تحضير وتشخيص بعض معقدات أيونات العناصر الفلزية (Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, VO^{+2}) للحامض الأمين السلفوني (HEPES)

ندى جاسم كاظم
جامعة كربلاء – كلية الصيدلة

أ.د. يحيى العبيدي
جامعة بغداد -كلية العلوم للبنات

د. باسمة محسن سرحان
جامعة بغداد –كلية التربية –ابن الهيثم

الخلاصة

تـم فـي هذا البحـث تحضـير وتشخـيص اربعة معقدات مع الليكاند -(2-Hydroxy ethyl)-4 -1- piperazin ethane sulfonic acid) ومختصرة (HEPES) مع بعض الأيونات الفلزية وقد جرى التفاعل على مرحلتين ففي المرحلة الاولى تم تحضير ملح البوتاسيوم لليكاند وذلك من مفاعلة الليكاند مع هيدروكسيد البوتاسيوم وبنسب(1:1) (قاعدة : ليكاند) وفي محيط كحولي للحصول على ملح الليكاند . أما في المرحلة الثانية تم مفاعلة الليكاند مع ايو نات املاح العناصر الفلز ية الأ تية (Cu^{2+},Ni^{2+}, Co^{2+}, VO^{2+}) 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 و.قياس الحساسية المغناطيسية.

ومن هذه الدراسات التشخيصية اعلاه وبالمقارنة مع ماورد في الادبيات من المعقدات المشابهه تم اقتراح الصيغ التركيبية الاتية للمعقدات المحضرة. ومنها المعقدات الخماسية التناسق ذات الشكل الهرم المربع القاعدة (Square pyramid) واعطيت لها الصيغة العامة $[VO(HEPES)_2]$.وكذالك المعقدات الرباعية التناسق واعطيت لها الصيغة العامة $[M(HEPES)_2]$ واقترحت الصيغ التركيبية لها حيث ان الشكل الرباعي السطوح(Tetrahedral) لمعقد أ يون Co^{2+} والشكل المربع المستوي (Square planer) لمعقدات كل من (Cu^{2+}, Ni^{2+}) مع الليكاند.

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 ثنائي السن اذ يرتبط بالايون 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.

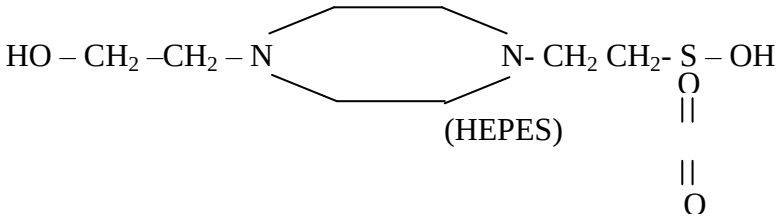
First, conversion of (HEPES) Ligands to their corresponding potassium. Counter part (HEPESK) by reaction with potassium hydroxide second , preparation of metal- Ligand complexes were made by reaction of the (HEPESK) with nitrates salt of VO^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+} with the following molar 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 Co^{2+} with ligand (HEPES) .

the square planer geometry for the complexes of Ni^{2+} , Cu^{2+} , with ligand (HEPES) and the square pyramid geometry for complex of VO^{2+} 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 sulpher atom of the sulfuryl

المقدمة

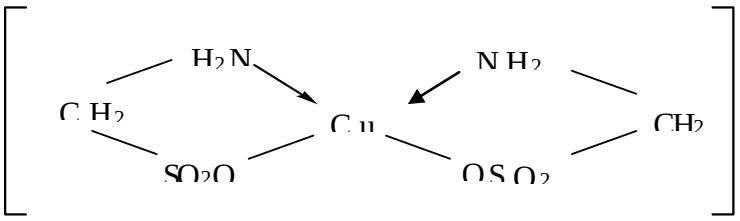
ويسمى بـ 4- (2- hydroxy elhyl) -1- piperazine ethane Sulfonic acid ويرمز له بـ(HEPES) ويمثل احد مشتقات حوامض السلفونيك وهو عبارة عن مادة صلبة بيضاء درجة تفككه 234d^{o} يذوب في الماء ومعظم المذيبات العضوية ومنهاالأيثانول والميثانول وثنائي مثل سلفوكساید DMSO وغيرها.



(HEPES)

ويصبح الليكاند (HEPES) مشحون بشحنة سالبة [L^{-}] بعد فقدان البروتون (H^{+}) من مجموعة السلفونيك ويعتبر ليكاند ثنائي السن (Bidentate) حيث يرتبط بالفلز المركزي عن طريق ذرتي الكبريت والنتروجين.

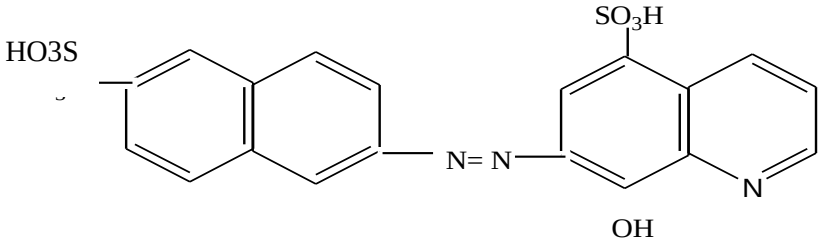
لقد حضر الباحث[1] Meyer وجماعتة معقد النحاس ذو صيغة العامة [$Cu(NH_2CH_2SO_3)_2$] وذلك من تفاعل مول واحد من ملح النحاس الثنائي التكافؤ مع (2) مول من الليكاند (Amino ethane Sulphonate) وشخص المعقد المحضر بالطرق الطيفية والتحليل الدقيق للعناصر المكونة له واقتراح للمعقد الشكل المربع المستوي كما موضح في الشكل التالي .



$[Cu(NH_2CH_2SO_3)_2]$

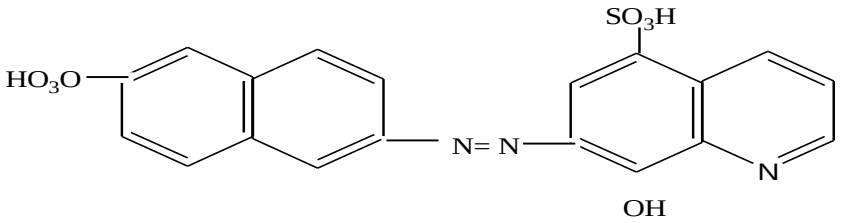
وفي سنة 1982 قام الباحث Milon Melonm [2] وجماعته بدراسة الخواص الطيفية الضوئية للمعقد النحاس الثنائي التكافؤ مع الليكاند

7-(6-sulpho -2- naphlylazo) -8- hydroxy-quinoline - 5-sulphonic acid)



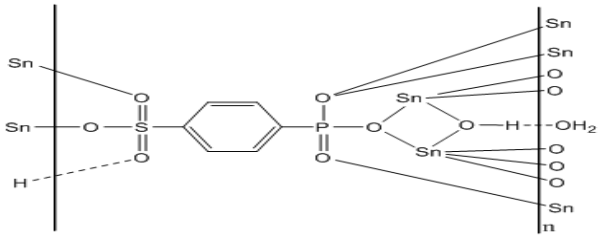
وفي سنة 1996 حضر الباحث Balasubramanine وجماعته[3] معقدات جديده لليكاند ومختصره(QS) -8- 7- nitro hydroxyl-quinoline-5- Sulfonic acid Monohydrate مع الأيونات الثنائية التكافؤ مثل الكوبلت والحديد والنيكل معطية الصيغة العامة وهي [MHQS] وقد شخصت هذه المعقدات بالطرف الطيفية.

اما في سنة 1999 فقد قام الباحث[4] Mariadas Graces وجماعته بتحضير معقد الخارصين مع الليكاند (P-NiAZOXS)حيث يمثل-8- hydroxy quinoline-5-Sulfonic acid 7 (4-nitro phenylazo) الموضح في شكل التالي



وفي سنة 2011 حضر الباحث Ghodsi Mohammadi[5] وجماعته المشتق 1,8-dioxo-decahydroacridine باستخدام حامض الكبريتيك مع السيليكا (SiO_2-Pr-SOH) تحت الاضافة الحرة للمذ يب وتم استخدامه كعامل مساعد لتحضير عدد من المشتقات العضوية .

وكذالك في سنة 2011 قام الباحث P.Manian [6] وجماعته بتحضير $[Sn_2(C_6H_4O_6PS)(OH)]_n$ Poly[μ-hydroxido-μ_7-(4-phosphonatobenzenesulfonato)-ditin(II)] وله استخدامات واسعة في الصناعات العامة المختلفة وكما موضح في الشكل التالي :



المواد الكيماوية Chemicals

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

ت	المذيبsolvemt	الصيغةformula	درجة النقاوةpurity	الشركةcompany
1	Ethanol	CH_3CH_2OH	%99.9	Riedel-Dehaenad
2	Methanol	CH_3OH	%99.9	Seeizer-hannover
3	Acetone	C_3H_6O	%99.9	BDH
4	DMSO	$(CH_3)2so$	%98	BDH
5	propanol	C_3H_7OH	%99.9	BDH

2- اليكاند Ligand

تم استخدام الليكاند 4-(2- Hydroxy elhyl)-1- piperazine ethane sulfonic acid ومختصره الكيميائي هو (HEPES) المجهزة من شركة ---- BDH

3- الاملاح الفلزية Metal salts

استعملت الاملاح الفلزية التالية والمجهزة من شركات مختلفة وبدرجات جيدة من النقاوة وهي :

ت	صبغة الملح	الأسم	الشركة المجهزة
1	$Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$	Copper Nitrate-3-hydrate	Merck
2	$Ni(NO_3)_2 .6H_2O$	Nickel Nitrate-6-hydrate	Merck
3	$Co(NO_3)2\ 6H_2O$	CobaltNitrate-6-hydrate	Merck
4	$VO(SO_4).H_2O$	Vanadyl sulphate -1-hydrate	BDH

الاجهزة المستخدمة Apparatuses

1- أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند 4-(2- Hydroxy elhyl)-1- piperazine ethane sulfonic acid ومعقداته المحضرة . باستخدام جهاز spectro pyeumica msp3_300 infrared photometer وباستخدام اقراص (CsI) وضمن المدى (4000-200) سم$^{-1}$.

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

تم تسجيل الأطياف المرئية – فوق البنفسجية لليكاند ومعقداته الفلزية باستخدام جهاز Shimadzu UV- 160A –Visible recoding spectro photometer في كلية العلوم – جامعة بغداد باستخدام مذيب ثنائي مثيل سلفوكساید (DMSO) وبتركيز 10^{-3} مولاري.

3- الأمتصاص الذري Atomic Absorption

عينت نسبة الفلز في المعقد باستعمال تقنية الأمتصاص الذري اللهبي Flame Atomic Absorption باستخدام جهاز (ShimadzuAA680).

4-التوصيلية المولارية Molar conductivity

تم قياس التوصيلية المولارية لليكاندات والمعقدات المحضرة باستخدام جهاز Electrolytic conductivity Measuring set Model- Me- t- markr وبخلية قطب البلاتين (EDC304) وثابت الخلية (اسم$^{-1}$) وبتركيز 10^{-3} مولاري في مذيب ثنائي مثيل سلفوكساید (DMSO) وبدرجة حرارة الغرفة (25°c) .

5- القياسات المغناطيسية Magnetic Measurments

تم تعيين الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة بدرجة حرارة الغرفة وباستخدام جهاز من نوع Balance Magnetic Suseeptibility Model MSB-MkT واحتسب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستعمال ثوابت باسكال الخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة.

6- درجات الأنصهار Melting points

تم قياس درجات الأنصهار لكل من اللكياندات ومعقداتها الكهروحراري المحضرة باستخدام جهاز Stuart Melting Point Apparatus.

7 – قابلية الذوبان Solubility

تم اختيار ذوبانية المعقدات المحضرة في درجة حرارة الغرفة (25)م$^{\circ}$ وباستخدام بعض المذيبات مثل الماء المقطر الايثانول,الميثانول الأسيتون, DMSO والبروبان الأولي.

2 - تحضير المعقدات Preparation of complexes

حضرت من تفاعل ملح الليكاند (HEPESK) مع ملح الأيون الفلزي الثنائي التكافؤ وبنسبة (1: 2) (فلز –ليكاند)حيث يمثل الأيونات الفلزية التالية: (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, VO^{2+}) وحسب الطريقة التالية .

1- اذيب (0.14)غم (2 ملي مول) من KOH في5 مل من الأيثانول . ثم اضيفت (0.25)غم (2 ملي مول) من الليكاند في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي وعند PH=7 .

2- اذيبت أملاح الفلزات المستخدمة في البحث (1 ملي مول) في 5 مل من الأيثانول ثماضيفت الى المحلول الناتج من الخطوة السابقة و حرك المزيج بصورة مستمرة ولحين تكون الراسب الذي تم فصله بالترشيح وغسل عدة مرات بالايثانول و جفف بدرجة (50-70)م$^{\circ}$

النتائج والمناقشة

تم في هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات فلزية من مفاعلة الليكاند (HEPES) مع أملاح الأيونات الفلزية التالية (Cu^{2+}, Ni^{2+} , Co^{2+} , VO^{2+}) وبنسب مولية حيث كانت النسب (2;1) (فلز- ليكاند) مع كل من املاح الايونات والمعقدات الناتجة هي مواد صلبة بلورية تم عزلها بالترشيح وثم غسلها بالأيثانول وتجفيفها. والجدول رقم (1) يبين بعض الخواص الفيزياوية مع النسب المئوية لمعقدات الليكاند (HEPES) ومعقدات المحضرة. وقد درست المعقدات وشخصت بالطرق الأتية:-

1- الأستقرارية الحرارية Thermal Stability لقد تم قياس درجات الأنصهار والتفكك الحراري لهذه المعقدات حيث وجد أن درجات التفكك لمعقدات الايونات الفلزية مع الليكاند (HEPES) تتراوح مابين (160-242)م^{o} . جدول رقم(1) حيث تشير الى ان المعقدات المحضرة ذات استقرارية حرارية جيدة حيث ان معظم المعقدات تتفكك بدرجة أعلى من 100^{o} م .

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

ت	المركب Compound	اللون Colour	درجةالانصهار M.P.C^o	درجة التفكك Dec. ^oC	النسبة المئوية للناتج Yield %
1	HEPES	ابيض	_	234d^o	
2	$VO(HEPES)_2$	رمادي	_	242	%57.4
3	$Co(HEPES)_2$	ازرق مخضر	_	160	%61.9
4	$Ni(HEPES)_2$	اخضر فاتح	_	200	%58.2
5	$Cu(HEPES)_2$	أزرق فاتح	_	165	%98

2- الذوبانية Solubility : لقد أختبرت قابلية الذوبان لليكاند (HEPES) ومعقداته الفلزية المحضرة في مذيبات مختلفة والجدول(2) يبين قابلية الذوبان كل من الليكاند ومعقداته المحضرة في تلك المذيبات.

جدول رقم(2) يبين ذوبانية الليكاند (HEPES) ومعقداته في مذيبات مختلفة وبدرجة حرارة الغرفة (25)م^o.

ت	المركب Compound	الماء المقطر	الايثانول	الميثانول	الأسيتون	ثنائي مثيل سلفوكساييد DMSO	1-بروبانول
1	HEPES	+	÷	÷	-	+	÷
2	$VO(HEPES)_2$	-	-	-	-	+	÷
3	$Co(HEPES)_2$	-	-	-	-	+	-
4	$Ni(HEPES)_2$	-	-	-	-	+	-
5	$Cu(HEPES)_2$	-	-	-	-	+	÷

ذائب + غير ذائب - ذائب جزئي ÷

3- **النسبة المئوية للفلزات في معقداتها** ـ حسبت النسب المئوية للفلزات في المعقدات المحضرة باستخدام تقنية الأمتصاص الذري وقد وجد ان التنائج التي حصل عليها في هذه الدراسة متفقة مع الحسابات النظرية . وقد أدرجت النتائج في جدول رقم(3).

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

ت	المركب Compound	الوزن الجزئي	النسبة النظرية للفلز %	النسبة العملية للفلز%
1	$VO(HEPES)_2$ $[VO(C_{16}H_{34}N_4O_8S_2)]_}$	541.57	9.40	9.02
2	$Co(HEPES)_2$ $[Co(C_{16}H_{34}N_4O_8S_2)]$	533.56	11.056	11.12
3	$Ni(HEPES)_2$ $[Ni(C_{16}H_{34}N_4O_8S_2)]$	533.33	11.008	11.43
4	$Cu(HEPES)_2$ $[Cu(C_{16}H_{34}N_4O_8S_2)]$	538.16	11.806	11.74

4- التوصيلية المولارية Molar Conductivity

قيست التوصيلة المولارية للمعقدات المحضرة في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) بدرجة حرارة الغرفة وبتركيز (10^{-3}M) والجدول رقم(4) يبين القيم التي تم الحصول عليها لمعقدات الليكاند (HEPES) ومن النتائج المبينة في الجدول المذكور اعلاه يتضح ان هذه المعقدات غير الكتروليتية (Non electrolyte) حيث تراوحت قيم التوصيلية المولارية لمعقدات الليكاند (HEPES) لها مابين (12-19) آوم$^{-1}$. سم^{2}. مول$^{-1}$

جدول رقم(4) يبين قيم التوصيلية المولارية لليكاند (HEPES) ومعقداته في مذيب DMSO وبتركيز 10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة الغرفة 25°م

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

5- القياسات المغناطيسية Magnetic measurements

ان القياسات المغناطيسية تهتم بدراسة الخواص المغناطيسية لمعقدات الفلزات الانتقالية وعدد الالكترونات غير المزدوجة وكيفية توزيعها في الاوربتال. وقد أظهرت بعض المعقدات الفلزية المحضرة مع الليكاند (HEPES) صفات مغناطيسية حيث أظهر معقد الفناديل والكوبلت والنحاس قيماً تتراوح من (1,75,4.53,1.71) بورمغناتون على التوالي . والجدول رقم (5) يبين الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة مع الليكاند (HEPES) .

الجدول رقم (5) يبين الخواص المغناطيسية للمعقدات المحضرة مع الليكاند (HEPES) .

ت	المركب	الحساسيةالغرامية	الحساسيةالمولارية	الحساسيةالذرية	العزم المغناطيسي المؤثر	العزم المغناطيسي البرمي النظري	عدد الالكترونات
1	$VO(HEPES)_2$	1986	1075.558	1229.025	1.71	1,68-1.78	1
2	$Co(HEPES)_2$	15,85	8456.93	8610.4	4.53	4.30-5.20	3
3	$Ni(HEPES)_2$	0	0	0	دايا مغناطيسية	دايا مغناطيسية	0
4	$Cu(HEPES)_2$	2,11	1135	1288.99	1.75	1.70-2.20	1

الدراسات الطيفية Spectral Studies

1- أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

لقد درست المعقدات المحضرة بواسطة آطياف الأشعة تحت الحمراء وعلى شكل اقراص يوديد السيزيوم (CsI) وضمن المدى (4000-200)سم $^{-1}$ والجدول رقم(6) والاطياف من(1) الى(5) توضح أطياف الأشعة الحمراء لليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة.

أولاً - طيف الليكاند (HEPES)

لقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (HEPES) حزم الآمتصاص المميزة التالية.

أ- حزمة امتصاص متوسطة الشدة وعريضة عند (3400-3200) سم$^{-1}$ تعود الى تردد (OH) γ.

ب- حزمة امتصاص حادة وقوية عند (1220) سم$^{-1}$ تعود الى التردد الامتطاطي الغير متناظر للآصرة Asymetric Stretching Vibration γ(S=O) في آيون -$(OSO_2)^{2}$.

جـ- حزمة امتصاص حادة عند (1120) سم$^{-1}$ تعود الى التردد الامتطاطي المتناظر Symetric Stretching Vibration للآصرة (S=O) γ في ايون -^{2} (OSO_2).

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

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

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

لقد أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة مع الليكاند (HEPES) حزم الامتصاص المميزة الاساسية التالية:-

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

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

جـ- آما حزمة الأمتصاص العائدة للآصرة (C-S) γ والتي ظهرت في طيف الليكاند الحر فقد ازيحت نحو تردد أعلى في طيف المعقدات .

د- أما حزمة الامتصاص العائدة للتردد الآصرة(C-N) γ والتي ظهرت في طيف الليكاند الحر فقد لوحظ في اطياف معقد الكوبلت . انها ازيحت نحو تردد أعلى حيث ظهرت فحين أزيحت في بقية آطياف المعقدات نحوتردد أوطأ مما يدل على اشتراك ذرة النتروجين في عملية التناسق مع الآيون الفلزي. [11]

هـ- اواصر فلز- نتروجين وفلز – كبريت M-N , M-S

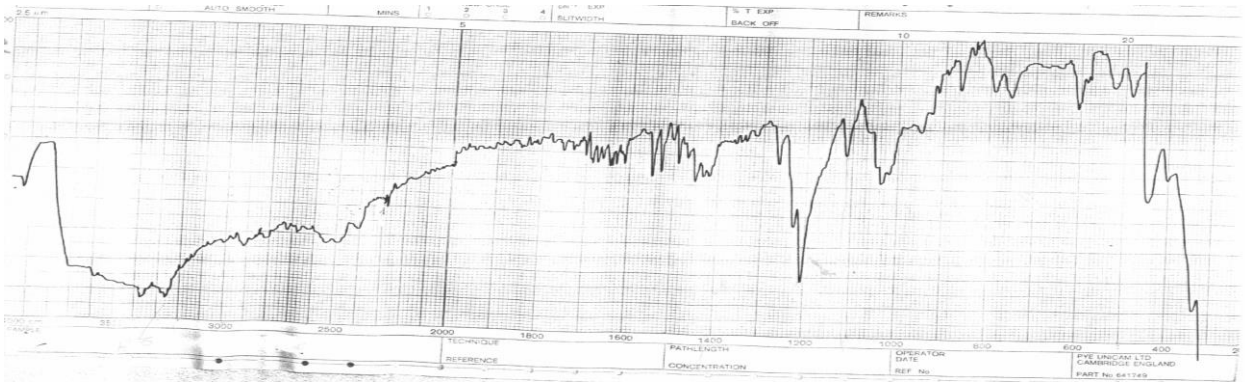
من الأدلة المهمة على تناسق الليكاند (HEPES) مع الأيون الفلزي ظهور حزم جديدة ولكنها ضعيفة في بعض آطياف المعقدات المحضرة وهي في منطقة التردد الواطئ. حيث لوحظت حزم الأمتصاص العائدة للتردد الامتطاطي للآصرة γ (M-S)(320-430) سم$^{-1}$ اما حزم التردد الامتطاطي للاصرة γ(M-N) (440-590) سم$^{-1}$ وقد شخصت هذه الحزم بناءاً على ماجاء في المصادر [12-16].

و- أما الحزمة المميزة لمعقد الفناديل (V=O) γ فقد لوحظت عند(950)سم$^{-1}$. ومن هذه الملاحظات نجد ان الليكاند (HEPES) سلك سلوك ليكاند ثنائي السن (bidentant Ligand) عند تناسقه مع الأيون الفلزي. اذ ارتبط عن طريق ذرة النتروجين في مجموعة (C-N) γ وعن طريق الكبريت في مجموعة السلفونيل. وجدول رقم (7) يبين قيم آطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند(HEPES) مع معقداته المحضرة. والاشكال من(1-5) تبين اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (HEPES) ومعقداته المحضرة.

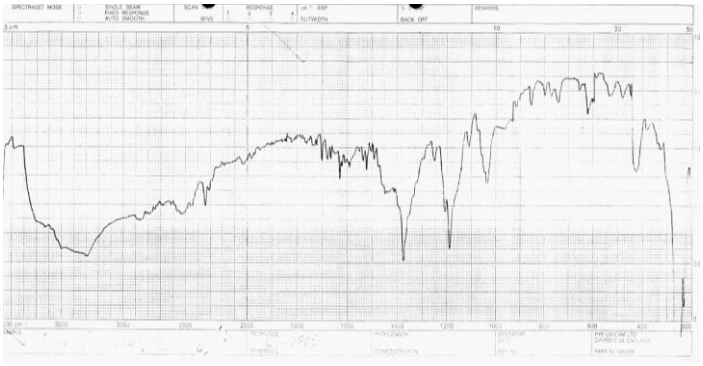
جدول رقم (7) يبين قيم آطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند(HEPES) مع معقداته المحضرة

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

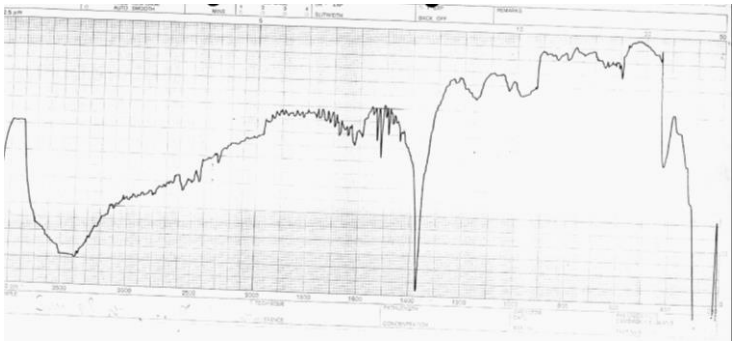
S=Strong w=weak Vs=very strong Mb =medium broad



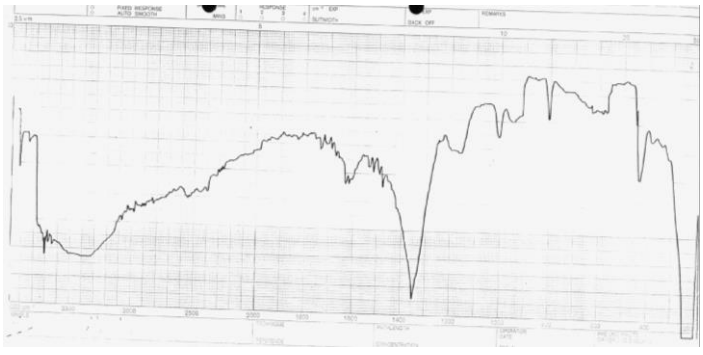
4- (2-hyroxy ethyl)-1- Piperazine ethane sulfonic acid - (HEPES)



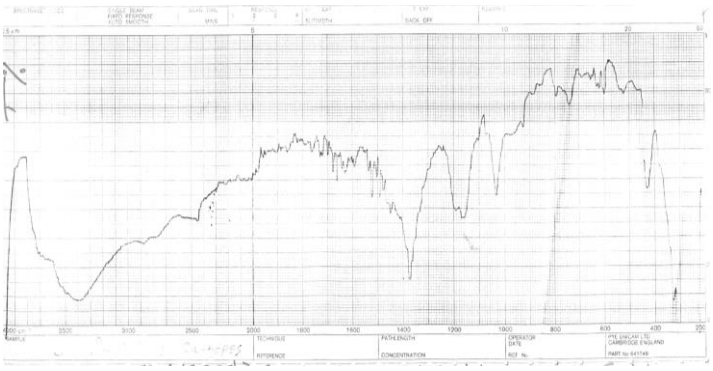
VO (HEPES)



Co(HEPES)



Ni (HEPES)



Cu(HEPES)

دراسة آطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لليكاند ومعقداته

أ- الليكاند HEPES

تم دراسة اطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لليكاند ومعقداته باستخدام داي مثيل سلفوكسايد DMSO كمذيب وبتركيز 10^{-3} مولاري وبدرجة حرارة الغرفة حيث أظهر طيف الليكاند HEPES حزمتي امتصاص وتعود هذه الامتصاصات الى الانتقالات الكترونية من($n\rightarrow\pi^*$) و ($\pi\rightarrow\pi^*$)على التوالي. وعند مقارنة طيف الليكاند مع أطياف المعقدات لوحظ مايأتي:-

ب- أطياف المعقدات .

1- اظهر طيف معقد الفناديل الذي ترتيبه الالكتروني هو d^1 حزمتي امتصاص الأولكما مبين في الجدول (8)وقد دلت الدراسات الطيفية[17] [18] للعديد من البحوث ومن هذه القيم يمكن ان نقترح ان شكل معقد الفناديل $[VO(HEPES)_2]$ هو هرم مربع القاعدة.

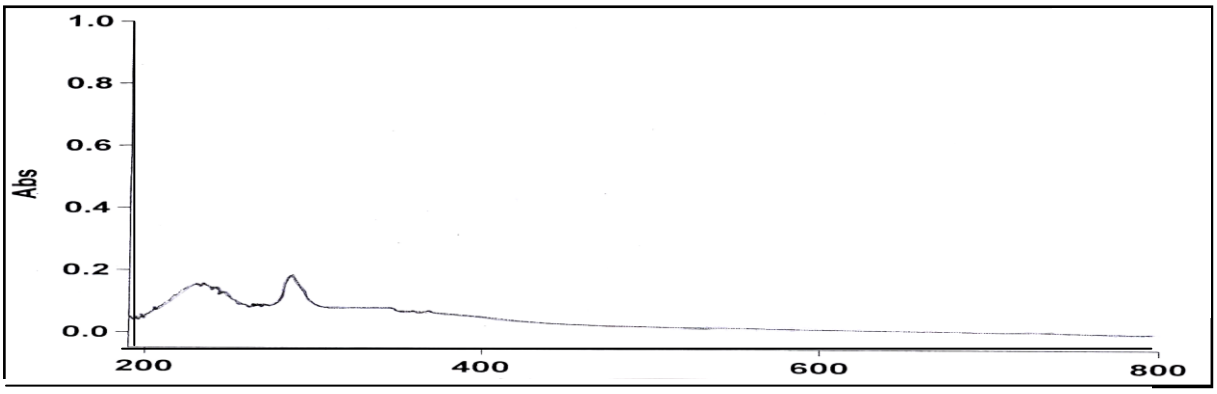
2- طيف معقد الكوبلت $[Co(HEPES)_2]$ d^7 فعند مقارنته مع طيف الليكاند لوحظ ان هناك تغير في شكل الحزمة وظهور امتصاصات جديدة حيث ظهرت حزمة امتصاص وبالاستناد الى المصادر يمكن ان نقترح ان شكل المعقد هو رباعي السطوح .

3- أما معقد النيكل II $[Ni(HEPES)_2]$ d^8 الأخضر الفاتح فقد آظهر طيفه حزمة امتصاص وبالاستناد الى ماورد في الادبيات يمكن ان نقترح ان شكل معقد النيكل هو مربع مستوي.

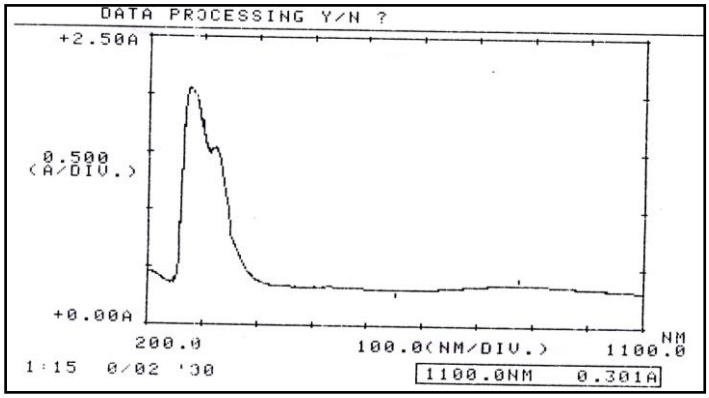
3- معقد النحاس II $[Cu(HEPES)_2]$ d^9 ذو اللون الازرق الفاتح فقد أظهر طيفه حزمة امتصاص تختلف عن حزمة امتصاص الليكاند حيث وبالمقارنة مع طيف المعقد المحضر من قبلنا فيمكن ان نقترح ان شكل المعقد النحاس هو مربع مستوى .وجدول رقم(8) يتضمن قيم الأمتصاص لأطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند (HEPES) ومعقداته. والأطياف من (1-5) تبين اطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (HEPES) ومعقداته المحضرة.

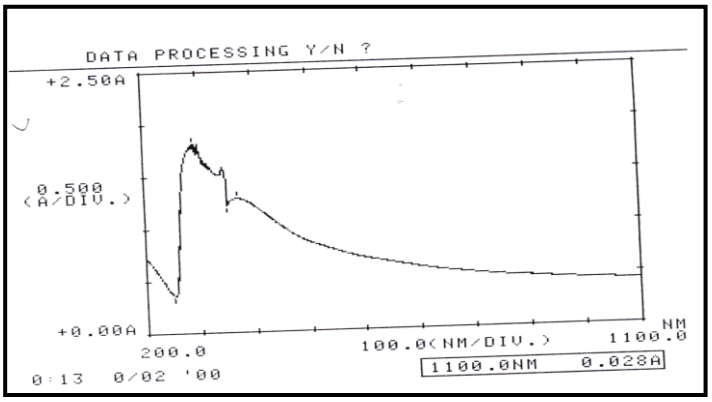
جدول رقم(8) يبين قيم الطول الموجي λ_{nm} والأمتصاصية المولارية (ε_{max}) لتر. مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ لليكاند الأول (HEPES) ومعقداته الفلزية في مذيب DMSO وبتركيز 10^{-3}M وبدرجة حرارة الغرفة

ت	المركب Complexes	الطول الموجي λ_{nm}	الأمتصاص ABS	العدد الموجي Wave number cm^{-1}	الامتصاصية المولارية	الملاحظات
1	HEPES	233 286	1.320 1.440	42918 34965	1320 1440	$n\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$
2	$VO(HEPES)_2$	291 876	2.133 0.360	34364 11415,5	2133 360	انزياح احمر انتقال (C.T) انتقال(d-d)
3	$Co(HEPES)_2$	291 371 605	0.1819 0.1283 0.040	34364 26954 16528	181.9 128.9 40	انتقال $^4A_2\rightarrow{}^4T_1(p)$ وتمثل v_3 انتقال $^4A_2\rightarrow{}^4T_1(F)$ وتمثل v_2 انتقال $^4A_2\rightarrow{}^4T_2$ وتمثل v_1
4	$Ni(HEPES)_2$	291 391 627	2.173 0.1543 0.08	34364 25575 15948	217.3 154.3 80	انتقال الشحنة(C.T) انزياح احمر انتقال $^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g}$ وتمثل v_2 انتقال $^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1g}$ وتمثل v_1
5	$Cu(HEPES)_2$	291 520	2.133 0.253	34364 19230	213.3 253	انتقال(C.T) انزياح احمر حزمة جديدة بسبب الأنتقال $^1T_{2g}\rightarrow{}^1E_g$

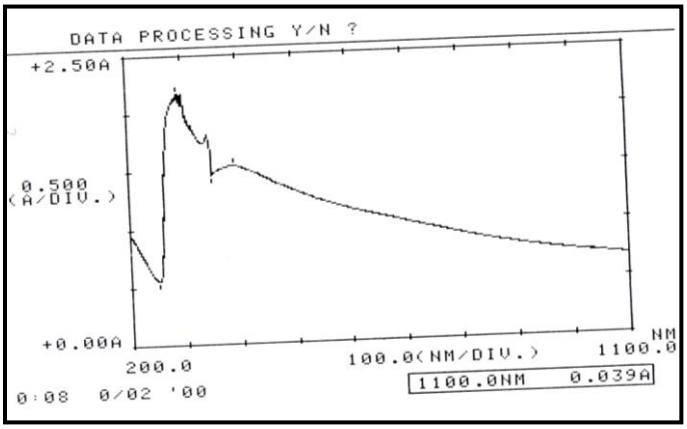


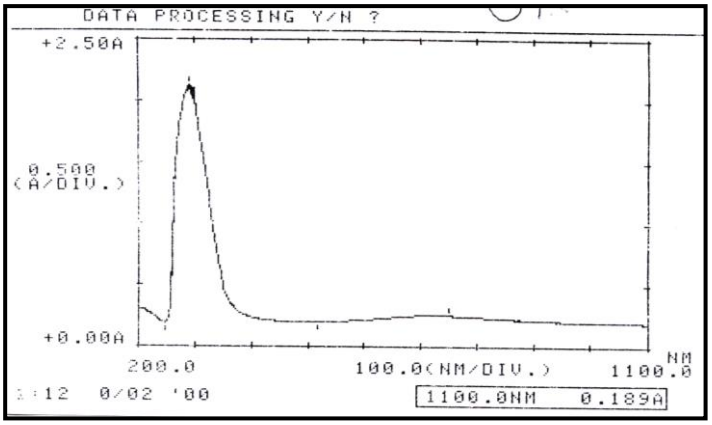
طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند(HEPES)





$[VO(HEPES)_2]$ $[Co(HEPES)_2]$





$[Ni(HEPES)_2$ $Cu(HEPES)_2$

الاستنتاجات Conclusions

يمكن ايجاز المعلومات المستنتجة من الدراسات التشخيصية للمعقدات المحضرة في هذا البحث بما يلي:

1- قراءة اطياف الأشعة تحت الحمراء أظهرت ان الليكاند (HEPES) ثنائي السن. Bidentate Ligand يرتبط مع الايون الفلزي عن طريق النتروجين ضمن مجموعة (C-N) في الحلقة ومع الكبريت للاصرة(S=O) γ في ايون - $(OSO_2)^2$ حيث عند

2- مقارنة ترددات الامتصاص المتناظرة وغير المتناظرة لأصرة (S=O) لليكاند الحر مع المعقدات نجد هناك انزياح نحو طول موجي أطول. وهذا دليل على ان الكثافة الالكترونية بين الكبريت والاوكسجين تعاني من قلة بسبب تناسق الأيونات الفلزية مع الكبريت وانزياح الشحنة وقلتها عند الأصرة (S-O) γ وهذا دليل اضافي الى ان التناسق لمجموعة السلفونيل يكون مع الفلز عن طريق الكبريت وليس الاوكسجين لاسيما عدم ظهور امتصاص متميز لاصرة (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 أسباب هذا التحول عند مجاميع السلفونيل سبب احتواء ذرات الكبريت على اوربتالات (d) قريبة يمكن استعمالها في التآصر مع الأيونات الفلزية.

3- أن سير التفاعل مع (HEPES) مع الأيونات الفلزية وبالنسب المولية النسبة المولية(2:1)(فلز-ليكاند) مع الايونات الثنائية الشحنة الموجبة(M^{2+})(Cu^{2+},Ni^{2+},Co^{2+},VO^{2+}) .

4- من تحليل آطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV-Visible لليكاند (HEPES) والمعقدات المحضرة تبين ان هنالك اختلافات واضحة يمكن ايجاز اهمها مايأتي:

أ- ظهور حزم الأمتصاص التي يرمز بها V_1 V_2 V_3, في اطياف المعقدات ثمانية السطوح ورباعية السطوح وظهور هذه الحزم كلها أو بعضها من الأدلة المهمة على تكوين المعقدات التي لأيوناتها الترتيب الألكتروني من d^1 الى d^9.

ب- (d-d) فأن اطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية عانت بعض التغيرات مثل: ازاحة حمراءوأزاحة زرقاءوتغير في شدة الحزمو ظهور حزم جديدة وهذه التغيرات تدل على حصول التفاعل مابين الليكاندات مع املاح الفلزات.

الأشكال الهندسية المقترحة للمعقدات

1- معقد الفناديل VO^{2+} المحضر في هذا البحث يحتوي على أيون الفناديوم رباعي الشحنة الموجبة(V^{4+}) وله النظام 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 القاعدةSquare pyramid لمعقد الفناديل لكونه اكثر استقراراً .

2- المعقدات ذات عدد التناسق الرباعي:

هنالك شكلان هندسيان محتملان للمعقدات التي لأيوناتها الفلزية العدد التناسق(4) وهي الرباعي السطوح etrahedral والمربع المستوي Square planer.وعادة يفضل الشكل رباعي السطوح عادة مع ليكاندات كبيرة الحجم والأيونات الفلزية التي لها ترتيب الكتروني مشابه للترتيب الالكتروني للغاز النبيل والذي يسمى بالترتيب الالكتروني الكاذب للغاز النبيل.[19] Pseudo –nobel gas configuration d^{10} مثل Co^{+2} (d^7) .

اما الشكل المربع المستوي فيفضل للأيونات الفلزية ذات الترتيب الالكتروني(d^8) مثل Ni^{2+} pd^{2+},pt^{2+} حيث تظهر معقداتها الرباعية التناسق شكل المربع المستوي مع ليكاندات ذات مجال قوي Strong Field Ligand[19] وفي بحثنا هذا تم تحضير معقدات رباعية التناسق لكل من Ni^{2+} وهي ذات ترتيب الكتروني(d^8),Cu^{2+} (d^9) كما ان الليكاند (HEPES) ليكاند ثنائي السن ويعتبر الليكاند مجال قوي لانه ا يمثل موقع تناسق حول الأيون الفلزي وبذلك يصبح اوربتال(d) فارغاً وشموله بعملية تهجين(dsp^2) الخاصية بشكل المربع المستوى وبذلك ربما يكون اقتراح الشكل المربع المستوي 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,cs_2(*1996)* .
4- Mariada,Graces,Andrad korn,Adriancost4.ferreia, 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,Johm ,wiley and sons, Inc ,*1981*.
8- "An Introduction to parctica, Infrared spectroscopy" A.D.Gross and R.Alon Jones. Butter worth *316*Edition. (*1969)* .
9- spectropscopic Mctheds Inovg anic chemistry. Dudlcy ,H.willions, Ion fleming. MeGrow-Hill Book compony (*4*k) 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.Griftith , , 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,*ll73* . *1957*.
19- الكيمياء اللاعضوية والتناسقيةتأليف احسان عبد الغني ومصطفى عزالدين .جامعة الموصل *1988*