دراسة التجمع ألايوني لعدد من معقدات الأحماض الامينية مع بعض العناصر في وسط مائي عند ١٦،٣١٠ مطلقة

ياسر عمر العلاف ، حلا عوف عبد الرحمن

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(تاريخ الاستلام: ١١ / ٤ / ٢٠١٠ ---- **تاريخ القبول:** ١١ / ٥ / ٢٠١١)

الملخص

تمت دراسة التوصيلية الكهربائية لعدد من معقدات ألأحماض ألأمينيه (ألأرجنين، ألهستدين،ألكلايسين والسستين) مع أملاح عناصر Fe(II) ، Ni(II)، Ca(II) باستخدام معادلة لـي – ويتون للالكتروليتات الغير متجانسة في ماء قياس التوصيلية بتراكيز مختلفة عند درجة ١٦، ٣١٠مطلقة، حيث وجد أن قيم ثابت التجمع ألأيوني KA للمعقدات تكون لمعقدات النيكل اكبر من معقدات الحديد والكالسيوم وذلك بسبب نصف القطر ألأيوني للعنصر المحضر منه المعقد وكذلك قيم المواصلة ألأيونية لمعقدات الكالسيوم اكبر من معقدات النيكل والحديد ويعود السبب في ذلك لألفة الكالسيوم العالية للأوكسجين ،أما قيم R (المسافة بين ألأيونات في المحلول) فكانت أعلى من ثابت جيرم بسبب كون ألأيونات للمعقدات مفصولة بجزيئات مذيب ،وكانت قيم (σ) قليلة وهذا دليل على تطبيق المعادلة لهذه المعقدات كانت جيدة.

المقدمة

استخدمت في هذه الدراسة معادلة العالمين لـي ووتون (Lee-Wheaton) في حساب المواصلة المكافئة وتعد هذه المعادلة الصيغة المحددة لمعادلة ديباي–هيكل لحساب المواصلة المكافئة (أو المولارية) للمحاليل الالكتروليتية [١] ،وقد وضعت هذه المعادلة بحيث يمكن استخدامها لأي محلول كان يحتوي على أي عدد من الأيونات، وعلى أي نوع من التكافؤ وبالتالي ممكن استعمالها مع الالكتروليتات المتماثلة وغير المتماثلة، وكذلك في مزيج منهما[٢] ولكي يمكن تطبيقها على المحاليل التي تحتوي على أيونات متعددة التكافؤ في مذيبات مختلفة ذات ثابت عزل بالمدى (٢٠–٨٠) فقد أخذ العالمان لي وويتون بنظر الاعتبار إمكانية مدى واسع من التجمعات الأيونية (Extensive ion association) ولقد استنتج هذان العالمان نموذجاً كيميائياً جديداً للمحلول الالكتروليتي مع الأخذ بنظر الاعتبار الحجم المحدود لكل من الأيونات وجزيئات المذيب زيادة على طبيعة استقطاب المذيب. وتضمن هذا النموذج مفهوم التجمع الأيوني مع تكوين الأزواج الأيونية.: أما الصيغة العامة لمعادلة (لي – ويتون) للمحاليل الالكتروليتية من النوع (١:٢) هي:

$$\lambda_j = \lambda_j^0\{1+Z_j\sum_{P=2}^{5} X_j^P \sum_{V=1}^{5} tvX_V^P[A_V^P(t)(\beta K)+\beta_V^P(t)(\beta K)^2+C_V^P(t)(\beta K)^3]\}-$$

$$\left|Z_j\right|(KT)/2(1+t)\{1+V_j^{(1)}(t)(\beta K)+V_j^{(2)}(t)(\beta K)^2+\pi_j^{(5)}t/6\}$$

حيث إن المعاملات v وB_v^P وA_v^P B ... الخ هي دوال لكل من KR و q_p وكذلك فان Xj و q_p و هي دوال للانتقالية المحددة والتراكيز والشحنات على جميع الأيونات الموجودة في المحلول[١][٢].ونظراً لأهمية المعقدات اللاعضوية في مجالات عديدة فقد تم دراسة العديد من تلك المعقدات بتقنية التوصيل الكهربائي لمعرفة استقراريتها وصيغها الأيونية، فكلما كان عدد الأيونات التي يحررها المعقد في المحلول أكثر كانت درجة توصيليته الكهربائية أكبر. ومن معرفة التوصيلية الكهربائية المولارية يمكن التوصل إلى وضع علاقة بين عدد الأيونات في كل جزيئه. حيث تمت دراسة ظاهرة التجمع الأيوني لمعقد $[Mn(phen)(H_2O)_4]Cl_2$ في مزيج من الكحول ألمثيلي–الماء في درجات حرارية مختلفة وتم حساب الحدود Λ_o، K_A، R أي التوصيلية المولارية، ثابت التجمع الأيوني ومعدل المسافة بين الأيونات في المحلول وباستخدام معادلة لـي–ويتون[٣]. وفي بحث آخر تمت دراسة السلوك الهيدروديناميي (The hydrodynamic behavior) للمعقد المائي [Co(1,10-phen)$(H_2O)_4]Cl_2$ في مزيج من الماء والميثانول كمذيب بواسطة قياسات التوصيلية في درجات حرارية مختلفة ووجد أن القوة الكولومية تلعب دوراً مهماً في عملية التجمع الأيوني من وجهة نظر الثرموديناميةِ[٤]. كما قام الباحث Rabindra[٥] وجماعته في جامعة Osmania بالهند بتحضير معقدات أيونات Zn(II) و Co(II) مع ليكاندات مزدوجة من الأحماض الأمينية (السستين والهستدين وسستين ميثايل استر وهستدين ميثايل استر) وتم تشخيص المعقدات بوساطة تقنيات تحليل العناصر، قياسات التوصيلية الكهربائية، القياسات المغناطيسية، وطيف IR حيث وجد أن الشكل الفراغي لمعقدات Co(II) و Zn(II) هو رباعي السطوح (Tetrahedral) كما وأظهرت دراسة التركيب البلوري بتقنية الأشعة السينية للمعقد $Co(H_2O)$ (phen) (L-phe) - ClO_4 إذ أن (1,10-phenathroline = phen, Phenyl alanine = phe) من قبل Farkas و Sovago[٦] أن الشكل الهندسي للمعقد هرم مربع وذرتا النيتروجين من (phen) وأوكسجين مجموعة الكاربوكسيل وذرة النايتروجين للحامض ألأميني (phe) تشغل موقع القاعدة للهرم (basal plane) في حين يشغل الموقع ألقمي (apical position) بذرة أوكسجين جزيئه الماء.

الجزء العملي المواد الكيميائية المستخدمة جميعها كانت على درجة عالية من النقاوة وهي من إنتاج شركتي BDH و Fluka السويسرية.

ماء قيس التوصيلية

ISSN:1813 –

يعد الماء موصلاً ضعيفاً للتيار الكهربائي ولكن توصيليته تزداد بشكل محسوس عند احتوائه على شوائب كالأمونيا وغاز ثنائي أوكسيد الكاربون ودقائق التراب، وهذه الشوائب تسبب أخطاء في قياسات التوصيل الكهربائي وبصورة خاصة للالكتروليتات الضعيفة[٧]، وبما أن قياسات التوصيلية تم إجراؤها في محاليل مائية لذلك فمن الضروري تحضير ماء عالي النقاوة، وتم ذلك بإعادة تقطير الماء المقطر ثلاث مرات بعد إضافة (١,٥) غرام من مسحوق برمنكنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) إلى (١٥٠٠) مليليتر من الماء المقطر مع كمية قليلة من هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) للحصول على ماء ذو مواصلة نوعية تتراوح بين (١-٢) مايكروسيمنز/سم (μS/cm)[5] تم تحضير محاليل معقدات الأحماض الأمينية بتركيز (10^{-2}M) وذلك بإذابة الوزن اللازم منها في حجم معين من ماء قياس التوصيلية ومن ثم إكمال المحلول إلى الحجم المطلوب باستخدام قناني حجميه. تم تحضير معقدات الأحماض الأمينية (الكلايسين والسستين والأرجنين والهستدين) مع العناصر الانتقالية Fe(II) و Ni(II) والكالسيوم Ca(II) وبنسبة مولية (١:٣ تم إذابة (وزن معين من ملح العنصر ألانتقالي) في (٢٥) مليليتر من ماء قياس التوصيلية، ثم أضيف إليه المحلول الناتج من إذابة (٠,٠٠٣٧ مول، ٠,٢٨١٥ غرام) من الكلايسين او الوزن اللازم لأحد ألأحماض ألأمينيه في (٢٥) مليليتر من ماء قياس التوصيلية ثم مزج المحلولين بعد إتمام الإذابة وتم تصعيد المزيج حرارياً لمدة ساعتين مع التحريك، ثم يوضع المزيج في بيكر ويسخن لغرض تركيزه ثم يضاف إليه (2-1) مليليتر من الايثر لغرض الترسيب، ثم يوضع المزيج في حمام ثلجي للإسراع في عملية التبلور، ثم يرشح الراسب المتكون ويغسل مرات عديدة بالايثر ويترك في الفرن حتى يجف، ويتم إجراء عدد من القياسات الفيزيائية ليتسنى تشخيص المعقد الناتج[٦].

القياسات الفيزيائية للمعقدات:

القياسات المغناطيسية: Magnetic Measurements

قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (٢٩٨,١٦) مطلقة باستخدام طريقة فراداي Faraday Method إذ يوضع النموذج المراد قياسه في إناء صغير (دلو) مصنوع من زجاج البايركس متدل من كفة ميزان حساس بواسطة خيط من النايلون الرفيع وسط قطبي مغناطيس كهربائي، وقد تمت القياسات بجهاز من نوع(Brucker B.M.6) كما احتسب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستخدام ثوابت باسكال الخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة.D (غم.ذرة$^{-1}$) = مجموع عدد الأيونات أو الذرات للعنصر × قيمة ثابت باسكال التابعة له

قياسات الأطياف الالكترونية: Electronic Spectra Measurements

أجريت قياسات الأطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز (Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-1650 PC.) وتم القياس عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام الماء المقطر كمذيب، إذ استخدمت خلايا الكوارتز بعرض (١) سم وضمن المدى (٧٠٠-٢٠٠) نانوميتر.

قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء: Infrared Spectra Measurements

أجريت قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة، فضلاً عن الليكاندات وذلك باستخدام جهاز من نوع FTIR-Tensor 27-Bruker Co. Germany (2003) في المنطقة المحصورة بين (٥٠٠-٤٠٠٠ سم$^{-1}$) بدلالة العدد الموجي.

قياسات التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة:

تم ضبط درجة حرارة الحمام المائي بدرجة (٣١٠,١٦) مطلقة ثم أخذ (١٠٠) مليليتر من المذيب (ماء قياس التوصيلية) في خلية القياس وترك لحين وصول درجة حرارته المطلوبة، أضيف حجم معين من محلول المعقد بتركيز (10^{-2}M) وحرك المحلول لمدة (٣٠) ثانية ثم ترك ليستقر لمدة (٦٠) ثانية وقيست مواصلة المحلول وبعدها أضيف حجم آخر وقيست مواصلة المحلول مرة ثانية، وأعيدت (20) مرة بإضافة حجوم مختلفة من محلول المعقد وبالطريقة نفسها تم قياس مواصلة المعقدات المحضرة، وتم قياس مواصلة محاليل معقدات الهستدين والكلايسن عند الدرجات (٢٩٣,١٦، ٢٩٨,١٦، ٣٠٣,١٦، ٣١٠,١٦، ٣١٣,١٦) مطلقة وبالطريقة نفسها.

النتائج والمناقشة

قياسات المواصلة الكهربائية للمعقدات المحضرة:

قياسات المواصلة الكهربائية لمحاليل المعقدات المحضرة عند درجة حرارة (٣١٠,١٦ مطلقة) وتطبيق قانون كولراوش:

تم دراسة المواصلة الكهربائية لمحاليل المعقدات المحضرة عند درجة حرارة (٣١٠,١٦ مطلقة) ودالة حامضية متعادلة باستخدام ماء قياس التوصيلية(conductivity water) بعد أن تم طرح مواصلته من قيم المواصلة لمحاليل المعقدات المحضرة، وعدّت هذه المحاليل الكتروليتات غير متماثلة من نوع (٢:١) إذ رمز للأيون الموجب (cation) بـ (M^{+2}) وللأيون السالب (Anion) بـ (X^-) ومن معادلات التأين لهذه المحاليل، ولمثل هذا التكافؤ (٢:١) فان الالكتروليتات ممكن أن تتأين على النحو الآتي:

$$MX^{+} + X^{-} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} MX_2$$

$$M^{2+} + X^{-} \underset{}{\overset{K_A}{\rightleftharpoons}} MX^{+}$$

إذ أن: K_A: ثابت التجمع (Association constant)

M^{2+}: $[Fe(a.a)_3]^{2+}$

X^-: Cl^-

MX^+: الايون الوسطي $[Fe(a.a)_3Cl]^-$

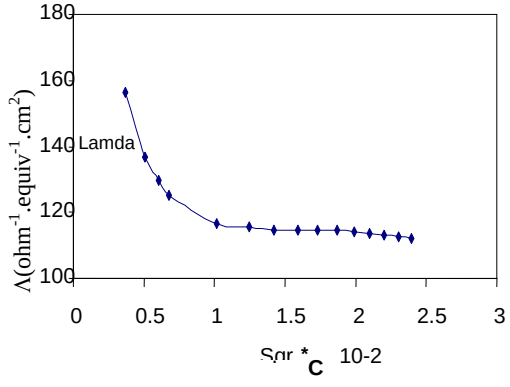
MX_2: المزدوج الأيوني $[Fe(a.a)_3]Cl_2$

وقد استخدمت معادلة كولراوش إذ تم حساب قيم المواصلة المكافئة لتراكيز مختلفة من محاليل المعقدات المحضرة، وتم توضيح تلك القيم

ISSN:1813 –

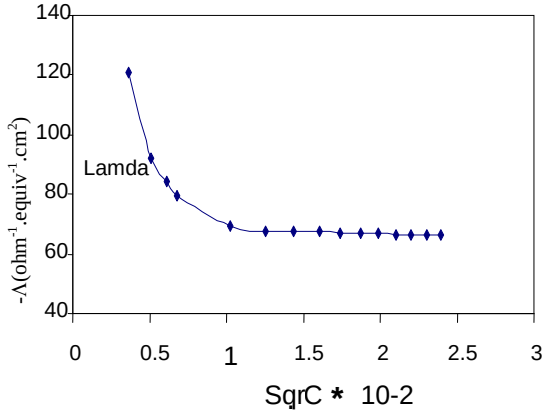
في الجداول (١-١) إلى (١-١٢) وقد تبين أن جميعها تسلك سلوك الالكتروليتات الضعيفة، وتم إثبات ذلك من خلال رسم العلاقة بين المواصلة المكافئة المحسوبة مقابل الجذر ألتربيعي لتراكيز مختلفة من محاليل تلك المعقدات. وتبين إنها بشكل خط منحني (hyperbolic curve). ولم يظهر أي من المحاليل خطاً مستقيماً مما يدل على أن هذه المحاليل تسلك سلوك الالكتروليتات الضعيفة كما في الأشكال (١-١) إلى (١-١٢).

الشكل (١-١): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الأرجنين مع الحديد بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة



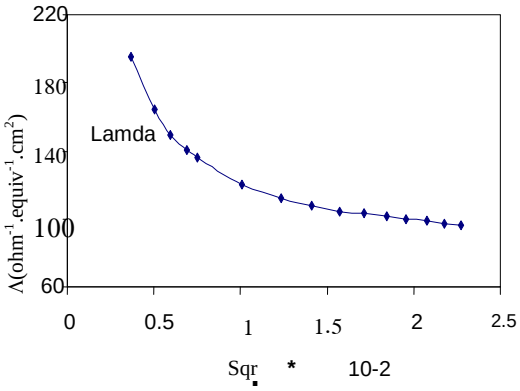
$$\sqrt{conc}\times 10^{2}$$

الشكل (١-٢): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الأرجنين مع الكالسيوم بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة



$$\sqrt{conc}\times 10^{2}$$

الشكل (١-٣): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الأرجنين مع النيكل بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

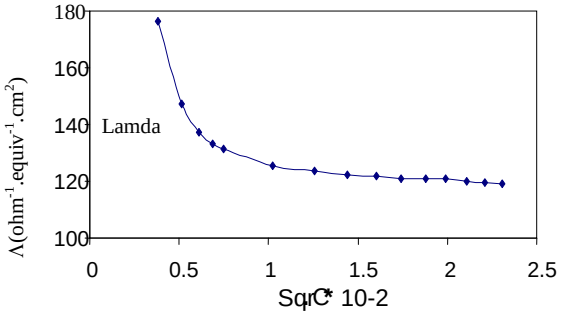


$$\sqrt{conc}\times 10^{2}$$

الشكل (١-٤): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الهستدين مع الحديد بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

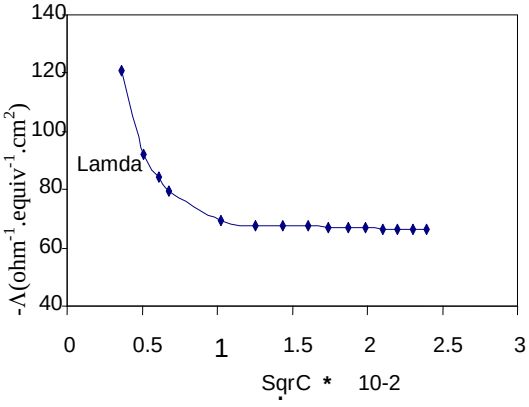
$$\sqrt{conc}\times 10^{2}$$

الشكل (١-٥): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الهستدين مع الكالسيوم بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة



$$\sqrt{conc}\times 10^{2}$$

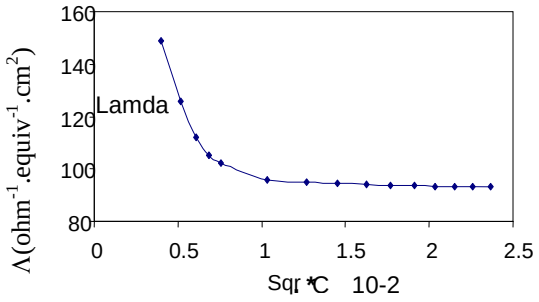
الشكل (١-٦): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الهستدين مع النيكل بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة



$$\sqrt{conc}\times 10^{2}$$

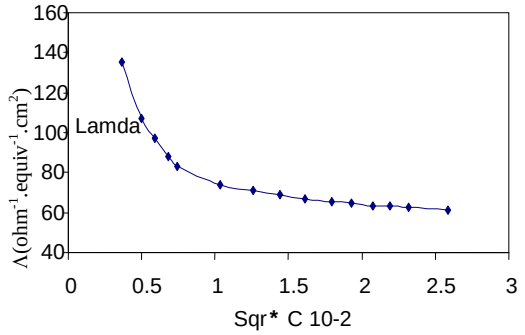
لشكل (١-٧): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الكلايسين مع النيكل بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

ISSN:1813 –



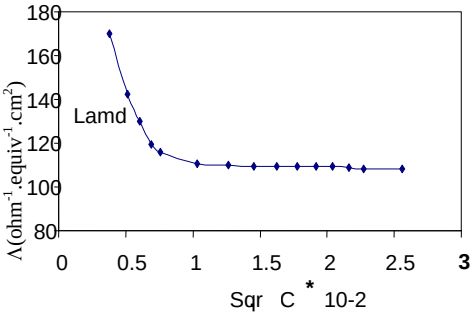
$\sqrt{conc} \times 10^2$

الشكل (١-٨): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الكلايسين مع الحديد بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة



$\sqrt{conc} \times 10^2$

الشكل (١-٩): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد الكلايسين مع الكالسيوم بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

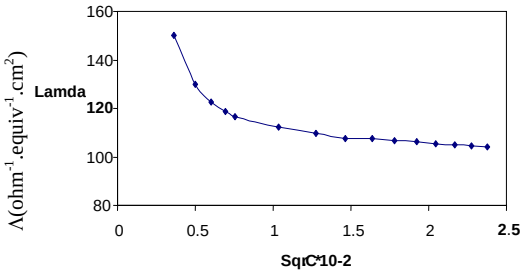


$\sqrt{conc} \times 10^2$

الشكل (١-١٠): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد السستين مع الحديد بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

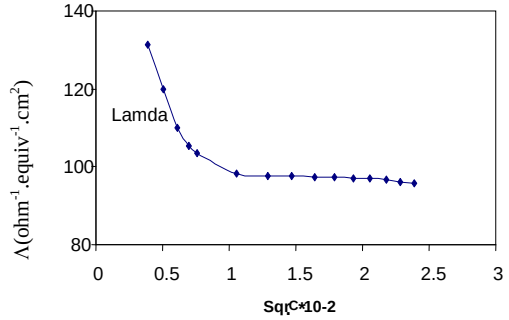
ومن الجداول (١-١) إلى (١-١٢) نلاحظ أن السلوك العام لمحاليل معقدات الأحماض الأمينية عند درجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة بأنها الكتروليتات ضعيفة. ومن قيم المواصلة المكافئة لمحاليل معقدات الأحماض الأمينية مع عناصر [Fe(II), Ca(II), Ni(II)] والمبينة في الجداول (١-١) إلى (١-١٢) نستنتج التسلسل الآتي: :

Complexes of Ca^{+2} > Complexes of Fe^{+2} > omplexes of Ni^{+2} ويعود السبب في ذلك إلى أن للكالسيوم نصف قطر أيوني (ionic radius) أعلى من الحديد، وللحديد أعلى من النيكل وهذا يفسر تجمع جزيئات المذيب في الكالسيوم أقل مما في الحديد والنيكل أي يكون المعقد أصغر وتجمعه مع بعضه يكون أكبر وهذا يفسر زيادة التوصيلية المكافئة للمعقدات حسب التسلسل أعلاه[٩].



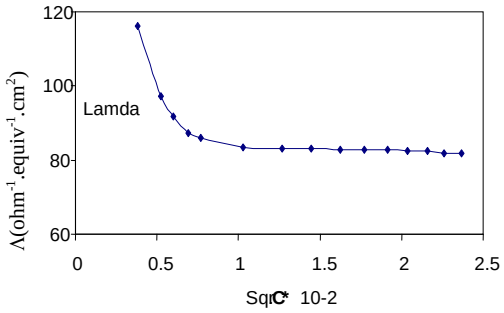
$\sqrt{conc} \times 10^2$

الشكل (١-١١): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد السستين مع الكالسيوم بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة



$\sqrt{conc} \times 10^2$

الشكل (١-١٢): العلاقة بين الجذر التربيعي للتراكيز إزاء المواصلة المكافئة لمحلول معقد السستين مع النيكل بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة



$\sqrt{conc} \times 10^2$

الجدول (١-١): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الأرجنين مع الحديد في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلق

المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)	$\sqrt{conc.}\times10^2$	التركيز $\times 10^4$ (mole/L)
156.424	0.36675	0.1345
136.874	0.50956	0.2597
129.638	0.60270	0.3632
125.007	0.67757	0.4591
116.514	1.01459	1.0294
115.375	1.24552	1.5513
114.731	1.42308	2.0252
114.723	1.59071	2.5303
114.572	1.72908	2.9897
114.364	1.86654	3.4840
114.241	1.98802	3.9522
113.679	2.10003	4.4101
113.048	2.20280	4.8523
112.723	2.30400	5.3084
112.216	2.39293	5.7261

الجدول (١-٢): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الأرجنين مع الكالسيوم في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز $\times 10^4$ (mole/L)	$\sqrt{conc.}\times10^2$	**المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)**
0.1332	0.36503	135.005
0.2518	0.50181	106.783
0.3481	0.58999	97.521
0.4620	0.67967	87.971
0.5495	0.74131	82.961
1.0665	1.03270	73.988
1.5886	1.26040	70.981
2.0866	1.44451	68.941
2.5972	1.61157	67.166
3.2171	1.79361	65.426
3.7120	1.92666	64.393
4.3101	2.07608	63.366
4.7981	2.19045	63.121
5.3675	2.31680	62.904
6.6751	2.58363	61.398

الجدول ((١-٣): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الأرجنين مع النيكل في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1332	0.36503	135.005
0.2518	0.50181	106.783
0.3481	0.58999	97.521
0.4620	0.67967	87.971
0.5495	0.74131	82.961
1.0665	1.03270	73.988
1.5886	1.26040	70.981
2.0866	1.44451	68.941
2.5972	1.61157	67.166
3.2171	1.79361	65.426
3.7120	1.92666	64.393
4.3101	2.07608	63.366
4.7981	2.19045	63.121
5.3675	2.31680	62.904
6.6751	2.58363	61.398

الجدول (١-٤): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الهستدين مع الحديد في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1339	0.36590	120.905
0.2594	0.50934	92.269
0.3710	0.60910	84.464
0.4597	0.67802	79.477
1.0437	1.02164	69.210
1.5724	1.25394	67.406
2.0558	1.43381	67.340
2.5827	1.60706	67.323
3.0227	1.73859	67.223
3.5129	1.87427	66.961
3.9480	1.98697	66.738
4.4183	2.10197	66.476
4.8486	2.20196	66.473
5.3019	2.30258	66.452
5.7181	2.39126	66.414

الجدول (١-٥): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الهستدين مع الكالسيوم في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1450	0.38074	176.172
0.2665	0.51623	147.429
0.3736	0.61122	137.421
0.4714	0.68658	133.323
0.5623	0.74987	131.236
1.0458	1.02263	125.662
1.5761	1.25542	123.548
2.0705	1.43891	122.245
2.5783	1.60572	121.740
3.0398	1.74349	121.037
3.5376	1.88085	121.000
3.9686	1.99214	120.688
4.4412	2.10741	119.921
4.8732	2.20754	119.518
5.3102	2.30439	118.969

الجدول (١-٦): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الهستدين مع النيكل في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1591	0.39882	121.701
0.2485	0.49846	99.651
0.3517	0.59307	90.240
0.4476	0.66900	86.911
0.9890	0.99449	81.063
1.5039	1.22632	79.960
1.9600	1.40002	79.850
2.4617	1.56897	79.236
2.8965	1.70191	78.927
3.3738	1.83679	78.520
3.8001	1.94937	78.376
4.2450	2.06035	78.088
4.6518	2.15680	77.829
5.1026	2.25889	77.373
5.4847	2.34195	77.129

الجدول (١-٧): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الكلايسين مع الحديد في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1503	0.38765	168.079
0.2719	0.52145	147.993
0.3859	0.62124	142.133
0.4970	0.70498	137.429
0.5956	0.77174	136.307
1.0738	1.03624	134.077
1.6120	1.26965	133.520
2.1075	1.45174	133.234
2.6414	1.62525	133.046
3.1225	1.76707	132.769
3.6464	1.90954	132.494
4.1169	2.02903	132.225
4.6310	2.15197	132.153
5.0883	2.25573	132.065
5.5634	2.35869	131.904

الجدول (١-٨): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الكلايسين مع الكالسيوم في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1433	0.37854	169.912
0.2631	0.51294	142.310
0.3671	0.60593	130.073
0.4763	0.69017	119.329
0.5724	0.75657	115.694
1.0653	1.03211	110.841
1.6074	1.26782	109.815
2.1082	1.45197	109.396
2.6367	1.62378	109.342
3.1548	1.77617	109.219
3.6821	1.91887	109.186
4.1699	2.04203	109.148
4.6873	2.16501	109.069
5.1558	2.27063	108.431
6.5627	2.56177	107.980

الجدول (١-٩): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد الكلايسين مع النيكل في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1574	0.39679	148.960
0.2681	0.51782	125.925
0.3672	0.60601	112.283
0.4723	0.68726	105.348
0.5734	0.75722	102.217
1.0640	1.03148	95.863
1.6134	1.27021	95.108
2.1077	1.45181	94.620
2.6379	1.62415	93.990
3.1313	1.76954	93.688
3.6646	1.91431	93.611
4.1300	2.03225	93.412
4.6400	2.15407	93.391
5.1051	2.25946	93.128
5.5921	2.36475	93.083

الجدول (١-١٠): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد السستين مع الحديد في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1527	0.39079	131.215
0.2539	0.50393	119.867
0.3767	0.61379	110.127
0.4834	0.69529	105.369
0.5790	0.76090	103.476
1.1098	1.05349	98.143
1.6704	1.29244	97.684
2.1624	1.47052	97.547
2.7022	1.64383	97.375
3.1985	1.78843	97.257
3.7272	1.93060	97.061
4.2132	2.05261	96.937
4.7422	2.17767	96.671
5.2175	2.28419	95.953
5.7166	2.39093	95.714

الجدول (١-١١): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد السستين مع الكالسيوم في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1296	0.36007	149.995
0.2477	0.49774	129.755
0.3646	0.60382	122.452
0.4814	0.69384	118.602
0.5722	0.75642	116.656
1.0696	1.03424	112.137
1.6233	1.27407	109.624
2.1381	1.46221	107.610
2.6851	1.63862	107.426
3.1737	1.78149	106.798
3.7087	1.92579	106.088
4.1872	2.04626	105.548
4.6983	2.16757	105.132
5.1735	2.27454	104.657
5.6594	2.37896	103.976

الجدول (١-١٢): قيم المواصلة المكافئة إزاء تراكيز مختلفة لمحلول معقد السستين مع النيكل في الماء بدرجة حرارة (٣١٠,١٦) مطلقة

التركيز × 10^4 (mole/L)	$\sqrt{conc.} \times 10^2$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
0.1445	0.38015	116.170
0.2764	0.52576	97.274
0.3620	0.60169	91.811
0.4804	0.69310	87.300
0.5873	0.76633	85.973
1.0597	1.02943	83.265
1.6079	1.26805	83.082
2.0936	1.44692	82.987
2.6386	1.62438	82.720
3.1458	1.77364	82.685
3.6707	1.91591	82.665
4.1397	2.03463	82.596
4.6555	2.15766	82.471
5.1162	2.26190	81.865
5.6122	2.36900	81.676

تطبيق معادلة لي – ويتون لمحاليل معقدات الأحماض الأمينية المحضرة:

تم تطبيق معادلة لي–ويتون للمحاليل الغير متماثلة (٢:١) على محاليل معقدات الأحماض الأمينية المحضرة عند درجة حرارة (٣١٠,١٦ مطلقة) ودالة حامضية متعادلة، وتم تحليل البيانات التي تتضمن قيم كل من التراكيز والمواصلة المكافئة وباستخدام برنامج (AM1) بعد إعطائه معلومات عن درجة الحرارة (T) بالمطلقة، لزوجة المذيب (□) بالبواز، ثابت عازل المذيب (D). ونتيجة التحليل تم الحصول على قيم المواصلة الأيونية(λM^{+2}) و(λMX^{+}) وثابت التجمع الأيوني (K_A) للمزدوجات الأيونية والمسافة بين الايونات في هذه المزدوجات (R) وقيم درجات الانحراف القياسي (□□)، والجداول (٢–١) إلى (٢–٤) تبين هذه النتائج.

الجدول (٢–١: يبين النتائج المستحصلة عن قيم (λM^{+2}) و(λMX^{+}) و(R) و(K_A) و($\sigma\Lambda$) للمحاليل المائية لمعقدات الأرجنين عند درجة حرارة (٣١٠,١٦) باستخدام معادلة لي–ويتون في المواصلة الكهربائية

الصيغة الوضعية للمعقد	K_A	$\lambda^{\circ}M^{+2}$ ($ohm^1.equi^{-1}.cm^2$)	$\lambda^{\circ}MX^{+}$ ($ohm^1.equi^{-1}.cm^2$)	R(A°)	σ□
$[Fe(C_6H_{14}N_4O_2)_3]Cl_2$	430.34	42.01	0.9	9.9	0.075
$[Ca(C_6H_{14}N_4O_2)_3]Cl_2$	117.21	75.38	4.5	8.4	0.090
$[Ni(C_6H_{14}N_4O_2)_3]Cl_2$	445.31	68.25	0.9	8.0	0.080

الجدول (٢–٢): يبين النتائج المستحصلة عن قيم (λM^{+2}) و(λMX^{+}) و(R) و(K_A) و($\sigma\Lambda$) للمحاليل المائية لمعقدات الهستدين عند درجة حرارة (٣١٠,١٦) باستخدام معادلة لي–ويتون في المواصلة الكهربائية

الصيغة الوضعية للمعقد	K_A	$\lambda^{\circ}M^{+2}$ ($ohm^1.equiv^1.cm^2$)	$\lambda^{\circ}MX^{+}$ ($ohm^1.equi^{-1}.cm^2$)	R(A°)	σ□
$[Fe(C_6H_9N_3O_2)_3]Cl_2$	425.83	32.83	0.45	8.9	0.092
$[Ca(C_6H_9N_3O_2)_3]Cl_2$	310.82	48.85	1.9	8.4	0.066
$[Ni(C_6H_9N_3O_2)_3]Cl_2$	440.41	45.86	1.4	9.0	0.088

١

الجدول (٢-٣): يبين النتائج المستحصلة عن قيم (λM^{+2}) و(λMX^{+}) و(R) و(K_A) و($\sigma\Lambda$) للمحاليل المائية لمعقدات الكلايسين عند درجة حرارة (٣١٠,١٦) باستخدام معادلة لي–ويتون في المواصلة الكهربائية

الصيغة الوضعية للمعقد	K_A	$\lambda^{\circ}M^{+2}$ ($ohm^1.equi^{-1}.cm^2$)	$\lambda^{\circ}MX^{+}$ ($ohm^1.equi^{-1}.cm^2$)	R(A°)	σ
$[Fe(C_2H_5NO_2)_3]Cl_2$	390.21	60.79	0.85	8.8	0.100
$[Ca(C_2H_5NO_2)_3]Cl_2$	252.49	69.31	0.40	9.5	0.086
$[Ni(C_2H_5NO_2)_3]Cl_2$	450.31	67.79	0.70	9.8	0.088

الجدول (٢-٤): يبين النتائج المستحصلة عن قيم (λM^{+2}) و(λMX^{+}) و(R) و(K_A) و($\sigma\Lambda$) للمحاليل المائية لمعقدات السستين عند درجة حرارة (٣١٠,١٦) باستخدام معادلة لي-ويتون في المواصلة الكهربائية

الصيغة الوضعية للمعقد	K_A	$\lambda^{\circ}M^{+2}$ ($ohm^1.equi^{-1}.cm^2$)	$\lambda^{\circ}MX^{+}$ ($ohm^1.equi^{-1}.cm^2$)	R(A°)	σ
$[Fe(C_3H_7NO_2S)_3]Cl_2$	410.33	50.32	0.9	9.0	0.064
$[Ca(C_3H_7NO_2S)_3]Cl_2$	192.01	71.81	0.9	8.9	0.060
$[Ni(C_3H_7NO_2S)_3]Cl_2$	520.21	58.39	0.8	9.0	0.070

من الجداول (٢-١) إلى (٢-٤) نستنتج أن قيم (K_A) ثابت التجمع الأيوني للمعقدات يتبع التسلسل الآتي:

K_A : Complexes of Ni^{+2} > Complexes of Fe^{+2} > Complexes of Ca^{+2}

ويعود السبب لصغر نصف القطر الأيوني للعنصر. أما من ناحية تأثير الليكاند فتكون قيم (K_A) لمعقدات الأحماض الأمينية مع الكالسيوم كالآتي:

K_A : His > Gly > Cys > Arg

ويعود السبب في ذلك إلى مجموعة (R) على ذرة carbon-□ الدافعة للالكترونات. أما في معقدات الحديد فيكون بالتسلسل الآتي:

K_A : Arg > His > Cys > Gly

والسبب هو ارتباط الفلز المركزي مع الليكاند يكون عن طريق ذرتي الأوكسجين والنيتروجين، ولذلك يكون هذا الترتيب أيضاً حسب المجموعة الدافعة للالكترونات. أما تأثير الليكاند لمعقدات النيكل فيمكن أن نستنتج التسلسل الآتي:

K_A : Cys > Gly > Arg > His

ويعود السبب في ذلك إلى ارتباط عنصر النيكل مع ذرة الكبريت الموجودة في تركيب السستين ويلي ذلك تكوين الدايمر في معقد الكلايسين، ثم يأتي الأرجنين باعتبار المجموعة الدافعة للالكترونات أكبر ثم يليه الهستدين. أما قيم (□M^{+2}) المواصلة الأيونية المكافئة للمعقدات فكانت بشكل عام:

□M^{+2} : Complexes of Ca^{+2} > Complexes of Ni^{+2} > Complexes of Fe^{+2}

ويعود السبب للألفة العالية للكالسيوم مع الأوكسجين والذي بدوره سوف يكون تأينه أسرع بسبب سالبيه الأوكسجين العالية ويتبعه النيكل الذي يكوّن تجمعات أعلى لكن حصيلة المجاميع المتكونة لأيونات المعقد تكون مواصلتها الأيونية أعلى من الحديد الذي بدوره يكون تجمع ثنائي الأيون للمعقد لذلك تكون مواصلته الأيونية أقل من باقي العناصر، أو بسبب تغير التركيب للمعقد مع الحديد. وتعتمد المواصلة الأيونية كذلك على تأثير الشكل ومواقع المجاميع (steric effect) أي تأثير البرم لشكل المعقدات لكل عنصر من العناصر قيد الدراسة والنتائج المستحصلة هي:

□M^{2+} : Ca^{+2} : Arg > Cys > Gly > His

Ni^{+2} : Arg > Gly > Cys > His

Fe^{+2} : Gly > Cys > Arg > His

أما قيم (R) معدل المسافة بين الأيونات في المحلول فهي لجميع المعقدات أعلى من ثابت جيرم، لذلك تكون الأيونات مفصولة بجزيئات المذيب (Solvent separated Ion-pairs) (SSIP) [١٠] وتتباين قيمها حسب العنصر والحامض الأميني ونوع الارتباط في المعقد.

المصادر

1. W. H. Lee and R.H. Wheaton, "The conductivity of dilute aqueous of magnesium chloride at 25C°", J. Chem. Faraday II, 75, 1128, (1979).
2. Ira. N. Levine, "Physical Chemistry". 5th Edn ©copyright: 2002 by the Mc-Graw-Hill Companies, Inc, for manufacture and export pp 300-302, (2002).
3. Y.O. Hameed, O.A. Shareef and A.M. Hani, Department of Chemistry, University of Mosul, Tikrit Journal of Pure Science, 11, (2), 233-236, (2006).
4. Y.O. Hammed, F.A. thanon and A.M. Hani, Department of Chemistry, University of Mosul, National Journal of Chemitry 25, 111-123, (2007).
5. W.G. Palmer, "Experimental Physical Chemistry", Cambridge at the University Press, London, 186, (1954).
6. R.P. Rabindra, M. Radhika and P. Manjula, "Synthsis and characterization of mixed ligand complexes of Zn(II) and Co(II) with amino acids: Relevance to zinc binding sitesin zinc fingers", J. Chem. Sci, Vol. 117, No. 3, pp. 239-246, (2005).
7. E. Farkas and I. Sovago, "Metal complexes of amino acids and petides", Amino Acids, peptides and proteins, 29 ©the Royal Society of Chemistry, (1998).

٨. حسان عبد الغني مصطفى وسعد عز الدين المختار، "الكيمياء اللاعضوية والتناسقية"، دار الكتب للطباعة والنشر، الموصل، ص ٤٦٤-٤٦٦، ٦٤٧، (١٩٨٨).

٩. نعمان سعد الدين النعيمي، المجلة القطرية للكيمياء – المجلد الخامس، ص ١٠، (٢٠٠٢).

١٠. عبد المجيد محمد الدباغ وبنان أحمد عقراوي، "الحركيات والكيمياء الكهربائية"، دار الكتب للطباعة والنشر، الموصل، ص ٣٢٣-٣٣٠، ٣٦٣، ٤٠٥،(١٩٩٢)

Association Study of Amino acids Complexes with Some Metals in Aqueous Solution at 310.16 K

Y. O. Al-Allaf , H. A. Abdulraman

Dept. of Chemistry, College of Science, University of Mosul, Mosul, Iraq

(**Received:** 11 / 4 / 2010 ---- **Accepted:** 11 / 5 / 2011)

Abstract

The complexes of the four amino acids with some metal salts of Fe(II) ,Ni(II) and Ca(II) were prepared and identified by spectro photometric methods (IR,UV) and magnetic measurements. Electro-conductivity measurements were done for these complexes in conductivity water at (310.16K) for each of (Glycine, Histidine, Argenine and Cystine).The value of (K_A) association constant for nickel complexes is higher than iron and calcium complexes according to the metal ionic radius, while the value of ionic conductivity ($\lambda^{\circ}M^{+2}$) for calcium complexes is more than nickel and iron complexes because of the affinity of calcium toward oxygen. The value of (R) (distance between ions in solution) is more than Bjerrum constant which show that the complex ions are separated by solvent molecules (SSIP). The value of(σ) is found small and acceptable.