



جامعة الموصل
كلية التربية

دراسة بعض المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا على ثوابت تاين وسرعة أكسدة عدد من الأحماض الأمينية

فائز محسن حامد العبادي

أطروحة دكتوراه
كيمياء/كيمياء فيزيائية

بإشراف
الأستاذ
الدكتور محمود شاكر سعيد

2011م

1432 هـ

الخلاصة

قام بعض الباحثين في مختبراتنا في الفترة الأخيرة بدراسة أكسدة بعض الأحماض الأمينية باستخدام برمنكنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد إذ وجد أن التفاعل يحدث ضمن ميكانيكيتين ، الأولى : غير المحفزة والثانية : محفزة ذاتيا بناتج التفاعل MnO_2 . وقد تم حساب ثابت الأكسدة للتفاعل غير المحفز k_1 والمحفز ذاتيا k_2 . وأن التفاعل يحدث ضمن ميكانيكية تتضمن فيها الخطوة المحددة لسرعة التفاعل انتقال الإلكترونات من الحامض الأميني إلى العامل المؤكسد من دون تحديد الموقع في الحامض الأميني الذي له القابلية على إعطاء الإلكترونات وقد اقترحت ثلاثة مواقع في الحامض الأميني وهي : (مجموعة الكربوكسيل ، ذرة الكربون الفا ومجموعة الأمين). ولأجل تحديد أي من هذه المواقع هو الأكثر فاعلية في إعطاء الإلكترونات قامت هذه الدراسة بحساب بعض المتغيرات الفيزيائية (الشحنات ، طول الأصرة O-H ، الزاوية O4-C3-O5 ، Dipol ، VDW ، طاقة HOMO ، طاقة LUMO ، الصلابة η ، الجهد الألكتروني الكيميائي μ ودليل الألكتروفيلية الكروي W) لذرات هذه المواقع الفعالة وذلك لأشكال الأحماض الأمينية الثلاثة المتوقع أن يحدث لها تفاعل الأكسدة وهي (المتعادلة، السالبة والثنائية الشحنة). وقد استخدمت ثلاث طرائق لميكانيك الكم لغرض المقارنة، منهن طريقتين استخدمت الحسابات الأساسية abintio وهي طريقة HF وطريقة DFT والطريقة الثالثة استخدمت الحسابات شبه التجريبية Semi empirical ممثلة بطريقة AM1. وقد تم تحديد مدى تطابق هذه الطرق مع الأسس الكيميائية المعروفة من خلال مناقشة المتغيرات النظرية التي تم حسابها بالطرائق الثلاث المشار إليها أعلاه لتحديد أي من هذه الطرائق هي الأفضل في حساب هذه المتغيرات. وقد أظهرت النتائج أن طرائق الحسابات الأساسية كانت ادق من الطرائق شبه التجريبية. وتم إيجاد العلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا مع بعضها وتحديد طبيعتها. ثم تم ربط هذه المتغيرات مع القيم الكيميائية المعروفة للأحماض الامينية كثوابت التآين pK_1 , pK_2 . النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه العلاقة كانت جيدة وهذا ما أشارت إليه نتائج التحليل الاحصائي عبر قيم معامل الارتباط والانحراف القياسي ، فضلا عن التطابق الكبير بين قيم pK_1 , pK_2 المحسوبة نظريا مع القيم العملية. هذه النتائج مكنتنا من تطبيق هذه المتغيرات في دراسات اخرى ، إذ ربطت هذه المتغيرات مع ثوابت التأكسد للأحماض الامينية غير المحفزة k_1 . وقد اظهرت الدراسة ان اهم العوامل المؤثرة في حساب قيم ثابت سرعة الأكسدة هي الشحنة الالكترونية لذرات مجموعة الكربونيل مقارنة بالمجاميع الأخرى كالنتروجين لمجموعة الأمين وذرة الكربون الفا. مما أعطاها أفضلية في قابليتها لمنح الالكترونات وبالتالي تكون اكثر المواقع فاعلية تجاه

تفاعل الأكسدة. وبعد ذلك تم استخدام المتغيرات ذات التأثير العالي (أعلى قيم لمعامل الارتباط) في ثوابت التأكسد لحساب هذه القيم نظريا. اظهرت النتائج توافق جيد بين القيم المحسوبة نظريا مع القيم العملية بالطرائق والأشكال الثلاثة مما يؤيد نجاح هذه الطريقة في حساب القيم النظرية لثوابت التأكسد لأحماض امينية أخرى دون الحاجة لإجراء التجارب العملية ، فضلا عن تحديث العوامل المؤثرة على تلك التفاعلات ودراستها. بعد النجاح في ربط الثابت k_1 مع المتغيرات النظرية تم محاولة ربط هذه المتغيرات مع الثابت k_2 للتفاعل المحفز ذاتيا على أساس أن التفاعلين يحدثان بنفس الميكانيكية مع بعض الاختلاف وهو ان غير المحفز يحدث في المحلول والثاني يحدث على سطح المادة المازة MnO_2 , 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 فرنديلخ وعند نفس الدالة الحامضية لتفاعل الأكسدة (pH 7). وبعد الحصول على القيم الحقيقية للثابت k_2 ربطت بنفس المتغيرات النظرية المحسوبة سابقا وأظهرت النتائج أن هذه المتغيرات تربط مع k_2 بنفس الطريقة التي ربطت بها مع k_1 مع اختلاف بسيط في بعض المواقع مما يؤيد إن التفاعلين المحفز وغير المحفز يحدثان ضمن نفس الميكانيكية. واستخدمت المتغيرات الأكثر تأثيرا في حساب قيم k_2 نظريا وأظهرت تطابقها مع القيم العملية لـ k_2 وهذا يدل على دقة اختيار هذه المتغيرات في حساب مثل هذا النوع من الثوابت.

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. Since the position in amino acid molecules which has the tendency to give the electrons, is unknown, it has been proposed that three positions in the amino acid molecules could give the electrons, which are carbonyl group, the alfa carbon and the nitrogen of amino group.

The aim of this work is to determine theoretically which of these positions is more capable to give the electrons to the oxidizing agents. For this reason the electron densities around the atoms at these active positions are calculated. Descriptors related to the Globals reactivity of amino acid molecules such as ($\eta, \mu, w \dots atc$). These theoretical factors are calculated for the three forms of amino acid molecules (Neutral, Zwitter ion and Negative) which have been expected to be oxidized under the reaction conditions, using the three different quantum mechanic methods. The first two methods are HF & DFT as example of ab-initio methods. The third one the (AM1) model presented as an example of semi-empirical method.

The values of these theoretical variables are investigated in order to estimate their relation among them and to determine their reliability to chemical intuition. After that these theoretical variables are correlated with the two ionization constants of the amino acids (pK_1 & pK_2). The estimated correlation coefficients for the atoms at the active site of the amino acid molecules indicated a good relation with ionization constants. These results encourage us to correlate these theoretical variables with oxidation rate constant of the amino acid for un catalyzed reaction (k_1).

Th results revealed that, the most effective factors are the charge at the atoms of carbonyl group as compared with alfa carbon atom & nitrogen atom of the amino group. This result allowed us to suggest that the carbonyl group is the most probable group for electron donation.

All variables have shown good correlation with the rate constant (k_1) are used for theoretical calculation of its value. A very small deviation are noticed between theoretical and experimental values of k_1 .

The success in correlating the values of k_1 encouraged us to correlate the values of k_2 for auto-catalyzed oxidation for amino acid with same theoretically calculated variables. The literature values of k_2 are only apparent value. For this reason the freundlich constant (a,b) of the adsorption of amino acids molecules of the colloidal MnO_2 are experimentally evaluated (pH=7) in order to calculated the real values of k_2 . Then the real values of k_2 are correlated with theoretical variables.

The results showed the same trend of relation as k_1 , which allowed us to suppose that, the two processes, auto & un catalyzed reaction are occurred by the same mechanism.

Finally, the more effective variables are used in the theoretical calculation of the k_2 . The results show acceptable from the experimental values.

The overall results showed good indication for the success of choosing these descriptors as parameters for this study.

**University of Mosul
College of Education**



**Study of Some Physical Parameters
Theoretically Calculated on Ionization and
Rate Constants of Oxidation of
number of Amino acids**

Faiz M. Hamed AL-Abady

**Ph.D./Thesis
Chemistry/ Physical Chemistry**

**Supervised By
Prof.
Dr. Mahmoud Shaker Saieed**

2011 A. D.

1432 A. H.