دراسة فولتامترية وثرموداينميكية للسلينيوم بوصفه مضاداً للاكسدة مع السستين والسستاين وترابطهم مع الالبومين

رسالة تقدمت بها

زهراء عادل بدر مصطفى

إلـــى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة ماجستير
علوم في الكيمياء

بإشـراف

الأستاذ الدكتـور
سعد الله توفيق سليمان الراوجي

ذو الحجة 1427هـ **كانون الأول 2006 م**

ملخص البحث

الجزء الأول:

يتضمن الجزء الاول من البحث:

دراسة الخواص الفولتامترية للسلينيوم بطريقة مباشرة في المحلول المائي وقد اظهرت المادة موجة اختزال عند الجهد (0.775-) فولت ضد قطبي المرجع[Ag/AgClsat.KCl] وتمت دراسة المنحني القياسي في المحلول الفوسفاتي المنظم عند الرقم الهيدروجيني (pH=7) وكانت العلاقة خطية ضمن مدى من التراكيز [10^{-6}×7.49-10^{-5}× 2.72] مولاري وكانت قيمة معامل الارتباط تساوي (0.99). كما وتم دراسة المنحني القياسي للسلينيوم عند الرقم الهيدروجيني (pH= 3) فقد اعطى السلينيوم موجة اختزال جيدة جداً عند جهد (0.668-) فولت وتم من خلالها دراسة المنحني القياسي لعدة مديات وكان اكثر المديات حساسيةً [10^{-9}×2.00-10^{-8}× 3.66] مولاري .

الجزء الثاني:-

يتضمن الجزء الثاني من البحث:

تم دراسة الخواص الفولتامترية ، للحامض الاميني (L-cysteine) وذلك باستخدام تقنية فولتاموغرام الموجة المربعة SWV وقد اعطت موجة اختزال عن الموقع (0.546-) فولت. ضد القطب المرجعي [Ag/AgClsat.KCl] في محلول الفوسفاتي المنظم عند الرقم الهيدروجيني (pH=7) وكانت العلاقة خطية بين تيار الانتشار والتركيز لمدى يتراوح ما بين [10^{-6}×3.10 -10^{-7}×3.98](M) (M) وبمعامل ارتباط قدره(0.9974). وتمت ملاحظة حصول انشطار في موجة الاختزال عند التراكيز العالية [10^{-6}×1.96] مولاري فما فوق حيث يحصل تجمع من جزيئتين من الحامض الاميني (L-cysteine) وهذا يؤدي الى تكوين الحامض الاميني-L) cystine) .

الجزء الثالث:-

يتضمن الجزء الثالث من البحث ما يلي:

تم دراسة الخواص الفولتامترية ، للحامض الاميني (L-cystine) بطريقة مباشرة في المحلول الفوسفاتي المنظم ذي الرقم الهيدروجيني (pH=7) حيث اعطى موجة اختزال عند (0.472-) فولت ضد قطب المرجع [Ag/AgClsat.KCl] وقد تم اجراء المنحني القياسي للحامض بتراكيز تتراوح ما بين[2.91×10^{-7}-5.96×10^{-8}] مولاري وكانت العلاقة خطية وبمعامل ارتباط (0.9970)

الجزء الرابع:-

ويتضمن الجزء الرابع من البحث ما يلي:-

i- دراسة ترابط السلينيوم مع الالبومين عند الرقم الهيدروجيني (pH=7) حيث تم دراسة الخواص الفولتامترية للسلينيوم بوجود الالبومين وذلك بعد ان تم تثبيت كمية السلينيوم بتركيز [2.91×10^{-5}] مولاري وباضافة كميات متعاقبة من الالبومين بتراكيز تتراوح ما بين [4.83×10^{-8}-9.70×10^{-9}] مولاري في المحلول الفوسفاتي ، ومن رسم العلاقة بين Ip ضد تركيز الالبومين المقاس تم الحصول على ثابت الترابط K.

ii- تم دراسة المنحني القياسي للسلينيوم في المحلول الفوسفاتي المنظم عند pH=3 بوجود الالبومين وباضافة كميات متعاقبة من السلينيوم الى مصل الدم وبتراكيز تتراوح ما بين [2.34×10^{-7}-1.99×10^{-8}] مولاري من السلينيوم وكانت العلاقة خطية وبمعامل ارتباط (0.9958).

iii- تم تقدير السلينيوم بوجود (مصل الدم البشري) عند الرقم الهيدروجيني pH=3 حيث تم دراسة المنحني القياسي للسلينيوم بوجود مصل الدم بعد ان تم تثبيت كمية مصل الدم وقيمة الاضافات المتتالية للسلينيوم بتراكيز تتراوح ما بين[1.99×10^{-8}-2.72×10^{-8}] مولاري وكانت العلاقة خطية لموجة اختزال السلينيوم وبمعامل ارتباط (0.9933).

II- ترابطات السلينيوم مع الحامض الاميني (L-cysteine):-

i- تم دراسة الخواص الفولتامترية للسلينيوم بوجود [5.84×10^{-6}] مولاري من الحامض الاميني (L-cysteine) وباضافة كميات متعاقبة من السلينيوم [3.77×10^{-5}-3.91×10^{-6}] مولاري

ومن الانخفاض الحاصل في موجة السستين تم الحصول على قيمة ثابت الارتباط وتمت الدراسة في درجات حرارية مختلفة.

ii- لوحظ وجود الحامض الاميني (L-cysteine) يحفز موجة اختزال السلينيوم عند (0.756-) فولت بمقدار (15 ضعف) عنه في حالة عدم وجوده وقد تم دراسة المنحني القياسي للسلينيوم عند (293) مطلقة لمدى من التراكيز[10^{-7}×3.87-10^{-6}× 4.10] مولاري وبمعامل ارتباط (0.9934) وبوجود [10^{-5}× 2.91] مولاري من الحامض الاميني (L-cysteine) عند pH=7.

iii- تم دراسة المنحني القياسي للسلينيوم لوحظ بوجود الحامض الاميني (L-cysteine) حيث لوحظ ايضا ان موجة السستين تحفز موجة السلينيوم بمقدار (3 اضعاف) وكانت العلاقة خطية بين تيار الانتشار للمدى من [10^{-7}×3.91-10^{-6}× 3.77] مولاري من السلينيوم وبوجود 1.96] [10^{-7}× مولاري من الحامض الاميني(L-cysteine) وان قيمة معامل الارتباط له تساوي (0.9836) عند pH=3.

iv- لوحظ ان وجود الحامض الاميني (L-cystine) يحفز موجة السلينيوم (بدرجة اقل من السستين) بحوالي مرة ونصف وكانت العلاقة خطية بين تيار الانتشار وتركيز السلينيوم للمدى من [10^{-7}×3.91-10^{-6}× 5.2] مولاري وبمعامل ارتباط (0.9913).

III- ترابطات الالبومين مع الحامض الاميني (L-cysteine)

IV- كما تم دراسة ترابط الالبومين مع الحامضين الاميني (L-cystine) و(L-cysteine) حيث لوحظ ان وجود الالبومين سوف يؤدي الى حصول انخفاض تيار الانتشار لموجة الحامضين الامينيين(L-cysteine و L-cystine) ومن خلال رسم العلاقة بين (Ip/Ip^o) ضد تركيز الالبومين المضاف تم الحصول على ثابت الارتباط (K) وعند دراسة عملية الترابط في درجات حرارية مختلفة تم من خلالها حساب ثابت الارتباط ومنها تم الحصول على القيم الثرموداينميكية.

VOLTAMMETRIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF SELENIUM AS ANTIOXIDANT WITH CYSTEINE AND CYSTINE INTERACTION WITH ALBUMIN

A thesis submitted

By

Zahraa Adil Bader Mustafa

To

THE COUNCIL OF THE COLLEGE OF SCIENCES
UNIVERSITY OF MOSUL
AS A PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Supervised by

Prof.Dr.Saa'dallah T.Sulaiman AL-Rawachy

2006 **A.D.** 1427 **A.H.**

Abstract

The research implies the employment of square wave voltammatric (SWV) technique to determine amino acids (L-cysteine and L-cystine), and the biologically effective materials (like Selenium and Albumin) . This work involve four basic parts:-

Part one:

This part is entitled "The indirect voltametric study of Selenium in water solution" .

Selenium shows areduction wave at (-0.775) volts against [(Ag/AgCl.sat KCl)] as reference electrode in the phosphate buffer solution (pH = 7) . The relationship between (concentration(Conc) and current(I) is linear within the range of working concentration [$2.72 \times 10^{-5} - 7.49 \times 10^{-6}$] molar .with correlation coefficient equal (0.9988).

The first section also studies the calibration curve of Selenium in pH = 3 in this pH, Selenium gave a very good reduction wave at (-0.668) volts.The calibration curve has been studied through this wave using different ranges.The most sensitive range among [$3.66\times10^{-8} - 2.00\times10^{-9}$] molar.

Part two:-

The part concerned on the quantitative determination of (L – cysteine) using (SWV). L – cysteine gaves a reduction wave at (-0.546) volts against[(Ag/AgCl.sat KCl)] using phosphate buffer solution (pH = 7).The relationship between the diffusion current and concentration of the range [3.10×10^{-6}(M) – 3.98×10^{-7}(M)] was linear with a correlation coefficient of (0.9974). The shielding in the reduction wave of the high concentrations [above 1.96×10^{-6}] molar has been observed , which lead to the formation of (L – cystine) amino acid.

Part three:-

This part involved the indirect voltammetric determination of (L – cystine) amino acid in phosphate buffer solution (pH = 7) . L – cystine gives areduction wave at (-0.472) volts . The calibration curve of the concentrations of [$2.91 \times 10^{-7} - 5.96 \times 10^{-8}$] molar has been constructed.The relationship has been linear with a correlation coefficient (r=0.9970) .

Part four:-

This part of study involves the interaction studied:

I- Selenium – Albumin Interaction

i) the interaction at pH = 7 . Voltametric behavior of Selenium in the presence of Albumin had been examined by adding a serial addition of albumine to a fixed amount of selenium.

The decrease in the reduction peak of selenium (which appone at v) with the increasing amount of albumin has been observed. The plot of albumin concentration versus current give a curve and from which the interaction constant obtained.

ii) The calibration curve of Selenium has been constructed by adding a serial addition of Selenium [$2.34 \times 10^{-7} - 1.99 \times 10^{-8}$] molar in the presense of Albumine using phosphate buffer solution (pH = 3).

The relationship between addition concentration and current was linear with correlation coefficient (0.9958).

iii) The calibration curve of Selenium in the oresense of fired amount of human bllod serum has been constructed also , the plot of Selenium concentration-versus. Reduction diffusion current gives a strieght line within the working concentration range with (r=0.9933).

II- Selenium-Lcysteine Interaction:

i) The voltammatric behavior of Selenium in the presence of L – cysteine amino acid [5.8×10^{-6}] molar has been studied at different temperature using a serial addition of Selenium [$3.91 \times 10^{-5} – 3.77 \times 10^{-6}$] molar. A decrease in the reduction peak of L- cysteine was observed and the interaction constant was calculated.

ii) The presence of amino acids(L – cysteine and L-cystine) catalyzed the reduction peak of Selenium (at E=).The cataluzed reduction peak has been studied using different pH(3,7) and the results shows that catalyziation effect was at pH=7 for L-cysteine.

iii) Albumin-Amino acid (L-cysteine and L-cystine) interaction:

This interaction has been studied at different temperature and the results shows a decrease in the reduction peak of amino acid with increasing addition amount of Albumin. The interaction constant has been obtained and the thermodynamics parameters were calculated.