

تحضير وتشخيص بعض معقدات أيونات العناصر (HEPES) الفلزية (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, VO²⁺) للحامض الأمين السلفوني

ندى جاسم كاظم

جامعة كربلاء - كلية الصيدلة

د. بسمة محسن سرحان

جامعة بغداد - كلية التربية - ابن الهيثم

أ.د. يحيى العبيدي

جامعة بغداد - كلية العلوم للبنات

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير وتشخيص اربعة معقدات مع الليكанд - 4- (2-Hydroxy ethyl piperazin ethane sulfonic acid) (HEPES) مع بعض الأيونات الفلزية وقد جرى التفاعل على مرحلتين في المرحلة الأولى تم تحضير ملح البوتاسيوم للليكанд وذلك من مفاعةليكанд مع هيدروكسيد البوتاسيوم وبنسب (1:1) (قاعدة : ليكанд) وفي محيط كحولي للحصول على ملح الليكанд . أما في المرحلة الثانية تم مفاعةليكанд مع ايونات املاح العناصر الفلزية الآتية (VO²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) للحصول على المعقدات المطلوب تحضيرها . وقد درست هذه المعقدات بطرق عديدة منها الدراسات الطيفية وتضمنت أطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية- المرئية . والأمتصاص الذري . و التوصيلة المولارية والتحلل الحراري وقابلية الذوبان وقياس الحساسية المغناطيسية.

ومن هذه الدراسات التشخيصية اعلاه وبالمقارنة مع ماورد في الابيات من المعقدات المشابهة تم اقتراح الصيغ التركيبية الآتية للمعقدات المحضرة . ومنها المعقدات الخاميسية التناسق ذات الشكل الهرم المربع القاعدة (Square pyramid) واعطيت لها الصيغة العامة [M(HEPES)₂] . وكذلك المعقدات رباعية التناسق واعطيت لها الصيغة العامة [Co²⁺]₂ . واقتصرت الصيغ التركيبية لها حيث ان الشكل رباعي السطوح (Tetrahedral) لمعقد ايون Co²⁺ والشكل المربع المستوي (Square planer) لمعقدات كل من (Cu²⁺, Ni²⁺) مع الليكанд .

والمعقدات المحضرة هي مواد صلبة بلورية غير ذائبة في الماء ولكنها تذوب في بعض المذيبات العضوية وهي ذات استقرارية حرارية جيدة كما انها غير الكتروليتية ويسلك الليكاند (HEPES) كليكاند ثانوي السن اذ يرتبط باليون المركزي عن طريق الكبريت في مجموعة السلفونيل وذرة النتروجين في مجموعة (C-N) ضمن الحلقة .

Abstract

Synthesis is and characterization of four complexes of the Ligand (4- (2- hydroxy ethyl)- 1-piperazin ethane Sulfonic acid) (HEPES) have been performed with some metal ions .

Metal complexes of these Ligands were obtained after two step reactions.

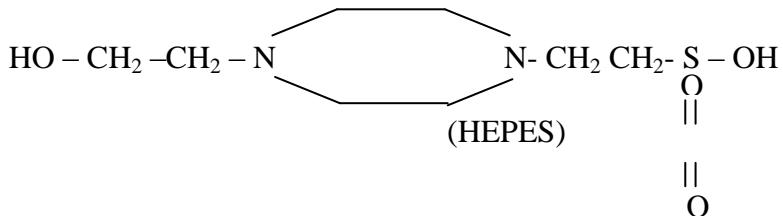
First, conversion of (HEPES) Ligands to their corresponding potassium Counter part (HEPESK) by reaction with potassium hydroxide second , preparation of metal- Ligand complexes were made by reaction of the (HEPESK) with nitrates salt of VO²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ with the following molar ratios, All complexes were characterized by IR. (UV-VIS) spectroscopy, thermal stability ,Atomic absorption, magnetic measurements. and conductivity . From . the obtained information It is possible to suggest the following geometrical shapes for the complexes obtained of the tetrahedral geometry for the complex of Co²⁺ with ligand (HEPES) .

the square planer geometry for the complexes of Ni²⁺ , Cu²⁺ , with ligand (HEPES) and the square pyramid geometry for complex of VO²⁺ with ligand (HEPES) .

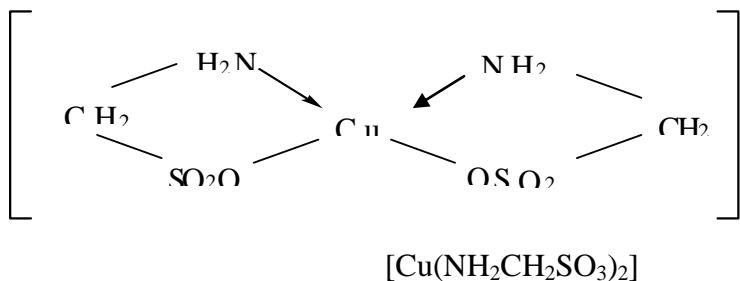
The obtained complexes are crystalline solid compounds, Insoluble in water but soluble in Dimethyl sulfoxide (DMSO) Conductivity measurements reveal the non- electrolytes nature of the complexes . The ligands (HEPES) behaves as abidentate ligands and coordinate to the metal ions through Nitrogen atom of (C-N)group within the ring and the sulphur atom of the sulphydryl

المقدمة

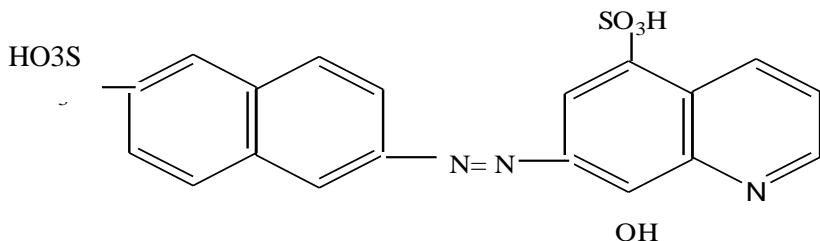
ويسمى بـ 4- hydroxy ethyl-1-piperazine Sulfonic acid (HEPES) ويرمز له بـ (HEPES) ويمثل احد مشتقات حومض السلفونيك وهو عبارة عن مادة صلبة بيضاء درجة تفككه 234°d^0 يذوب في الماء ومعظم المذيبات العضوية ومنها الأيثanol والميثانول وثنائي مثل سلفوكسайд DMSO وغيرها.



ويصبح الليكанд (HEPES) مشحون بشحنة سالبة $[\text{L}^-]$ بعد فقدان البروتون (H^+) من مجموعة السلفونيك ويعتبر ليكанд ثنائي السن (Bidentate) حيث يرتبط بالفلز المركزي عن طريق ذرتى الكبريت والنتروجين.
لقد حضر الباحث⁽¹⁾ Meyer وجماعته معقد النحاس ذو صيغة العامة $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)_2]$ وذلك من تفاعل مول واحد من ملح النحاس الثنائي التكافؤ مع (2) مول من الليكанд (Amino ethane Sulphonate) () وشخص المعقد المحضر بالطرق الطيفية والتحليل الدقيق للعناصر المكونة له واقتراح للمعقد الشكل المربع المستوي كما موضح في الشكل التالي .

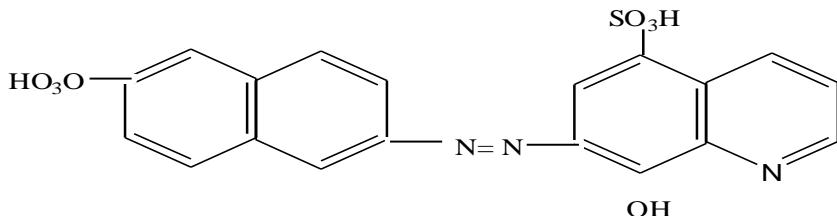


وفي سنة 1982 قام الباحث Milon Melonm⁽²⁾ وجماعته بدراسة الخواص الطيفية الضوئية للمعقد النحاس الثنائي التكافؤ مع الليكанд
(7-(6-sulpho -2- naphylazo) -8- hydroxy-quinoline - 5-sulphonic acid)

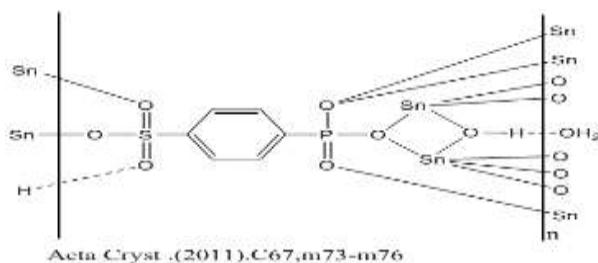


وفي سنة 1996 حضر الباحث Balasubramanine⁽³⁾ معقدات جديدة للليكанд وختصره (QS) 7-nitro-8-hydroxyl-quinoline-5-Sulfonic acid Monohydrate مع الأيونات الثنائية التكافؤ مثل الكوبالت والحديد والنikel معطية الصيغة العامة وهي [MHQS] وقد شخصت هذه المعقدات بالطرق الطيفية .

اما في سنة 1999 فقد قام الباحث⁽⁴⁾ Mariadas Graces وجماعته بتحضير معقد الخارصين مع الليكائد (P-NiAZOXS) حيث يمثل 8-(4-nitro phenylazo) hydroxy quinoline-5-Sulfonic acid في شكل التالي



وفي سنة 2011 حضر الباحث Ghodsi Mohammadi⁽⁵⁾ وجماعته المشتق 1,8-dioxo-decahydroacridine باستدام حامض الكبريتิก مع السيليكا (SiO₂-Pr-SOH) تحت الاضافة الحرة لل Mizib وتم استخدامه كعامل مساعد لتحضير عدد من المشتقات العضوية . وكذلك في سنة 2011 قام الباحث P.Manian⁽⁶⁾ وجماعته بتحضير Poly[μ-hydroxido-μ₇-(4-phosphonatobenzenesulfonato)-ditin(II)] [Sn₂(C₆H₄O₆PS)(OH)_n] وله استخدامات واسعة في الصناعات العامة المختلفة وكما موضح في الشكل التالي :



Chemicals

المواد الكيماوية

1- المذيلات solvent : جهزت من شركات مختلفة وبدرجة جيدة من النقاوة.

company	درجة النقاؤة purity	الصيغة formula	المذيل solvent	ت
Riedel-Dehaenad	%99.9	CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	1
Seeizer-hannover	%99.9	CH ₃ OH	Methanol	2
BDH	%99.9	C ₃ H ₆ O	Acetone	3
BDH	%98	(CH ₃) ₂ so	DMSO	4
BDH	%99.9	C ₃ H ₇ OH	propanol	5

2- الليكائد Ligand تم استخدام الليكائد Hydroxy ethyl)-1- piperazine ethane sulfonic acid (2)-4 ومخصره الكيميائي هو BDH ---- (HEPES) المجهزة من شركة

3- الالماح الفلزية Metal salts استعملت الالماح الفلزية التالية والمجهزة من شركات مختلفة وبدرجات جيدة من النقاوة وهي :

الشركة المجهزة	الأسم	صبغة الملح	ت
Merck	Copper Nitrate-3-hydrate	Cu(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	1
Merck	Nickel Nitrate-6-hydrate	Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	2
Merck	CobaltNitrate-6-hydrate	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	3
BDH	Vanadyl sulphate -1-hydrate	VO(SO ₄).H ₂ O	4

الاجهزه المستخدمة Apparatuses

1- أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

تم تسجيل أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكанд

spectro 4- Hydroxy ethyl)-1- piperazine ethane sulfonic acid 2- و معداته المحضره . باستخدام جهاز pyeumica msp3_300 infrared photometer و ضمن المدى (CsI) سـم⁻¹ .

2- أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية UV -VIS spectra

تم تسجيل الأطيف المرئية – فوق البنفسجية لليكанд و معداته الفلزية باستخدام جهاز Shimadzu UV- 160A -Visible recoding spectro photometer في كلية العلوم – جامعة بغداد باستخدام مذيب ثانوي مثل سلفوكسайд (DMSO) وبتركيز³ 10 مولاري.

3- الأمتصاص النري Atomic Absorption

عينت نسبة الفلز في المعقد باستعمال تقنية الأمتصاص النري اللهي Flame Atomic Absorption جهاز (ShimadzuAA680).

4- التوصيلية المولارية Molar conductivity

تم قياس التوصيلية المولارية لليكандات والمعقدات المحضره باستخدام جهاز Electrolytic conductivity Measuring set Model- Me- t- markr 10⁻³ و بخلية قطب البلاتين (EDC304) و ثابت الخلية (asm⁻¹) وبتركيز³ 10 مولاري في مذيب ثانوي مثل سلفوكسайд (DMSO) و درجة حرارة الغرفة (25^oC) .

5- القياسات المغناطيسية Magnetic Measurments

تم تعين الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضره بدرجة حرارة الغرفة وباستخدام جهاز Balance Magnetic Suseeptibility Model MSB-MkT و احتسب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستعمال ثوابت باسكال الخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضره.

6- درجات الانصهار Melting points

تم قياس درجات الانصهار لكل من الكيandات و معداتها الكهروحراري المحضره باستخدام جهاز Stuart Melting Point Apparatus .

7- قابلية الذوبان Solubility

تم اختيار ذوبانية المعقدات المحضره في درجة حرارة الغرفة (25) م° وباستخدام بعض المذيبات مثل الماء المقطر الايثانول،الميثانول الأسبيتون، DMSO والبروبان الأولى.

2- تحضير المعقدات Preparation of complexes

حضرت من تفاعل ملح الليكанд (HEPESK) مع ملح الأيون الفلزي الثنائي التكافؤ وبنسبة (1: 2) (فلز - ليكанд) حيث يمثل الأيونات الفلزية التالية: (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, VO²⁺) وحسب الطريقة التالية .

1- اذيب (0.14)(غم 2 ملي مول) من KOH في 5 مل من الايثانول . ثم اضيفت (0.25)(غم 2 ملي مول) من الليكанд في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي و عند PH=7

2- اذيت أملاح الفلزات المستخدمة في البحث (1 ملي مول) في 5 مل من الايثانول ثم اضيفت الى محلول الناتج من الخطوة السابقة و حرك المزيج بصورة مستمرة ولحين تكون الراسب الذي تم فصله بالترشيح و غسل عدة مرات بالإيثانول و جف بدرجة (70-50) م°

النتائج والمناقشة

تم في هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات فلزية من مفاعلة الليكанд (HEPES) مع أملاح الأيونات الفلزية التالية (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, VO²⁺) وبنسبة مولية حيث كانت النسب (2:1) (فلز - ليكанд) مع كل من املاح الايونات والمعقدات الناتجه هي مواد صلبة بلوريه تم عزلها بالترشيح وثم غسلها بالإيثانول وتجفيفها . والجدول رقم (1) يبين بعض الخواص الفيزياوية مع النسب المئوية لمعقدات الليكанд (HEPES) ومعقدات المحضره . وقد درست المعقدات وشخصت بالطرق الآتية:-

1- الاستقرارية الحرارية Thermal Stability لقد تم قياس درجات الانصهار والتفكك الحراري لهذه المعقدات حيث وجد أن درجات التفكك لمعقدات الايونات الفلزية مع الليكанд

(HEPES) تتراوح ما بين (160- 242) م° . جدول رقم(1) حيث تشير الى ان المعقدات المحضره ذات استقرارية حرارية جيدة حيث ان معظم المعقدات تتفكك بدرجة أعلى من 100° م° .

جدول رقم (1) يبين بعض الخواص الفيزيائية والنسب المئوية لناتج المعقدات المحضرة مع (HEPES)

النسبة المئوية للناتج Yield %	درجة التفكك Dec. °C	درجة الانصهار M.P.C°	اللون Colour	المركب Compound	ت
	234d°	—	ابيض	HEPES	1
%57.4	242	—	رمادي	VO(HEPES) ₂	2
%61.9	160	—	ازرق مخضر	Co(HEPES) ₂	3
%58.2	200	—	اخضر فاتح	Ni(HEPES) ₂	4
%98	165	—	أزرق فاتح	Cu(HEPES) ₂	5

2- الذوبانية : **Solubility** لقد أختبرت قابلية الذوبان للإيكاند (HEPES) ومعقداته الفازية المحضرة في مذيبات مختلفة والجدول (2) يبين قابلية الذوبان كل من الإيكاند ومعقداته المحضرة في تلك المذيبات.

جدول رقم (2) يبين ذوبانية الإيكاند (HEPES) ومعقداته في مذيبات مختلفة وبدرجة حرارة الغرفة (25)°م.

1-بروبانول	ثنائي مثيل سلفوكسайд DMSO	الأسيتون	الميثانول	الإيثانول	الماء المقطر	المركب Compound	ت
÷	+	-	÷	÷	+	HEPES	1
÷	+	-	-	-	-	VO(HEPES) ₂	2
-	+	-	-	-	-	Co(HEPES) ₂	3
-	+	-	-	-	-	Ni(HEPES) ₂	4
÷	+	-	-	-	-	Cu(HEPES) ₂	5

ذائب جزئي + غير ذائب - ذائب جزئي -

3- النسبة المئوية للفازات في معقداتها - حسبت النسبة المئوية للفازات في المعقدات المحضرة باستخدام تقنية الامتصاص الذري وقد وجد ان النتائج التي حصل عليها في هذه الدراسة متغيرة مع الحسابات النظرية . وقد أدرجت النتائج في جدول رقم (3).

جدول رقم (3) يبين النسب المئوية للعناصر في المعقدات المحضرة مع الإيكاند(HEPES) باستخدام تقنية الامتصاص الذري

النسبة العملية للغاز%	النسبة النظرية للفاز %	الوزن الجزيئي	المركب Compound	ت
9.02	9.40	541.57	VO(HEPES) ₂ [VO(C ₁₆ H ₃₄ N ₄ O ₈ S ₂)] ₂	1
11.12	11.056	533.56	Co(HEPES) ₂ [Co(C ₁₆ H ₃₄ N ₄ O ₈ S ₂)] ₂	2
11.43	11.008	533.33	Ni(HEPES) ₂ [Ni(C ₁₆ H ₃₄ N ₄ O ₈ S ₂)] ₂	3
11.74	11.806	538.16	Cu(HEPES) ₂ [Cu(C ₁₆ H ₃₄ N ₄ O ₈ S ₂)] ₂	4

4- التوصيلية المولارية Molar Conductivity

قيست التوصيلية المولارية للمعقادات المحضرة في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسайд (DMSO) بدرجة حرارة الغرفة وبتركيز (M^{-3}) والجدول رقم(4) يبين القيم التي تم الحصول عليها لمعقادات الليكائد (HEPES) ومن النتائج المبينة في الجدول المذكور اعلاه يتضح ان هذه المعقادات غير الكتروليتية (Non electrolyte) حيث تراوحت قيم التوصيلية المولارية لمعقادات الليكائد (HEPES) لها مابين ($12-19$) آوم $^{-1}$. سم 2 . مول $^{-1}$.

جدول رقم(4) يبين قيم التوصيلية المولارية للليكائد (HEPES) ومعقاداته في مذيب DMSO وبتركيز $^{3} 10^{-3} M$ مولاري ودرجة حرارة الغرفة 25°C

المركب Compound	الدرجة T	التوصيلية المولارية ($\text{Am}(\text{ohm}^{-1} \cdot \text{Cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$) $10^{-3}M$ in DMSO
HEPES	1	6
VO(HEPES) $_2$	2	12
Co(HEPES) $_2$	3	19
Ni(HEPES) $_2$	4	15
Cu(HEPES) $_2$	5	14

5- القياسات المغناطيسية Magnetic measurements

ان القياسات المغناطيسية تهتم بدراسة الخواص المغناطيسية لمعقادات الفلزات الانتقالية وعدد الالكترونات غير المزدوجة وكيفية توزيعها في الاوربتابل. وقد أظهرت بعض المعقادات الفلزية المحضرة مع الليكائد (HEPES) صفات مغناطيسية حيث أظهر معقد الفناديل والكوبالت والنحاس قيمًا تتراوح من (1,75,4.53,1.71) بورغاناتون على التوالي . والجدول رقم (5) يبين الخواص المغناطيسية للمعقادات المحضرة مع الليكائد (HEPES) .

الجدول رقم (5) يبين الخواص المغناطيسية للمعقادات المحضرة مع الليكائد (HEPES) .

المركب Compound	الدرجة T	الحساسية الغرامية المولارية Magnetic susceptibility mol $^{-1}$	الحساسية المولارية Magnetic susceptibility mol $^{-1}$	الجهة المغناطيسية المولارية Magnetic polarization mol $^{-1}$	الجهة المغناطيسية البرمي النظري Theoretical magnetic moment	العدد الالكترونات Electron number
VO(HEPES) $_2$	1	1986	1075.558	1229.025	1.71	1,68-1.78
Co(HEPES) $_2$	2	15,85	8456.93	8610.4	4.53	4.30-5.20
Ni(HEPES) $_2$	3	0	0	0	دايا مغناطيسية	0
Cu(HEPES) $_2$	4	2,11	1135	1288.99	1.75	1.70-2.20

الدراسات الطيفية Spectral Studies

1- أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

لقد درست المعقادات المحضرة بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء وعلى شكل افراص بوديد السبيزيوم (CsI) وضمن المدى (4000-400)سم $^{-1}$ والجدول رقم (6) والاطياف من (1) الى (5) توضح أطياف الأشعة الحمراء للليكائد و معقاداته الفلزية المحضرة.

أولاً - طيف الليكائد (HEPES)

لقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للليكائد (HEPES) حزم الامتصاص المميزة التالية.

- أ- حزمة امتصاص متوسطة الشدة وعريضة عند (3200-3400) سم $^{-1}$ تعود الى تردد (OH) γ .
- ب- حزمة امتصاص حادة وقوية عند (1220) سم $^{-1}$ تعود الى التردد الامتصادي الغير متوقع للأصارة Asymmetric Stretching Vibration في ايون $(\text{OSO}_2^-)^2$.

ج- حزمة امتصاص حادة عند (1120) سم $^{-1}$ تعود الى التردد الامتصادي المتوقع للأصارة Symetric Stretching Vibration $(\text{S=O}) \gamma$ في ايون $(\text{OSO}_2^-)^2$.

د- حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند (600) سم $^{-1}$ تعود الى تردد اصارة (C-S) γ .

هـ- حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند (1040) سم $^{-1}$ تعود الى تردد اصارة (N-C) γ (10^{--7}) .

(2) آطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة. IR Spectra of Complexes.

لقد أظهرت آطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة مع الليكائد (HEPES) حزم الامتصاص المميزة الأساسية التالية:

أ- تغير واضح في شكل وموقع حزمة الامتصاص العائدة للتردد الامتطاطي الغير متراقب للأصرة ($S=O$) γ في مجموعة السلفونيل والتي ظهرت عند تردد أعلى بالمقارنة مع طيف الليكائد الحر. ان التغير في موقع حزمة الامتصاص العائدة الى التردد الامتطاطي الغير متراقب للأصرة ($S=O$) γ من الأدلة على حصول تناسق ما بين الكبريت في هذه المجموعة والأيون الفلزي⁽¹¹⁾.

ب- حصول تغير في حزمة الامتصاص المسببة عن التردد الامتطاطي المتراقب للأصرة ($S=O$) γ في مجموعة السلفونيل والتي ظهرت في طيف الليكائد باستثناء معقد الفناديل والتي ظهرت عند (1100) cm^{-1} مما يدل على اشتراك الكبريت في التناسق مع الأيون المركزي.

ج- أما حزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C-S) γ والتي ظهرت في طيف الليكائد الحر فقد ازاحت نحو تردد أعلى في طيف المعقدات.

د- أما حزمة الامتصاص العائدة للتردد الأصرة (C-N) γ والتي ظهرت في طيف الليكائد الحر فقد لوحظ في اطيف معقد الكوبالت انها ازاحت نحو تردد أعلى حيث ظهرت فحين أزاحت في بقية آطيف المعقدات نحو تردد أوطأ مما يدل على اشتراك ذرة التتروجين في عملية التناسق مع الأيون الفلزي⁽¹¹⁾.

هـ اواصر فلز- تتروجين وفلز - كبريت M-N , M-S ، M-N من الأدلة المهمة على تناسق الليكائد (HEPES) مع الأيون الفلزي ظهور حزم جديدة ولكنها ضعيفة في بعض آطيف المعقدات المحضرة وهي في منطقة التردد الواطئ. حيث لوحظت حزم الامتصاص العائدة للتردد الامتطاطي للأصرة γ ($M-S$) (430-320) cm^{-1} اما حزم التردد الامتطاطي للأصرة ($M-N$) ($M-N$) (590-440) cm^{-1} وقد شخصت هذه الحزم بناءً على ماجاء في المصادر⁽¹²⁻¹⁶⁾.

و- أما الحزمة المميزة لمعقد الفناديل (V=O) γ فقد لوحظت عند (950) cm^{-1} ومن هذه الملاحظات نجد ان الليكائد (HEPES) سلك سلوك ليكائد ثنائي السن (bidentant Ligand) عند تناسقه مع الأيون الفلزي. اذ ارتبط عن طريق ذرة التتروجين في مجموعة (C-N) γ وعن طريق الكبريت في مجموعة السلفونيل. وجدول رقم (7) يبين قيم آطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة مع معقداته المحضرة. والأشكال من (1-5) تبين آطيف الأشعة تحت الحمراء للليكائد (HEPES) ومعقداته للمحضرة.

جدول رقم (7) يبين قيم آطيف الأشعة تحت الحمراء للليكائد (HEPES) مع معقداته المحضرة

ت	المركب	$\gamma(\text{OH})$	$\gamma(\text{C}-\text{N})$	$\gamma(\text{C}-\text{S})$	$\gamma(\text{S}=O)$ الغيرمتراقبة	$\gamma(\text{S}=O)$ متراقبة	$\gamma(\text{M}-\text{S})$	$\gamma(\text{M}-\text{N})$	$\gamma(\text{M}-\text{O})$
L	(HEPES)	3200-3400	1040	600	1220	1120	-	-	-
A1	$\text{VO}(\text{HEPES})_2$	3300-3500	$1010_{(\text{W})}$	$630_{(\text{W})}$	$1430_{(\text{W})}$	$1100_{(\text{S})}$	320	450	950
A2	$\text{Co}(\text{HEPES})_2$	3300-3500	1050	630	$1370_{(\text{VS})}$	$1150_{(\text{M})}$	430	$590_{(\text{W})}$	-
A3	$\text{Ni}(\text{HEPES})_2$	3200-3500	$1010_{(\text{M})}$	$630_{(\text{W})}$	$1350_{(\text{S})}$	$1160_{(\text{M})}$	$380_{(\text{W})}$	440	-
A4	$\text{Cu}(\text{HEPES})_2$	3300-3500	$1030_{(5)}$	$625_{(\text{W})}$	$1370_{(\text{W})}$	$1170_{(\text{S})}$	$430_{(\text{S})}$	$520_{(\text{W})}$	-

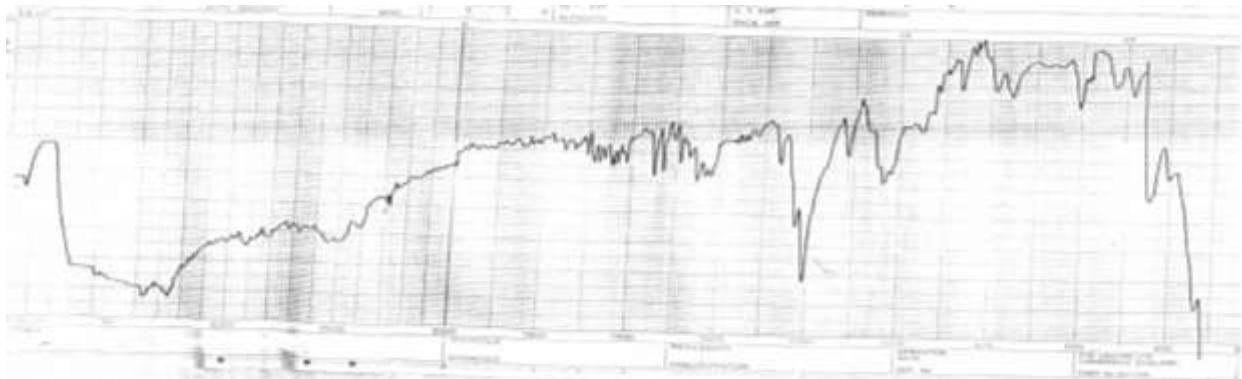
S=Strong

w=weak

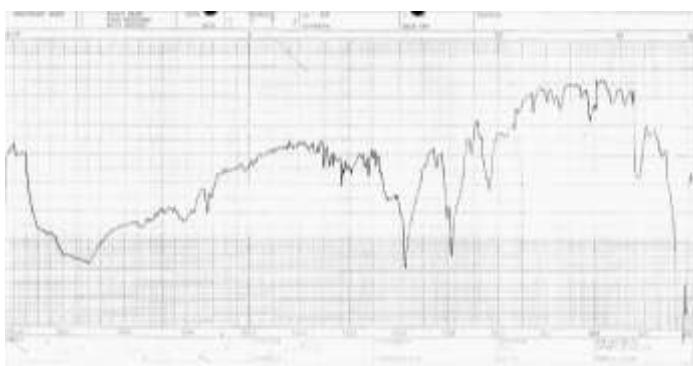
Vs=very strong

Mb

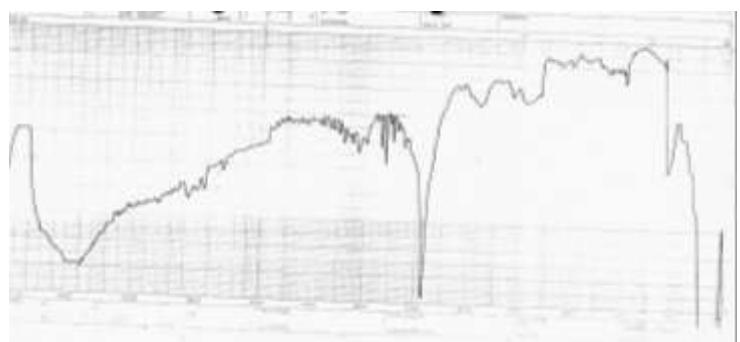
=medium broad



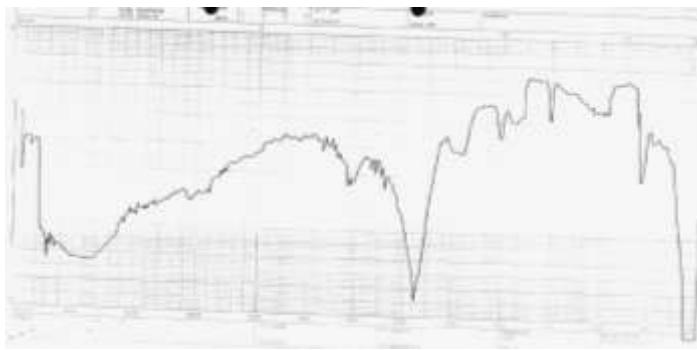
4- (2-hydroxy ethyl)-1- Piperazine ethane sulfonic acid - (HEPES)



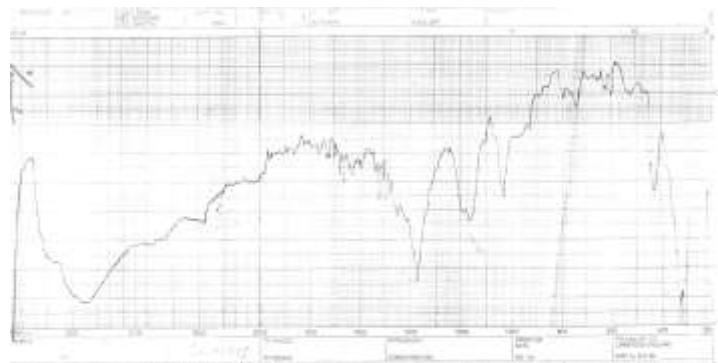
VO (HEPES)



Co(HEPES)



Ni (HEPES)



Cu(HEPES)

دراسة آطیاف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لليكанд ومعقداته

أ- الليكанд HEPES

تم دراسة آطیاف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لليكанд ومعقداته باستخدام دای مثیل سلفوکساید DMSO کمنیب وبترکیز 10^{-3} مولاری وبدرجہ حرارة الغرفة حيث أظهر طیف الليکاند HEPES حزمی امتصاص وتعود هذه الامتصاصات الى الانتقادات الكترونیة من ($\pi^* \rightarrow \pi$) على التوالی. وعند مقارنة طیف الليکاند مع آطیاف المعقدات لوحظ ما ياتی:-

ب- آطیاف المعقدات .

1- اظهر طیف معقد الفنادیل الذي ترتیبه الالکترونی هو d^1 حزمی امتصاص الاولنکما مبين في الجدول (8) وقد دلت الدراسات الطیفیة⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ للعديد من البحوث ومن هذه القيم يمكن ان نقترح ان شکل معقد الفنادیل $[_{\text{2}}\text{VO}(\text{HEPES})]$ هو هرم مربع القاعدة.

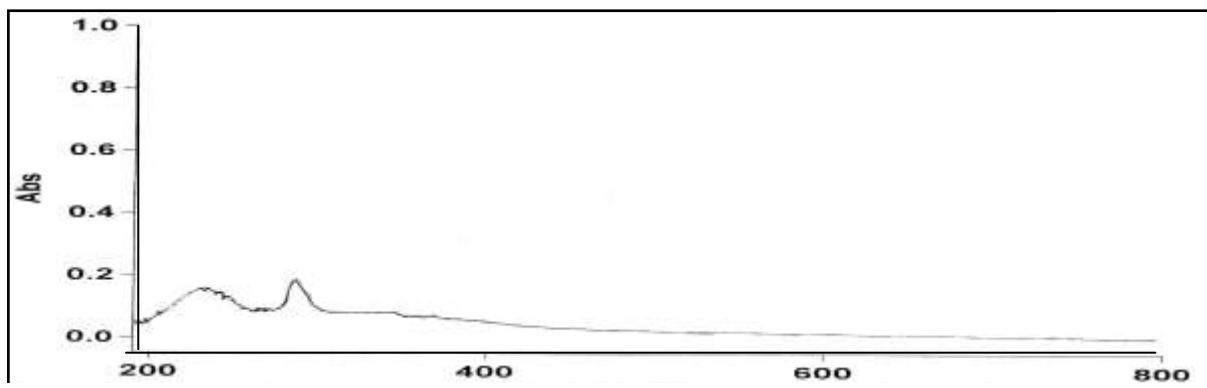
2- طیف معقد الكوبلت $[_{\text{2}}\text{Co}(\text{HEPES})]$ d^7 فعند مقارنته مع طیف الليکاند لوحظ ان هناك تغیر في شکل الحزمة وظهور امتصاصات جديدة حيث ظهرت حزمة امتصاص وبالاستناد الى المصادر يمكن ان نقترح ان شکل المعقد هو رباعی السطوح .

3- أما معقد النيکل II $[_{\text{2}}\text{Ni}(\text{HEPES})]$ d^8 الأخضر الفاتح فقد اظهر طیفه حزمة امتصاص وبالاستناد الى ماورد في الادیبات يمكن ان نقترح ان شکل معقد النيکل هو مربع مستوی.

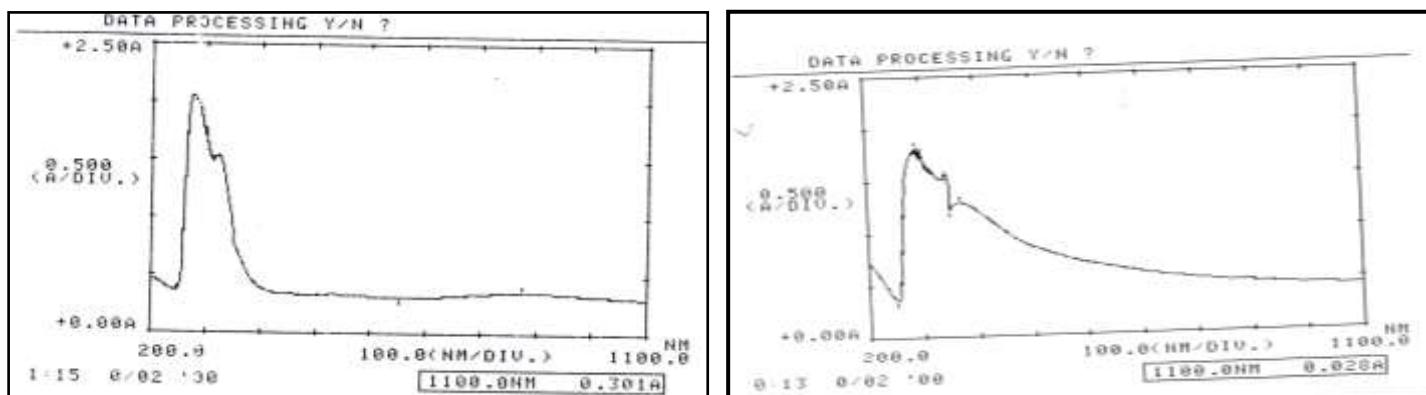
3- معقد النحاس II $[_{\text{2}}\text{Cu}(\text{HEPES})]$ ذو اللون الازرق الفاتح فقد اظهر طیفه حزمة امتصاص تختلف عن حزمة امتصاص الليکاند حيث وبالمقارنة مع طیف المعقد المحض من قبلنا فيمكن ان نقترح ان شکل المعقد النحاس هو مربع مستوی. وجدول رقم(8) يتضمن قیم الامتصاص لأطیاف الأشعة فوق البنفسجیة- المرئیة لليکاند (HEPES) ومعقداته. والأطیاف من (5-1) تبيّن اطیاف الأشعة فوق البنفسجیة والمرئیة لليکاند (HEPES) ومعقداته المحضرة.

جدول رقم(8) يبيّن قیم الطول الموجی λ_{nm} والأمتصاصیة المولاریة (ϵ_{max}) لتر. مول⁻¹ بسم-¹ لليکاند الأول (HEPES) ومعقداته الفلزیة في مذیب DMSO وبترکیز 10^{-3}M وبدرجہ حرارة الغرفة

الملحوظات	الأمتصاصیة المولاریة	العدد الموجی Wave number cm^{-1}	الأمتصاص ABS	الطول الموجی λ_{nm}	المركب Complexes	ت
$n \rightarrow \pi^*$	1320	42918	1.320	233	HEPES	1
$n \rightarrow \pi^*$	1440	34965	1.440	286		
(C.T) انزیاح احمر انتقال (d-d)	2133 360	34364 11415,5	2.133 0.360	291 876	$\text{VO}(\text{HEPES})_2$	2
انتقال ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(p)$ وتمثل v_3 انتقال ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(F)$ وتمثل v_2 انتقال ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ وتمثل v_1	181.9 128.9 40	34364 26954 16528	0.1819 0.1283 0.040	291 371 605	$\text{Co}(\text{HEPES})_2$	3
انتقال الشحنة (C.T) انزیاح احمر انتقال ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$ وتمثل v_2 انتقال ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$ وتمثل v_1	217.3 154.3 80	34364 25575 15948	2.173 0.1543 0.08	291 391 627	$\text{Ni}(\text{HEPES})_2$	4
انتقال (C.T) انزیاح احمر حزمة جديدة بسبب الانتقال ${}^1\text{T}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$	213.3 253	34364 19230	2.133 0.253	291 520	$\text{Cu}(\text{HEPES})_2$	5

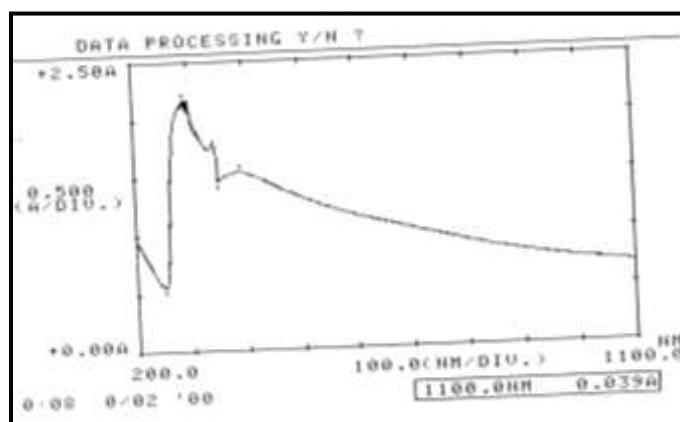


طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكанд (HEPES)

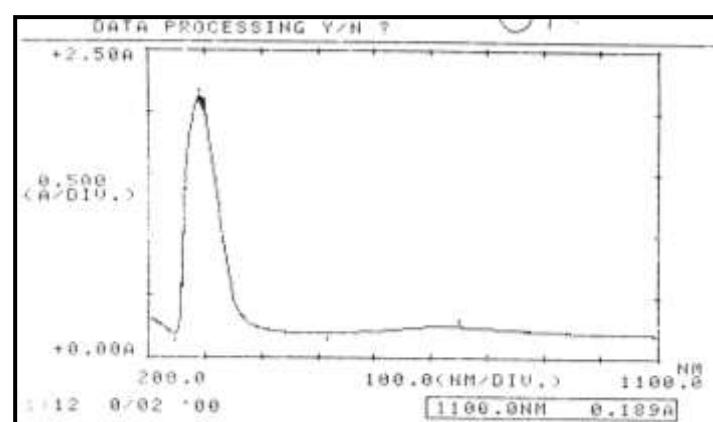


[VO(HEPES)₂]

[Co(HEPES)₂]



[Ni(HEPES)₂]



Cu(HEPES)₂

Conclusions

الاستنتاجات

- يمكن ايجاز المعلومات المستندة من الدراسات التشخيصية للمعقدات المحضرة في هذا البحث بما يلي:
- 1 قراءة اطيف الأشعة تحت الحمراء أظهرت ان الليكائد (HEPES) ثنائي السن. Bidentate Ligand الايون الفلزي عن طريق التتروجين ضمن مجموعة (C-N) في الحفة ومع الكبريت للاصرة(S=O) γ في ايون OSO_2^2 حيث عند
 - 2 مقارنة ترددات الامتصاص المتوقعة وغير المتوقعة للأصرة (S=O) للليكائد الحر مع المعقدات نجد هناك انزياح نحو طول موجي أطول. وهذا دليل على ان الكثافة الالكترونية بين الكبريت والاوكسجين تعانى من قلة بسبب تناسق الايونات الفلزية مع الكبريت وانزياح الشحنة وقلتها عند الأصرة (S-O) γ وهذا دليل اضافي الى ان التناسق لمجموعه السلفونيل يكون مع الفلز عن طريق الكبريت وليس الاوكسجين لاسيمما عدم ظهور امتصاص متميز للاصرة (M-O) في جميع المعقدات التي حضرت ودرست ما عدا معقدات الفناديل والتي يكون فيها الاوكسجين جزء من ايون الفناديوم(V=O) وقد يعزى احد اسباب هذا التحول عند مجاميع السلفونيل سبب احتواء ذرات الكبريت على اوربيتالات (d) قريبة يمكن استعمالها في الناصر مع الايونات الفلزية.
 - 3 أن سير التفاعل مع (HEPES) مع الايونات الفلزية وبالنسبة المولية النسبة المولية (2:1)(فلز-ليكائد) مع الايونات الثنائية الشحنة الموجبة (M^{2+}) $(\text{VO}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+})$.
 - 4 من تحليل اطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV-Visible لليكائد (HEPES) والمعقدات المحضرة تبين ان هناك اختلافات واضحة يمكن ايجاز اهمها مايأتي:
 - أ ظهور حزم الامتصاص التي يرمز بها V_1 في اطيف المعقدات ثمانية السطوح ورباعية السطوح وظهور هذه الحزم كلها أو بعضها من الأدلة المهمة على تكوين المعقدات التي لأيوناتها الترتيب الالكتروني من d^1 إلى d^9 .
 - ب (d-d) فإن اطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية عانت بعض التغيرات مثل: ازاحة حمراء وأزاحة زرقاء وتغير في شدة الحزم ظهر حزم جديدة وهذه التغيرات تدل على حصول التفاعل مابين الليكائدات مع املاح الفلزات.

الأشكال الهندسية المقترحة للمعقدات

- 1 معقد الفناديل VO^{2+} المحضر في هذا البحث يحتوي على ايون الفناديوم رباعي الشحنة الموجبة(V^{4+}) وله النظم الالكتروني(d^1) فهو يمتلك 10Dq تساوي 4.57 وذلك في حالة الهرم مربع القاعدة بالمقارنة مع قيمة 10Dq المساوية الى 2.22 في حالة ثنائي الهرم المثلثي لهذا قد يكون مناسباً اقتراح شكل الهرم المربع القاعدة Square pyramid لمعقد الفناديل لكونه اكثر استقراراً.

2- المعقدات ذات عدد التناسق الرباعي:

هذا شكلان هندسيان متحملان للمعقدات التي لأيوناتها الفلزية العدد التناسق(4) وهي الرباعي السطوح etrahedral والمربع المستوي Square planer. وعادة يفضل الشكل رباعي السطوح عادة مع ليكائدات كبيرة الحجم والأيونات الفلزية التي لها ترتيب الكتروني مشابه للترتيب الإلكتروني للغاز النبيل والذي يسمى بالترتيب الإلكتروني الكاذب للغاز النبيل.⁽¹⁹⁾ Pseudo-nobel

Co^{+2} مثل d^{10} gas configuration

اما الشكل المربع المستوي فيفضل للأيونات الفلزية ذات الترتيب الإلكتروني(d^8) مثل $\text{Ni}^{2+}, \text{pd}^{2+}, \text{pt}^{2+}$ حيث تظهر معقداتها الرباعية التناسق شكل المربع المستوي مع ليكائدات ذات مجال قوي Strong Field Ligand⁽¹⁹⁾ وفى بحثنا هذا تم تحضير معقدات رباعية التناسق لكل من Ni^{2+} وهى ذات ترتيب الكتروني(d^8), Cu^{2+} , d^9 كما ان الليكائد (HEPES) ليكائد ثنائي السن ويعتبر الليكائد مجال قوي لانه يمثل موقع تناسق حول الايون الفلزي وبذلك يصبح اوربيتال(d) فارغاً وشموله بعملية تهجين(dsp^2) الخاصية بشكل المربع المستوى وبذلك ربما يكون اقتراح الشكل المربع المستوى هو المناسب لمعقدات هذه الأيونات والتي تم تحضيرها في هذا البحث.

References

- 1- Meyer and Taube, anorg chem.227(425) Z(1936). .
- 2-Milon Melonm and Vladimir stre lt.J.Iraqichemical.soc.6. . (1982)
- 3-Balasubra mamanione T. and Methioh, p.TActa,cryst,cs₂(1996) .
- 4- Mariada,Graces,Andrad korn,Adriancost4.ferreira, Leon arda Sera Coones.Teixcira and Antonio celso spinola costa, J. Braz. chen soc, 10,(1) p (46-50) , (1999).
- 5- Ghodsi Mohammadi Ziarani,Alireza Badiei,Malibe Hassanzadeh,Somayeh Mousavi,
Original Article doi:1016: j.arabjc.01.037, 2011
- 6-P.Maniam and N.Stock .Acta Cryst .Volume 67,part 3.2011.
- 7- Spectro metric Identification of organic compound. R ebert M.Silver stein etc. 4 th Edition,John wiley and sons, Inc ,1981.
- 8- “An Introduction to parctica, Infrared spectroscopy” A.D.Gross and R.Alon Jones. Butter worth 316Edition. (1969) .
- 9- spectropscoptic Mctheds **Inovg** anic chemistry. Dudlcy ,H.willions, Ion fleming. MeGrow-Hill Book compony (4k) Limited second Editon. (1973).
- 10- K.Nakomato and J.kieft, Inorg. Nucl, chem.,29 . (1967)
- 11- E.A.Cotton and R.Franeis, J.An.chem Soc, 82, 2986 1960,.
- 12- G.New Man ;and D.Bipowell, specrro chim, Acta, 19,213. (1963) ,
- 13-M.E.Baldwin, J. chem Soc ,3123. 1961,
- 14- B.Nyberg and R.Larsson, Actachem scand, 27,63 ,(1973).
- 15- j.p.Hall and w.p.Grifith , , Inorg. chimActa,48.65 1981.
- 16-kalhrym &Brandenburg, Inorganic chem.. 26 (11064-1069), 1987.
- 17- Complexes and first –Row Transition Elements ,d.Mnicholis ,(1984).
- 18- C.K.Jorgeasen, , Acta. chem.. soc.onol,II73 . 1957.
- 19- الكيمياء اللاعضوية والتناسقيةتأليف احسان عبد الغني ومصطفى عز الدين. جامعة الموصل 1988