباط (R) وأن قيمة معامل الارتباط تستخدم لتقييم مدى امكانية تمثيل البيانات التجريبية للامتزاز بوساطة هذا الايزوثيرم[9]. وهنالك افتراض يقول أن مستوى (90%) من الأهمية يكون ملائما" لقبول تمثيل البيانات التجريبية لمعادلة فرندلخ بشكل كاف [10].

إن معادلة فرندلخ الأساسية يمكن أن تعطى بالشكل الآتي:-

$$q_e = a C_e^{1/b} \quad \text{.....(4)}$$

كما أن الشكل الخطي لهذه المعادلة يكون كما يأتي:-

$$\log q_e = \log a + \frac{1}{b}\log C_e \quad \text{..... (5)}$$

اذ أن

q_e =سعة الأمتزاز

C_e = التركيز المولاري

إذ أن (a , b) هما ثوابت فرندلخ واللذان يمثلان سعة الامتزاز وشدته على التوالي، إذ يمكن الحصول عليهما من قيمتا المقطع والميل الناتج من رسم العلاقة الخطية بين $\log q_e$ مقابل $\log C_e$. إن مقدار القيمة (b) يشير إلى مدى أفضلية نظام المادة المازة –الممتزة، ودرجة عدم التجانس للسطح الماز ، إذ عندما تكون قيمتها محصورة بين (1–10) فان ذلك يعني أن الامتزاز مفضل وجيد . وعندما تكون قيمة b اقل من واحد فان الامتزاز يكون غير مفضل وضعيف[11]، وتشير إحدى الدراسات[12] إلى أن قيمة b يمكن أن تمثل مقدار الانحراف عن العلاقة الخطية في نظام الامتزاز وان التغير في قيمها يفسر كما يلي: عندما تكون b=1 فان الامتزاز يكون خطيا وعندما b<1 فان الامتزاز كيميائي فيما يكون الامتزاز فيزيائيا" ومفضل عندما تكون قيمة b>1 .

الجزء العملي

تحضير المحاليل:

تحضير (M 0.1) من فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين (KH_2PO_4)

تحضير (0.1 M) تقريبا من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)

تحضير المحلول المنظم (pH (7.34 :

تحضير (M 1) من العامل المؤكسد برمنكنات البوتاسيوم (KMnO4):

– تحضير محلول (0.5M) من حامض الاوكزاليك المائي (H2C2O4.2H2O) .

– تحضير محلول عالق من ثنائي اوكسيد المنغنيز (MnO2) .

سحح محلول برمنكنات البوتاسيوم (1M) مع حامض الاوكزاليك (0.5M) دون إضافة حامض الكبريتيك لحين زوال اللون ، ثم يرشح المحلول وأخذ الراسب وغسل بالماء المقطر (2-3مرة) ، ثم جفف بالفرن عند درجة حرارة (90 oC) ثم يذاب مرة ثانية بالمحلول المنظم ويسخن عند درجة حرارة(40 oC) لحين الحصول على المحلول العالق [14].

تحضير محلول منظم (pH 5).

تحضير كاشف النينهايدرين (20mM)

أذيب (20 mg.) من الكاشف في كمية من المحلول المنظم pH 5 من حامض الخليك وخلات الصوديوم في قنينة حجمية سعة (100 ml.) ثم أكمل الحجم بنفس المحلول المنظم [15].

الاجهزة المستخدمة

1. مقياس الدالة الحامضية (pH-meter) نوع pH 720 WTW 82362 Wilhelm .
2. حمام مائي (Water Bath- Ultra thermostat Circulator) نوع (Julabo SW-23) مجهز بضابط لدرجة الحرارة بدقة لغاية (± 0.1) .
3. جهازمطياف الأشعة المرئية (Cecil–CE1021, 1000 Series)
4. جهاز الهزاز ذي الحمام المائي (Shaker with water bath) نوع (GFL, FGBODE& CO, Laboratory -Equipment Hamburg 90)
5. ميزان حساس لحد أربع مراتب بعد الفارزة(Julabo SW-A6)

تحضير (0.1M) من الحامض الاميني :

تقدير الاحماض الامينية :

تتضمن الطريقة[15] أخذ (5ml.) من محلول الحامض الأميني ويضاف إليها (1 ml.) من كاشف النهايدرين ويوضع المحلول في حمام مائي عند درجة حرارة (100°C) لمدة 5 دقائق ثم يبرد المحلول ويقاس الأمتصاص عند (570 nm).

الامتزاز :

تم دراسة امتزاز الأحماض الأمينية في محلول عالق من ا لـ MnO2 وفق الخطوات الآتية:

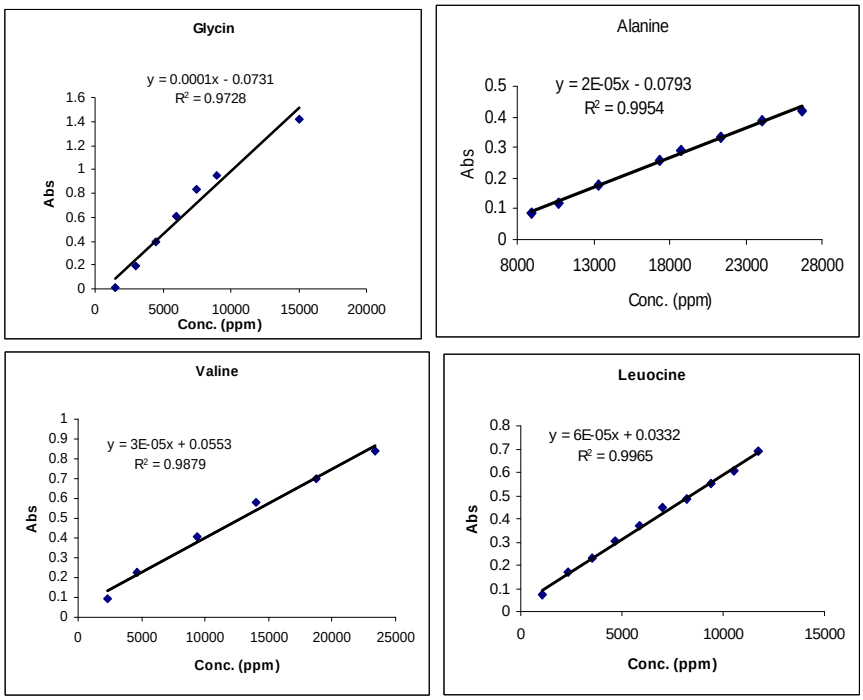
حضرت منحنيات المعايرة لكل حامض أميني وفق المدى المخصص له. حضرت5 محاليل من كل حامض وبمدى ضمن منحنيات المعايرة وأضيف إليها(0.01g) من MnO2 المحضر لكل محلول . رجت المحاليل لمدة 60 دقيقة على الهزاز وبعدد دورات 100 دورة / دقيقة وبدرجة حرارة (40° C) في دوارق محكمة الغلق . ترشح المحاليل الخمسة . يأخذ الراشح (الحامض الاميني المتبقي) ويقاس طيفيا حسب الطريقة في الفقرة

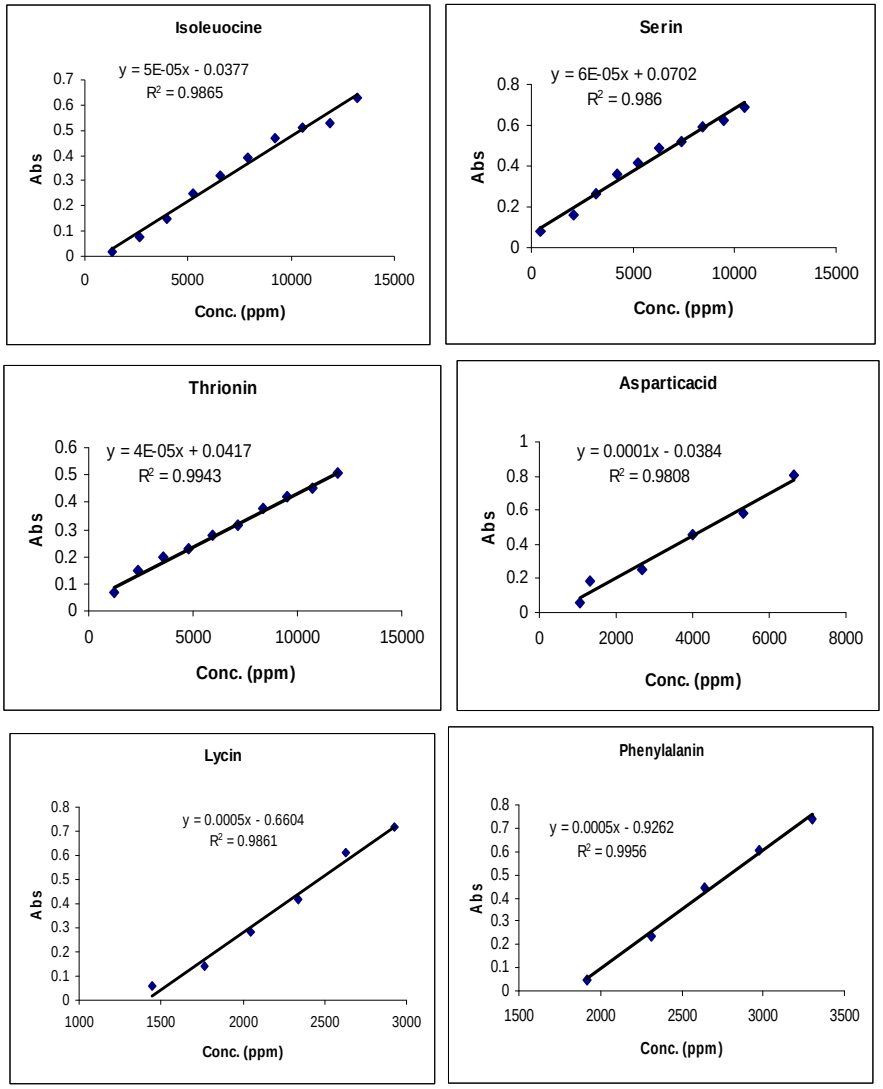
النتائج والمناقشة:

درس أمتزاز الأحماض الأمينية في محلول عالق من MnO2 وفي وسط متعادل من الحلول المنظم pH7 من الفوسفات ، إذ تم تقدير كمية الأحماض الأمينية قبل الأمتزاز وبعده باستخدام الطريقة الطيفية والتي تتضمن تفاعل هذه الأحماض مع كاشف النهيدرين ، إذ يكون معقد له أمتصاص عند طول موجي (570 nm) ودرجة حرارة 400C . وذلك من خلال رسم منحنيات المعايرة للأحماض تحت الدراسة ومن ثم تحديد التراكيز التي أستخدمت لحساب ثوابت الأمتزاز وحسب معادلة فرندلخ .

1– منحنيات المعايرة للحوامض الأمينية :

بعد تحديد مدى حدود قانون بير–لامبرت للحوامض الأمينية تم رسم منحنيات المعايرة وفق المدى المخصص لكل حامض وعند طول موجي (λ_{max} 570(nm وكما في الشكل (8.3)





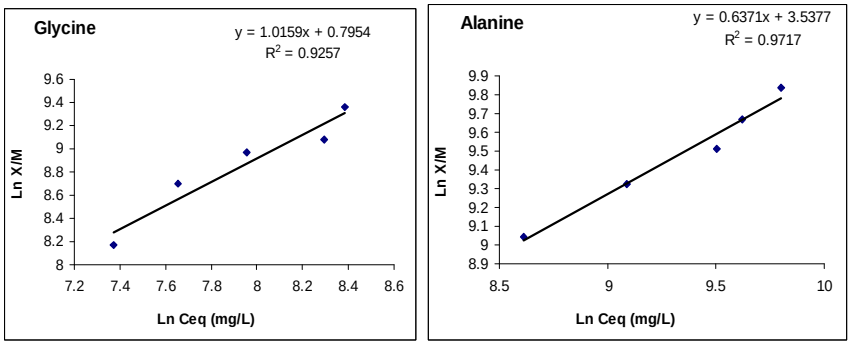
الشكل (2)المنحنيات القياسية للأحماض الأمينية قيد الدراسة

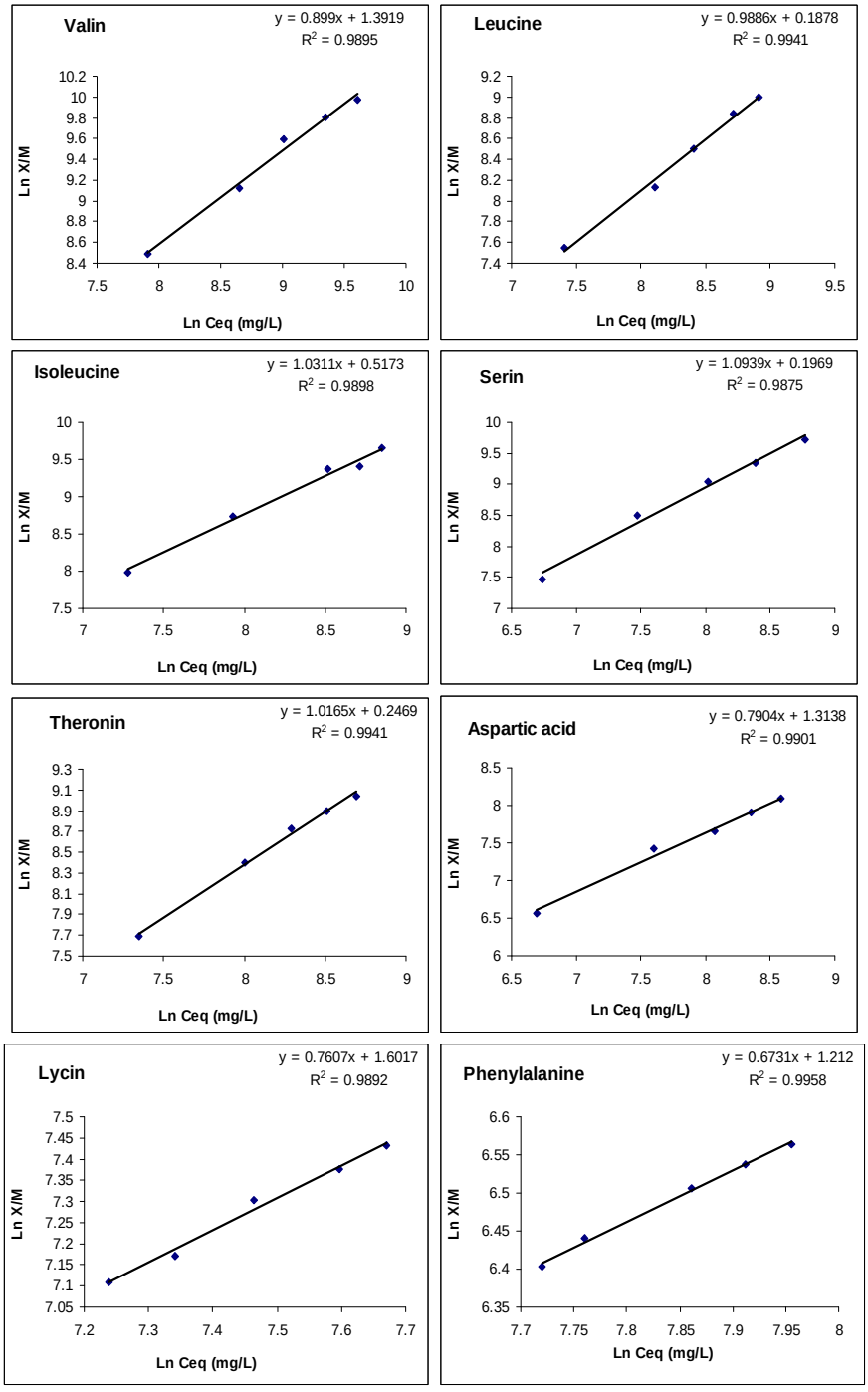
تطبيق أيزوثيرم فرندلخ :

وبعد تحديد تراكيز الأحماض الامينية قبل وبعد الأمتزاز أستخدم أيزوثيرم فرندلخ لدراسة أمتزاز الحوامض الأمينية ومعرفة طبيعته وحساب قيم ثوابته (a,b)، إذ يعد هذا النوع من الأيزوثيرمات سهل التطبيق وملائم لمثل هذا النوع من الدراسة[16]. بحيث رسمت العلاقة بين ($\log q_e$) مقابل ($\log C_e$) باستخدام معادلة فرندلخ الآتية:

$$\log X / M = \log a + \frac{1}{b}\log C_e \quad \text{..... (6)}$$

إذ أن الميل يساوي (1/b) والمقطع Log**a** وقد أظهرت العلاقة أنطباقا مع معادلة فرندلخ على البيانات العملية للأمتزازيشير الى ذالك قيم R2 للعلاقة الخطية المحصل عليها كما موضح في الأشكال ومنها حسبت قيم a,b.





الشكل (2) أيزوثيرم فرندلخ للأحماض الأمينية قيد الدراسة

الجدول التالي يمثل قيم ثوابت الأمتزاز للحوامض الأمينية ومعامل الأرتباط R المأخوذة من الشكل اعلاه النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق أيزوثيرم فرندلخ على الأحماض الأمينية قيد الدراسة

Compound	R	b=1/slop	a=intercept
Glycine	0.925	0.984	2.215
Alanine	0.971	1.560	3.38
Valine	0.989	1.112	4.022
Leuocine	0.994	1.012	1.205
Isoleuocine	0.989	0.969	1.677
Serine	0.987	0.914	1.217
Thrionine	0.994	0.983	1.280
Aspartic acid	0.990	1.265	3.720
Lycine	0.989	1.314	4.961
Phenylalanine	0.995	1.485	3.360

إذ أن قيم a والتي تشير إلى قوة الأمتزاز تقع ضمن المدى المقبول للأمتزاز والذي يتراوح بين (1–10)،أما قيم b فكانت هي أيضا ضمن المديات الجيدة للأمتزاز والتي لها علاقة بطاقة الأمتزاز [17] . هذا كله يشير، فضلا عن القيم العالية لـ R إلى أن الأمتزاز كان جيدا. ومن قيم ثوابت الأمتزاز تم حساب قيم ثوابت السرعة للتفاعل المحفز k2 والجدول التالي يمثل قيم k2 الظاهرية[18] و k2 الحقيقية للحوامض الأمينية قيد الدراسة وعند تركيز واحد (2-10*5) M لكل الحوامض الأمينية.

قيمk2 الظاهرية و k2 الحقيقية للحوامض الأمينية قيد الدراسة

Compound	K2الظاهرية ($M^{-1}.min^{-1}$)	K2الحقيقية (M-1)
Gly	75.810	717.110
Ala	43.780	518.320
Val	22.400	82.2900
Leu	30.470	487.230
Ile	51.450	673.230
Ser	231.93	5046.75
Thr	605.00	9879.92
Asp	347.20	6691.92
Lyc	601.21	15175.5
Phe	17600	5046.75

ونلاحظ من الجدول أعلاه أن قيم k2 الحقيقية كانت أكبر بكثير من قيم k2 الظاهرية وبنفس الترتيب وهذا بدوره يؤكد على ميكانيية التفاعل المحفز وهذا يدل على ان الامتزاز له دور مميز في عملية اكسدة الاحماض الامينية.

المصادر

1. R.K. Murray, D.K. Granner, P.A. Mayes and V.W. Rodwell ;(1996), " Harper's Biochemistry" , 24th Edn ., Appleton and Lange , California , pp . 23-31 .
2. J.F-Perez-Beinto;(1991)،"KineticTreatment Of Autocatalysis Reaction" , An. Quin., 87 , 849-850.
3. G. Ionita , V.E. Sahini , G.Semenescu and P. Ionita ; (2000) , "Kinetic of oxidation of amino acids by som free staple hydrazyl radical " , Acta. Chem. Slov., 47, 111-119 .
4. D.G.Lee and J.F.Perez–Beinto;(1985),"Oxidation Of Hydrocarbons.14. Autocatalysis During The Oxidation Of Tetradecene By Methyl Tributyl Ammonium Permanganate" , Can. J. Chem., 63 , 1275.
5. J. A. Garrido and F. B. Beinto ; (1988)، "Kinetics and Mechanism Of Oxidation By Permanganate Of L-Alanine",J. Chem. Soc., Perkin Trans , II , 107-112.
6. ج. م. صالح، (1980)، "كيمياء السطح والعوامل المساعدة"، ط 1، جامعة بغداد، ص 13 – 24.
7. ع. ع. الدبوني، (1991)، "مقدمة في البتروكيمياويات"، ط 1، جامعة الموصل، ص 307 – 322.
8. D.O. Hayward and B.M.W. Trapnell ; (1964), "Chemisorption", Butter Worths, 2nd ed, London, pp. 1 -5.
9. H. Freundlich;(1906), "Uber die adsorption Isoungen", Z. Phys. Chem., 57, 385-470.
10. J.N. Losso, W.E. Marshall and R.M Rao;(2002),"Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system", Bioreso. Techno., 85. 131-133.
11. G. Bayramoglu and M.Y.Arica; (2007), "Biosorption of benzidine based textile dyes "Direct Blue 1 and Direct red 128" using native and heat-treated biomass of trametes versicolor", J. Hazard. Mater.,143, 137-142.
12. J. Bargon ; (2004), "Computational Methods in Chemistry", Plenum Press, New York and London.
13. D. D. Perrin ;(1974)، "Buffer For PH And Metation Control , Printed In Grat Britain" , by Flecher and Soultd , Norwich , p. (940).
14. I. Arthur,Ds.C. Voge and D. I. Lond ;(1961)، "Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Ary Instrumental Analysis" , 3rd. Lowe , Brydone (Printers) LTD. , London.
15. F.J. Robyte and J.B. White; (1987) , "Biochemical Techniques , Theory and Practice " , Brooks / Cole Publishing Company , Montery , California .
16. M.D. Ganji ;(2009)," Density Functional Theory based treatment of Amino Acids adsorption on single-walled carbon nanotubes

18. M.S. Saieed , R.A.S. Alignaba and I.Y.M. AL-Tayy ; (2005) , " The Infleunce of the Substituent on the Kinetic of Amino Acids Oxidation by Permanganate Ion " , J. Edu & Sci ., 17 , 4, 12 .

" , Diamond ana Related Materiais ., 18 , 662-668 .

17. C.Ng, J. N. Losso, W. E. Marshall and R. M Rao; (2002), "Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system", Bioreso. Techno. 85. 131-133.

Determiation of Rate Constants of Oxidation of Some of Amino acids from Adsorption Study in Collidal Solution from MnO_2

Mahmoud Shaker Saieed [1], Faiz M. Hamed AL-Abady [2]

[1] *Chemistry Dept., College of Education, University of Mosul, Mosul, IRAQ.*
[2] *Chemistry Dept., College of Science, University of Tikrit, Tikrit, IRAQ.*

Abstract

In our laboratories, the rate constants for oxidation of number of amino acids by $KMnO_4$ have been estimated for uncatalyzed & auto-catalyzed reactions (k_1& k_2). The mechanism of these oxidation processes are proceeded by electron transfer from the amino acid molecules to the oxidizing agents in the rate determining step. The literature values of k2 are only apparent value. For this reason the freundlich constant (a,b) of the adsorption of amino acids molecules of the colloidal MnO2 are experimentally evaluated (pH=7) in order to calculated the real values of k2The results showed the same trend of relation as k1, which allowed us to suppose that, the two processes, auto & un catalyzed reaction are occurred by the same mechanism.