



دولة ليبيا
وزارة التعليم
جامعة سبها
كلية العلوم
قسم الكيمياء

بحث مقدم لاستكمال متطلبات الحصول على درجة البكالوريوس

بـعـنـوان:

تحضير وتشخيص لمعقدات بعض العناصر الانتقالية
(Co^{+2} , Cu^{+2}) مع الحمض الأميني الفالين

إعداد الطالبتين :-

هناء النعاس نصر

حبصة ابراهيم ادم

تحت إشراف

د. عائشة العباسي

العام الجامعي 2017-2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الإهداء

إلى ... أهل بيت النبوة ومعدن الرسالة...
إلى ... من أذهب الله عنهم الرجس وطهرهم تطهيرا...
إلى ... من رباني صغيرا...
إلى ... من سألني مدينا لهما ما حُيت... أمي وأبي
إلى...القلوب الدافئة التي لم تنل تساندي... إخوتي

....

كلمة شكر وتقدير

الحمد لله حمدا كثيرا والشكر لله أولا وأخيراً

قال تعالى ﴿ولاتسوا الفضل بينكم﴾

لابد لنا ونحن نخطوا خطواتنا الاخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود إلى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة معا

أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذنين بذلك جهوداً كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد

إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة إلى من علمونا حروفاً من ذهب وكلمات من نور إلى جميع أساتذتنا الأفاضل

.....

ونخص بالشكر والتقدير :

الدكتورة / عائشة العباسي

وكذلك نشكر كل من ساعد على إتمام هذا البحث وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة وزودنا بالمعلومات اللازمة

لإتمام هذا البحث .

الباحثان

جدول المحتويات

الصفحة	المحتويات	ت
V	جدول المحتويات	4
VI	قائمة الأشكال	5
VII	قائمة الجداول	6
VIII	الملخص	7
الفصل الاول : المقدمة		
1	المقدمة	1
1	الاحماض الامينية	1.1
2	تقسيم الاحماض الامينية	1.1.1
4	أنواع الاحماض الامينية	2.1.1
5	الحمض الاميني الفالين	3.1.1
5	أهمية الفالين ودوره في الجسم	1.3.1.1
6	نبذة عامة عن بعض العناصر الانتقالية	2.1
6	الكوبلت	1.2.1
7	النحاس	2.2.1
8	معقدات العناصر الانتقالية مع الاحماض الامينية	3.1
9	الهدف من الدراسة	4.1
الفصل الثاني: الجزء العملي		
10	المواد والاجهزة المستخدمة	1.2
10	المواد الكيميائية	1.1.2
11	الاجهزة المستخدمة	2.1.2
11	دراسة ذوبانية المعقدات المحضرة	3.1.2
11	تحضير العينات	3.2
12	تحضير معقد الكوبلت	1.3.2
13	تحضير معقد النحاس	2.3.2
13	دراسة المعقدات نظرياً بطريقة دالة الكثافة الالكترونية DFT	4.2

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة		
15	الذوبانية	1.3
16	درجة الانصهار	2.3
16	التوصيلية المولارية (Molar Conductivity)	3.3
17	أطياف الأشعة تحت الحمراء	4.3
18	طيف الأشعة تحت الحمراء للحمض الاميني الفالين	1.4.3
19	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات	2.4.3
22	الحسابات النظرية	5.3
25	الأشكال المقترحة للمعقدات	6.3
26	تسمية المعقدات المحضرة	7.3
27	الاستنتاج	1.4
28	التوصيات	2.4
29	المراجع	5

قائمة الاشكال

الصفحة	الاشكال	ت
2	الصيغة العامة للأحماض الامينية	شكل (1)
3	أنواع الاحماض الامينية وتقسيمتها	شكل (2)
5	الصيغة الكيميائية للفالين	شكل (3)
12	عملية التصعيد أثناء تحضير المعقدات	شكل (4)
12	معادلة التفاعل لتحضير معقد الكوبلت	شكل (5)
13	معادلة التفاعل لتحضير معقد النحاس	شكل (6)
14	الطريقة المتبعة في إجراء الحسابات النظرية	شكل (7)
18	سلوك الايون المزدوج (Zwitter ion) لحمض الفالين	شكل (8)
19	طيف الاشعة تحت الحمراء للحمض الاميني الفالين	شكل (9)
20	المقارنة بين أطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من الحمض الاميني الفالين ومعقداته	شكل (10)
21	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد $[Co(c_5H_{10}NO_2)_2(H_2O)_2]$	شكل (11)
21	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد $[Cu(c_5H_{10}NO_2)_2(H_2O)_2]$	شكل (12)
22	الاشكال الهندسية لأعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وادنى مدار جزيئي غير مشغول LOMO لجزيئة حمض الفالين	شكل (13)
24	معقدات النحاس المختلفة الاشكال الهندسية	شكل (14)
25	الشكل الفراغي لمعقد الكوبلت $[Co(c_5H_{10}NO_2)_2(H_2O)_2]$	شكل (15)
25	الشكل الفراغي لمعقد النحاس $[Cu(c_5H_{10}NO_2)_2(H_2O)_2]$	شكل (16)

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول	ت
10	المواد الكيميائية المستخدمة	جدول (1)
15	بعض الخصائص الفيزيائية مع التركيب الجزيئي والنسب المئوية	جدول (2)
17	حزم طيف الأشعة تحت الحمراء للحمض الأميني ومعداته	جدول (3)
23	قيم الطاقة للمدارات المحسوبة للمعدتات قيد الدراسة	جدول (4)
26	صيغ المعدتات المحضرة واسمائها	جدول (5)

المخلص

تم في هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات الحمض الأميني الفالين (Val) مع أيونات العناصر الانتقالية وهي ($\text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$) ، وشخصت المعقدات المحضرة بعدة طرق مثل مطابقة الأشعة تحت الحمراء والتوصيلة الكهربائية ودرجة الانصهار. ومن هذه الدراسات التشخيصية أمكن إعطاء الصيغة العامة للمعقدات المحضرة للحامض الأميني الحامض الأميني يعمل كمرتبط ثنائي السن، إذ يرتبط بالأيون المركزي عن طريق الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل، وذرة النتروجين في مجموعة الأمين ($-\text{NH}_2$).

1 – معقد (Cu^{+2}) ذا شكل هرم مربع القاعدة لها الصيغة العامة $[\text{Cu}(\text{Val})_2 \text{H}_2\text{O}]$.

2 – معقد سداسي التناسق ذا شكل ثماني السطوح أعطيت له الصيغة العامة $[\text{Co}(\text{Val})_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$.

تم استخدام نظرية DFT كأساس للحسابات النظرية لتعيين الذرات المانحة من المرتبط (الحمض الأميني) والتي اظهرت بوضوح انها ذرات الاكسجين في مجموعة الهيدروكسيل و مجموعة الامين NH_2 . تم تأكيد مواقع الذرات المانحة من خلال المتغيرات الهندسية و فرق الطاقة بين HOMO - LUMO المستخرجة من الحسابات، والتي كانت متفقة مع اطياف الاشعة تحت الحمراء.

الباب الأول

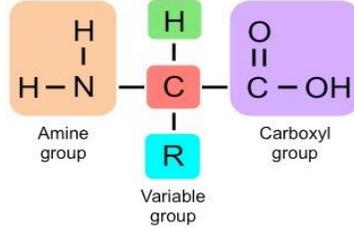
المقدمة

1. المقدمة

حازت الكيمياء التناسقية في النصف الثاني من القرن العشرين على مساحة كبيرة في مجال الكيمياء، لتطورها السريع في الجانب العملي المتمثل في تحضير المعقدات التناسقية وقد أدت هذه المعقدات دوراً مهماً وامتزاجاً في مجالات مختلفة كالصناعة والزراعة والطب [1]، [2]. عند تكوين المعقدات الفلزية لوحظ في أيونات العناصر الانتقالية توفر مدارات فارغة عند ارتباطها مع المرتبط سواء كان أيوناً أو جزيئاً عضوية أو لا عضوية والتي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأصر مع الأيون الفلزي [1]. من بين العدد الكبير من المرتبطات (Ligands) تعد الأحماض الأمينية واحدة من أهم المرتبطات العضوية الداخلة في تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الالكترونات إلى المعادن الانتقالية [3]. للأحماض الأمينية أهمية كبيرة بين المواد الكيميائية "لبات بناء" النظم الحية. بالإضافة إلى ذلك، وجدوا التطبيق في العديد من المجالات (الصناعة) بما في ذلك الأطعمة والمكملات العلفية الحيوانية، وإنتاج الأدوية والسوائل البيولوجية حيث توجد أيونات معدنية بكميات ضئيلة، تظهر بعض المرتبطات ميلاً واضحاً للتنافس على الأيونات المعدنية [4].

1.1. الأحماض الأمينية

الأحماض الأمينية لها دور عظيم في مجال الكيمياء العضوية والكيمياء الحيوية وهي اللبنة الأساسية للبروتينات. الأحماض الأمينية هي حمض كربوكسيلي حيث يتم إرفاق α -carbon بالمجموعة الأمينية بالإضافة إلى أنها مرتبطة بمجموعة R- (الكيل) انظر الشكل 1. تكون مجموعة الكربوكسيل متأينة وحاملة لشحنة سالبة بينما تكون مجموعة الأمين حاملة لشحنة موجبة [4].



شكل (1) الصيغة العامة للأحماض الامينية

1.1.1 . تقسيم الأحماض الأمينية [3، 4]

1. هناك عدة طرق لتقسيم الأحماض الأمينية أهمها تلك التي تعتمد على محتوى السلسلة الجانبية من مجموعات قاعدية أو حمضية ، وتقسم الأحماض الأمينية تبعا لذلك إلى 3 أقسام أساسية:

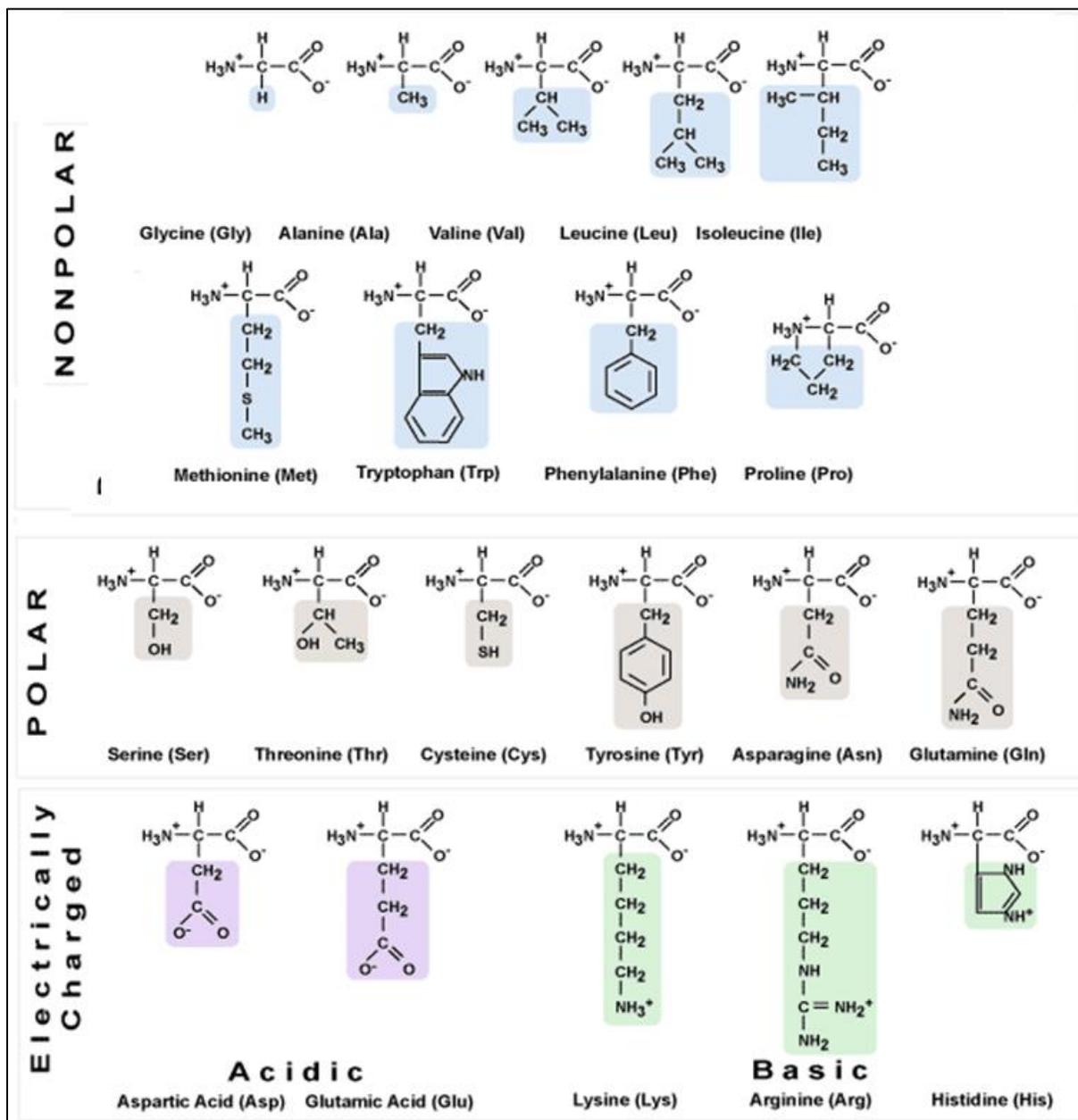
أحماض أمينية قاعدية: عددها ثلاثة هي: His , Arg , Lys . تحتوي هذه الأحماض على مجموعة قاعدية في السلسلة الجانبية وتحمل شحنة موجبة عند pH المتعادل.

2. **أحماض أمينية حمضية :** عددها اثنان و هي: Asp , Glu . وتتميز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة حمضية في السلسلة الجانبية وتحمل بذلك شحنة موجبة عند pH المتعادل.

3. **أحماض أمينية متعادلة:** عددها 15 ، وتقسم هذه الأحماض الأمينية بدورها إلى أحماض أمينية أليفاتية ، كحولية ، كبريتية ، عطرية (أرومانية) ...إلخ.

قد تقسم الأحماض الأمينية حسب سلوكها في الماء إلى محبة للماء (Hydrophyles) و كارهة للماء (Hydrophobes). كما تختلف الأحماض الأمينية في درجة حبها أو كراهتها للماء ، فنجد الأحماض الأمينية الكارهة جدا مثل Val , Leu , Ile , Pro ، و الأقل كراهة للماء مثل Phe و Ser ، والمحبة للماء بدرجات مختلفة مثل Cys , Met ، بالإضافة إلى الأحماض الأمينية القاعدية والحمضية. يعبر عن درجة الكراهة للماء

عن طريق سلم رقمي بقيم موجبة (أحماض أمينية كارهة للماء) أو سالبة (أحماض أمينية محبة للماء) ، هذه الخصائص لها أهمية كبيرة في الحفاظ على استقرار بنية البروتينات كما سيأتي الإشارة إليه لاحقاً.



شكل (2) انواع الاحماض الامينية وتقسيمتها

2.1.1. أنواع الأحماض الأمينية

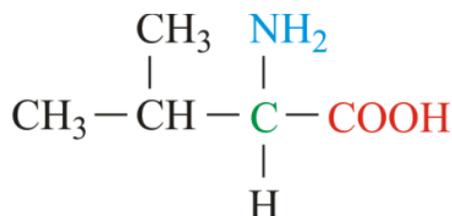
لكي يقوم الجسم بإنتاج ما يحتاج إليه من الأحماض الأمينية فإنه يقوم بهضم الطعام وخاصة البروتينات حيث يقوم بتحليل البروتينات إلى أجزائها الأساسية وهي الأحماض الأمينية وتجدر الإشارة إلى أن هناك عشرون نوعا من الأحماض الأمينية الأولية لا يستطيع الجسم إنتاجها بل يحصل عليها عن طريق الطعام المتناول وأما النوع الثاني فهو النوع غير الأساسي والذي يستطيع الجسم إنتاجه وتعد أهم وظيفة للأحماض الأمينية في الجسم هي بناء أنسجة الجسم مثل العضلات والأربطة والأوتار والغدد والأظافر وغيرها وبالتالي فهي لا تستخدم أي مصدر من مصادر الطاقة في الجسم إلا عند الحاجة كعدم وجود طاقة من الدهون والكربوهيدرات [3، 4].

يوجد ثلاثة أنواع من الأحماض الأمينية وهي :-

- 1- **الأحماض الأساسية:** هذه الأحماض لا يمكن للجسم إنتاجها لذلك علنا الإنسان تناولها من مصادرها الحيوانية والنباتية وهي ثمانية أحماض (تريبتوفان- ليسين- ميثيونين - ثريونين- فينيلالانين- ليوسين - ايزوليوسين - فالين).
- 2- **الأحماض الأمينية المشروطة:** يستطيع الجسم إنتاجها عند المرض او التوتر لذلك سميت بالمشروطة وهي سبعة أنواع (ارجنين - تيروسين - جلوتامين - تاورين - هيستيدين - برولين - سيستين).
- 3- **الأحماض غير الأساسية:** هذه الأحماض يستطيع الجسم إنتاجها بالكميات المطلوبة ولا داعي لتناولها من الغذاء وهي ستة أحماض (جليسين- سيرين- اسبراتييك - واسباراجين - الانين - جلوتاميك).

3.1.1. الحمض الاميني الفالين:-

هو حمض ألفا أميني يحتوي على مجموعة α -amino ومجموعة α -carboxylic acid ومجموعة جانبية من سلسلة isopropyl ، مما يجعله حمض أميني أليفاتي غير قطبي. صيغته الكيميائية $C_5H_{11}NO_2$ ، الكتلة المولية: 117.151 غم / مول، نقطة انصهار: 298 درجة مئوية. وهو حمض أميني أساسي وله تأثير منشط ومنبه وهو ضروري لعمليات الايض بالعضلات وإصلاح الأنسجة التالفة والمحافظة على التوازن النيتروجيني السليم للجسم ويوجد الفالين بتركيزات عالية في النسيج العضلي [5].



الشكل (3) الصيغة الكيميائية للفالين

1.3.1.1. أهمية الفالين ودوره في الجسم

يعتبر الفالين واحد من الأحماض الأمينية المتفرعة السلسلة' يساعد في دعم الخلايا العضلية ومنعها من الهدم في أوقات الضغط والأمراض الهدامة ينظم الطاقة في الجسم ويحسن من شفاء الجروح وله أهمية في كل من تنظيم نسب سكر الدم ونمو وإصلاح أنسجة الجلد والعظام والعضلات فهو عنصر بنائي طبيعي' تعمل الأحماض الأمينية بشكل مشترك فأفضل الفوائد تكون عند دمجهم فاخذ كل عنصر لوحده بالكاد يظهر أي نتائج. الجرعة المقترحة هي 16 ملغم كغم يوميا موجود في معظم مصادر البروتين وأهمها اللحم والحبوب والفطر والصويا والفول السوداني ويستخدم لعلاج الأمراض التي تنتج عن نقص البروتين كأوجاع الرأس والدوخة والاكتئاب والإرهاق [2، 5].

2.1. نبذة عامة عن بعض العناصر الانتقالية

هي العناصر التي تحتوي ذراتها المتعادلة أو أي من حالات أكسدها الشائعة على مدارات d ممتلئة جزئياً أو نصف ممتلئة . و العناصر الانتقالية تقع بين مجموعات IIA و IIIB في الجدول الدوري [2].

تتميز العناصر الانتقالية بعدة صفات نذكر منها الآتي :-

- 1- كل العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات نموذجية.
- 2- طاقة تأين العناصر الانتقالية أعلى من طاقة تأين فلزات الكتلة «S»
- 3- العناصر الانتقالية تكون مركبات ايونية وكذلك مركبات تساهمية .
- 4- تتميز العناصر الانتقالية بان لها درجات انصهار و غليان عالية.
- 5- يتمتع العنصر الانتقالي بعدة تكافؤات في مجموعاته.
- 6- تكون لمعظم العناصر الانتقالية أيونات ملونة.
- 7- تتصف العناصر الانتقالية بخاصية رئيسية هي ميلها الى تشكيل معقدات بسبب وجود المدارات d الشاغرة في بنيتها الالكترونية.
- 8- تكون حالات أكسدة العناصر الانتقالية متعددة.

1.2.1 الكوبلت

هو عنصر كيميائي من عناصر الجدول الدوري ورمزه CO و عدده الذري 27 ولونه رمادي فلزي. الكوبلت معدن صلب لامع في مختلف الخامات ويستخدم في إعداد السبائك المقاومة للتآكل المغناطيسي والسبائك شديدة الصلابة ومركباته تستخدم في إنتاج أحبار والأصباغ ويستخدم الكوبلت في تلوين الزجاج منذ العصر البرونزي ويتواجد هذا العنصر بوفرة متوسطة ولكن المركبات الطبيعية للكوبلت عديدة وتوجد في التربة والصخور والنباتات

والحيوانات ويتواجد الكوبلت في شكل مركب في معقدات النحاس والنيكل ويعتبر مكون معدني رئيسي يتحد مع الكبريت والزرنيخ في الكوبالتايت الكبريتية [6، 7].

• كلوريد الكوبلت

مركب كيميائي له الصيغة CoCl_2 ويكون على شكل مسحوق بلوري ذي لون ازرق او زهري وبلورات كلوريد الكوبلت الإيمائية تتحل بشكل جيد في الماء والإيثانول والشكل المائي من كلوريد الكوبلت بلوراته لونها زهري تتسيل بتماسها مع الهواء تفقد الماء البلوري بدءا من حوالي 50 س تدريجيا الى ان تفقده تماما عند 140 س وبالتالي يصبح لونه ازرق ويحضر الشكل الإيمائي من كلوريد الكوبلت من تمرير غاز الكلور علي مسحوق فلز الكوبلت [6، 7].

2.2.1 النحاس

النحاس عنصر كيميائي من العناصر الانتقالية ، رمزه Cu ووزنه الذري (63.546) ، ورقمه الذري (29) . يدخل في تركيب العديد من السبائك حيث يضاف مثلا للذهب بكميات قليلة لإعطاء الذهب الصلابة الكافية في تصنيع المصاغ وتصنع منه العملات المعدنية ، كما تصنع منه سبيكة مع الزنك تسمى البرونز أو النحاس الأصفر ، وكان يصنع منه في العصور الوسطى الدروع الحربية ويدخل في تصنيع بعض الأجهزة والمعدات الموسيقية . والنحاس معدن ذو لون أصفر ضارب إلى الحمرة ويستخدم كثيرا في صناعة الأسلاك الكهربائية والمنظمات الكيميائية ومواسير التدفئة للمصانع والبيوت ويستخدم أيضا في تحاليل صناعة السكر [6، 7].

• كلوريد النحاس

كلوريد النحاس الثنائي مركب كيميائي له الصيغة CuCl_2 ويكون على شكل بلورات بنية لها خاصية التميؤ كبيرة لذا يوجد غالبا على شكل تنائي هيدرات وبلوراته ذات لون ازرق مخضر' وينحل كلوريد النحاس الثنائي في الماء بشكل جيد كما ينحل في الميثانول

والايتانول بشكل جيد أيضا إلا إن انحلاليته في الأسيتون ضعيفة. ويحضر مركب كلوريد النحاس الثنائي من اثر حمض هيدروكلوريك على أكسيد النحاس الثنائي ومن تفاعل كميات متوازنة من محاليل كبريتات النحاس الثنائي مع كلوريد الباريوم حيث يترسب مركب كبريتات الباريوم ويبقى كلوريد النحاس الثنائي في المحلول ويستخدم مركب كلوريد النحاس الثنائي بكثره كحفاز في الاصطناع العضوي ويستعمل في معالجة نزع الكبريت من النفط [6، 7].

3.1. معقدات العناصر الانتقالية مع الاحماض الامينية [1، 2]

تناولت العديد من الدراسات فصل ودراسة معقدات الأحماض الأمينية ومشتقاتها مع أيونات العناصر الفلزية وذلك من خلال تأصرها مع مجموعة الكربونيل (NH_2 , O) الواهبة للإلكترونات مع أملاح العناصر الفلزية . ففي عام 1981 م تم تحضير ودراسة معقد النحاس الثنائي مع بعض الأحماض الأمينية الأروماتية والأليفاتية والحلقية غير المتجانسة وشخصت هذه المعقدات بواسطة القياسات المغناطيسية والأشعة تحت الحمراء وفي عام 1989م تم تحضير وتشخيص معقدات الروتينيوم الثنائي مع بعض الأحماض الأمينية ومشتقاتها [5] .

4.1. الهدف من الدراسة

- 1) تحضير معقدات للحمض الاميني الفالين مع بعض أملاح العناصر الانتقالية (النحاس الكوبلت)
- 2) تشخيص المعقدات المحضرة باستخدام التقنيات المتاحة وهي تقنية التوصيل المولاري وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR).
- 3) دراسة الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة.
- 4) اقتراح الاشكال الهندسية للمعقدات المحضرة باستخدام الطرق الطيفية.
- 5) دراسة المعقدات المحضرة اعتمادا على نظرية دالة الكثافة النظرية وحساب طاقات المدارات الرابطة وغير الرابطة.

الباب الثاني: الجزء العملي

1.2. المواد والأجهزة المستخدمة

1.1.2. المواد الكيميائية

تم استخدام المواد الكيميائية الآتية والمدرجة في الجدول (1). أن جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة (*A.R. Grade*).

جدول (1) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة

المادة	الصيغة الكيميائية	M _w	% النقاوة	MSDS
Valine	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117.15	99%	
كلوريد النحاس المائي	CuCl ₂ -2H ₂ O	170.48	99	
كلوريد الكوبلت المائي	CoCl ₂ -6H ₂ O	237.93	98	
ميثانول	CH ₃ OH	32.04	99.9	
خلات الايثايل	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.11	99	
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40.00	98.8	
ثنائي ميثيل فورماميد	DMF	73.05	98	
اسيتون	CH ₃ COCH ₃	58.05	99.5	
ثنائي كلورو ميثان	DCM	84.93	99.0	

2.1.2. الأجهزة المستخدمة

تم استخدام الأجهزة لغرض إجراء القياسات التحليلية والتعرف على بعض خصائص المركبات المحضرة.

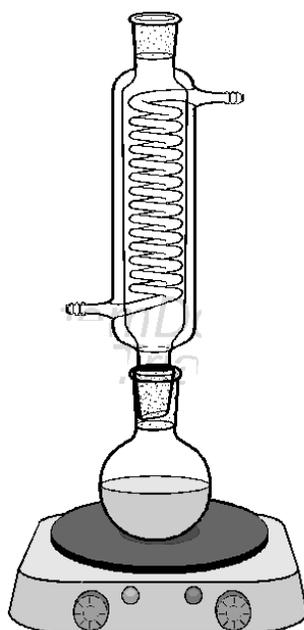
- الميزان الحساس: تم استخدام الميزان الحساس (Mettler Toledo) لوزن العينات.
- المسخن الكهربائي : تم استخدام المسخن الكهربائي لتسخين العينات
- المجفف الكهربائي: تم استخدام الفرن الكهربائي والذي نوعه Memmert لتجفيف العينات.
- جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء: تم أخذ طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات باستخدام جهاز infrared spectra
- جهاز درجة الانصهار (*Electrohermal*)
- التوصيلية المولارية نوع (*Philips - digital meter of conductivity*)

3.1.2. دراسة ذوبانية المعقدات المحضرة

اجريت دراسة لمعرفة مدى ذوبانية المعقدات المحضرة في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية وهي الكلوروفورم، ثنائي كلوروميثان، الكحول الايثيلي المطلق، الأسيتون، الميثانول، الماء وثنائي ميثيل فورماميد. وذلك من خلال أخذ كمية صغيرة جدا من كل معقد في أنبوبة اختبار وإضافة حجم قليل من المذيب ملاحظة ذوبان المعقد.

3.2. تحضير العينات

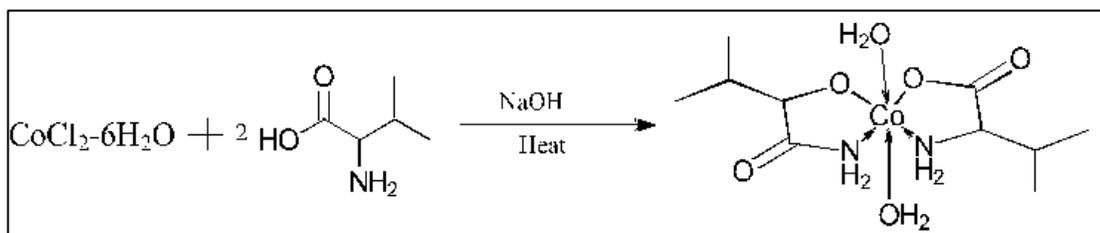
حضرت معقدات العناصر الانتقالية قيد الدراسة من إذابة كلوريداتها في الماء المقطر تم تفاعلها مع الحمض الاميني الفالين بنسبة (2:1) وفي كل مرة تجرى عملية التصعيد لمدة ساعة ثم بعدها يضاف قليل من خلاص الايثايل حيث لوحظ ان المعقدات لا تذوب فيه وبعدها يتم الترشيح وغسل الراشح بخلاص الايثايل.



شكل (4) الجهاز المستخدم لعملية التصعيد اثناء تحضير المعقدات

1.3.2. تحضير معقد الكوبلت

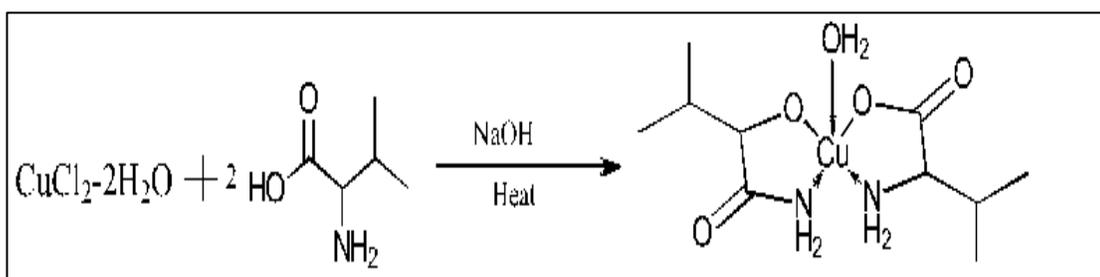
حضر المتراكب بتفاعل كلوريد الكوبلت المائي و الحمض الاميني الفالين بنسبة مولية (فلز: فالين) بنسبة (2:1) وذلك بإذابة (4 mmol) من الفالين في (20 ml) من الماء المقطر و 4 قطرات من هيدروكسيد الصوديوم في ورق دائري ذي فتحة واحدة وبعد التأكد من الذوبان تم إضافة كمية فائضة من كلوريد الكوبلت $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ مذاب في (20ml) من الماء المقطر. وبعد تمام الإضافة تم تسخينها بالتصعيد (Reflex) لمدة ساعة تم تبخير الماء إلى أكثر من النصف وإضافة خلات الايثايل عندها تكون راسب في درجة حرارة الغرفة لونه ازرق غامق تم ترشيحه وإعادة بلورته في الايثانول.



شكل (5) معادلة التفاعل لتحضير معقد الكوبلت

2.3.2. تحضير معقد النحاس

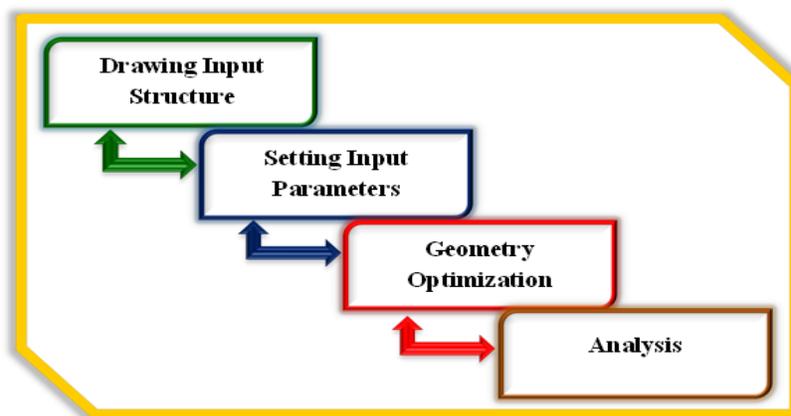
حضر المتراكب بتفاعل كلوريد النحاس المائي و الحمض الاميني الفالين بنسبة مولية فلز (فالين) بنسبة (2:1) وذلك بإذابة (4 mmol) من الفالين في (20 ml) من الماء المقطر و قطرات من هيدروكسيد الصوديوم (30%) في دورق دائري ذي فتحة واحدة وبعد التأكد من الذوبان تم إضافة كمية فائضة من كلوريد النحاس الثنائي ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) مذاب في (ml) (20) من الماء المقطر. وبعد تمام الإضافة تم تسخينها بالتصعيد (Reflex) لمدة ساعة تم تبخير الماء إلي النصف وإضافة خلات الايثايل عندها تكون راسب في درجة حرارة الغرفة لونه اخضر فاتح تم ترشيحه وإعادة بلورته في الميثانول.



شكل (6) معادلة التفاعل لتحضير معقد النحاس

4.2. دراسة المعقدات نظريا بطريقة دالة الكثافة الإلكترونية DFT

إن الهدف الرئيسي من هذا العمل هو الحصول على فهم أفضل للصفات الجزيئية التي تحدد طبيعة الارتباط وكذلك طاقات المدارات الرابطة HOMO وغير الرابطة LUMO للمعقدات باستخدام دالة الكثافة النظرية DFT المطبقة على برنامج DMol^3 . حيث تم حساب الهندسة الجزيئية، و المدارات، والبنية الإلكترونية الكلية للمعقدات وذلك بإجراء حسابات تحسين التركيب الجزيئي باستخدام دالة التقريب (GGA) المؤسسة على دالة BLYP (Becker-Lee-Yang-Parr) مع أساس مزدوج رقمي زائد الاستقطاب [1] DNP. الشكل (7) يظهر خطوات حسابات DFT.



الشكل (7) الطريقة المتبعة في اجراء الحسابات النظرية

بناء على الطريقة المبينة اعلاه تم اختبار ثلاثة معقدات للكوبلت توضح الاشكال الفراغية المحتملة لتكوين المعقدات وهي: المسطح الرباعي $[Co(val)_2]$ ، والهرم رباعي القاعدة $[Co(val)_2(H_2O)_2]$ ، وسداسي السطوح $[Co(val)_2(H_2O)_2]$. وفي جميع الاشكال الهندسية تكون ذرة الكوبلت في المركز و مجموعين من المرتبط (الحمض الاميني) ثنائي السن الذي تم وضعهم دائما في المستوي المربع للأشكال الفراغية الثلاثة، اما جزيئات الماء فتوضع في المحور الراسي للمعقدات. تم تحسين الاشكال فراغيا اولا وبعدها تم تسجيل طاقات المدارات الرابطة HOMO والارابطة LUMO و فجوة الطاقة بين هذين المدارين، وكذلك تم تسجيل طاقة الترابط في جزيئات المعقدات الثلاثة المدروسة من اجل اختيار اكثر معقد مستقر فيما بينها. بنفس الطريقة تم العمل على معقدات النحاس وتم اختيار اكثر معقد مستقر اعتمادا على قراءات الطاقة المسجلة.

الباب الثالث

النتائج والمناقشة

تم في هذه الدراسة تحضير وتشخيص معقدين للحمض الاميني الفالين مع عنصرين من العناصر الانتقالية وهما الكوبلت والنحاس. والمعقدات المحضرة هي مواد صلبة ملونة. وقد درست هذه المعقدات وشخصت على النحو الآتي :-

1.3. الذوبانية (Solubility)

اُختبرت قابلية ذوبان المعقدات المحضرة في العديد من المذيبات القطبية وغير القطبية وجد إن هذه المعقدات لا تذوب في الكلوروفورم وثنائي كلورو ميثان وشحيجة الذوبان في الإيثانول وخلات الأثيل وتذوب بسهولة في الماء والإيثانول ثنائي ميثيل فورماميد. إن قابلية المذيب على الإذابة تعتمد على عوامل متعددة منها عزم ثنائي القطب للمذيب والخواص الحامضية والقاعدية والقدرة على تكوين الروابط الهيدروجينية المحتمل تكونها بين كل من المذاب والمذيب.

جدول(2): بعض الخصائص الفيزيائية مع التركيب الجزيئي والنسب المئوية

الموصلية المولارية	درجة الانصهار $M.P(C^{\circ})$	الوزن الجزيئي	اللون	المعقد
0.00443	130	326.9332	ازرق حجري	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$
0.00299	195-200	313.546	اخضر غامق	$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})]$

2.3. درجة الانصهار

قيست درجات الانصهار للمعقدات قيد الدراسة إذ بينت النتائج في الجدول (2) أن جميع المعقدات المحضرة ذات درجات انصهار أعلى من 130 م° مما يدل على أن المعقدات المحضرة ذات استقراره حرارية جيدة نوعا ما.

3.3. التوصيلية المولارية (Molar Conductivity)

تعد التوصيلية الكهربائية إحدى الوسائل البسيطة والمهمة لمعرفة الصيغ الأيونية للمركبات المعقدة في محاليلها . وتتناسب درجة التوصيلية الكهربائية طرديا مع عدد الايونات التي يحررها. فهي تأخذ القيم الواطئة عندما لا يمتلك المعقد أية صفة أيونية. تعرف التوصيلية المولارية بأنها توصيلية 1 cm³ المادة المذابة . ويمكن حساب التوصيلية المولارية عن طريق العلاقات الآتية:

$$L \text{ Complex} = A \text{ solution} - A \text{ solvent}$$

$$K = L \text{ complex} * K \text{ cell}$$

$$\Lambda m = 1000 K/C$$

$$K \text{ cell} = \text{ثابت الخلية (cm}^{-1}\text{)} ، L \text{ complex} = \text{توصيل المعقد (S)}$$

$$A \text{ solution} = \text{توصيل المحلول (S)}$$

$$A \text{ solvent} = \text{توصيل المذيب (S)}$$

$$K = \text{توصيل النوعي (Specific Conductance) (S . cm}^{-1}\text{)}$$

$$C = \text{التركيز المولاري للمحلول (mole.cm}^{-3}\text{)}$$

$$\Lambda m = \text{التوصيلية المولارية (Molar Conductivity) (S . cm}^2\text{. mole}^{-1}\text{)}$$

تبين النتائج الموضحة في الجدول (2) التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة المذابة في ثنائي مثيل فورماميد وبدرجة حرارة الغرفة وبتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) . ومن خلال هذه النتائج يتبين أن معقدات الأيونين (Cu^{+2} , Co^{+2}) مع الحمض الأميني قيد الدراسة معقدات غير الكتروليتية (Non-Electrolytes). من قياس التوصيلية المولارية للمعقدات المفصولة وجد انها في المدى اقل من ($0.005 \text{ S cm}^2 \text{ mole}^{-1}$) وهذه القيم المنخفضة تدل علي الطبيعة غير الالكتروليتية للمعقدات مما يعني عدم وجود ايونات خارج محيط التناسق للمتراكبات كما هو مدرج في الجدول (2).

4.3. أطيف الأشعة تحت الحمراء .

تمت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء في المدى (400-4000) سم⁻¹ باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم. تم تحديد مواقع الحزم في طيف (IR) لحمض الفالين ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على المعلومات المتوافرة في الدراسات السابقة [8، 9، 12-14]. وجرى تشخيص حزم الامتصاص في حالة حمض الفالين الحر وملاحظة التغير الحاصل في الشكل والشدة والموقع عند تأصره مع الايونات الفلزية لتكوين المعقدات.

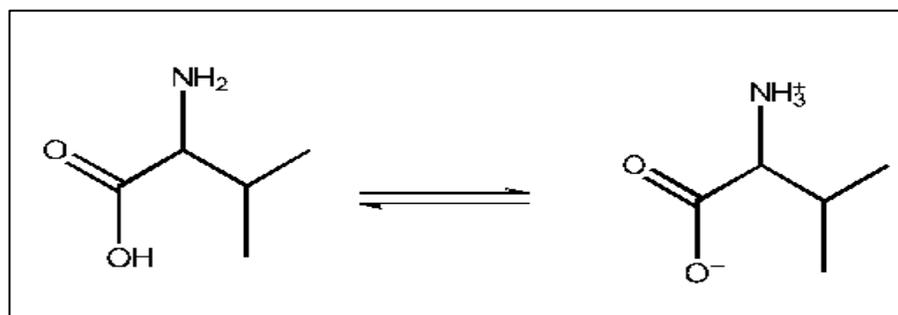
جدول (3) حزم طيف الأشعة تحت الحمراء للحمض الأميني ومعقداته

M-O	M-N	(-NH ₃ ⁺)	$\nu(\text{OCO}^-)_{\text{sym}}$	$\nu(\text{OCO}^-)_{\text{asym}}$	$\nu(\text{CH}_3)$ and $\nu(\text{NH}_2)$ ممتزجة	المركب
-	-	2110	1394	1586	3500-2400	Valine
559	668	-	1351	1482	3550-2810	[Co(val) ₂ (H ₂ O ₂) ₂]
497	656	-	1339	1439	3550-2810	[Cu(val) ₂ (H ₂ O ₂)]

1.4.3. طيف الأشعة تحت الحمراء للحمض الأميني الفالين

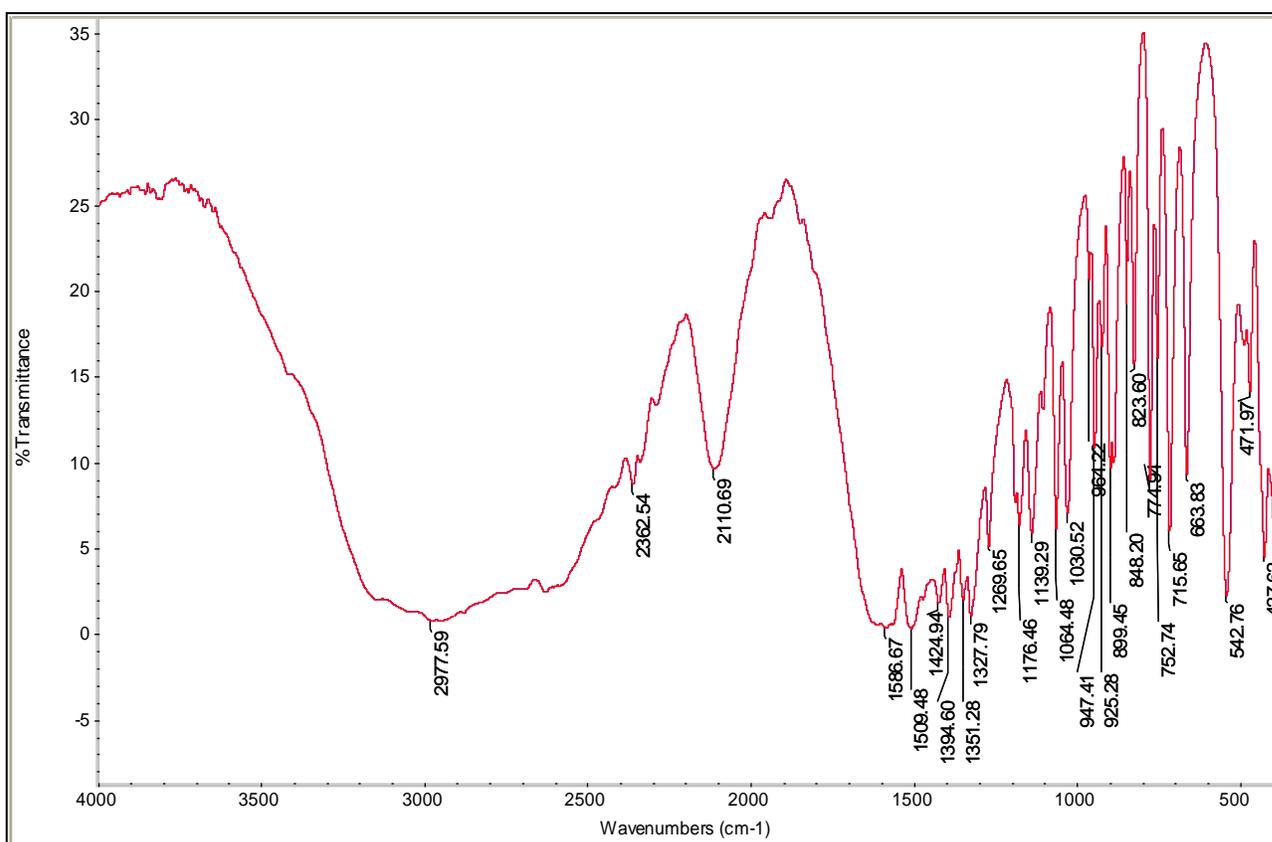
لقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للحمض الأميني الفالين إمتصاصات مميزة ومطابقة لما جاء في الدراسات السابقة [8، 9، 12-14] وكما يأتي :

تظهر الأحماض الأمينية قدرًا كبيرًا من الترابط الهيدروجيني كما يتضح من وجود العديد من الأشرطة العريضة في أطياها، خاصة في المنطقة $2000-3500\text{cm}^{-1}$ ويرجع هذا السلوك الأيون المزدوج (zwitterion)، هو شكل الحمض الأميني الناتج عن منح مجموعة الكربوكسيل فيه بروتونها لمجموعة الأمين شكل (8). وبناء على ذلك فإن الحمض الأميني يسلك كحمض في الوسط القاعدي نظرا لأن الوسط القاعدي يمتلك القدرة على انتزاع البروتون من الحمض الأميني وبالنتيجة يفقد الحمض الأميني بروتونا وبذلك فهو يتصرف كحمض، كما أن الحمض الأميني يسلك كقاعدة في الوسط الحمضي لأن الوسط الحمضي يمتلك القدرة على منح بروتون للحمض الأميني نظرا لوجود أيونات الهيدروجين بتركيز كاف في الوسط الحمضي ، أما في الوسط المتعادل فإن الحمض الأميني يكون متعادلا.



الشكل (8) سلوك الأيون المزدوج (zwitterion) لحمض الفالين

تظهر الأحماض الأمينية قدرًا كبيرًا من الترابط الهيدروجيني كما يتضح من وجود العديد من الأشرطة العريضة في أطيفها ، خاصة في المنطقة 2000-3500 سم⁻¹. هذا يجعل من الصعب التفريق بين نطاقات C-H و N-H. ومع ذلك هناك بعض التعميمات التي يمكن إجراؤها في هذه المنطقة. حزم امتصاص للتردد الأمتطاطي غير المتناظر للأصرة (C=O) ν في الأيون (COO⁻) لوحظت عند (1586 Cm⁻¹). أظهرت مجموعة (COO⁻) (ترددًا إمتطاطياً متناظراً عند (1394 Cm⁻¹) انظر الاشكال (9 و 10)

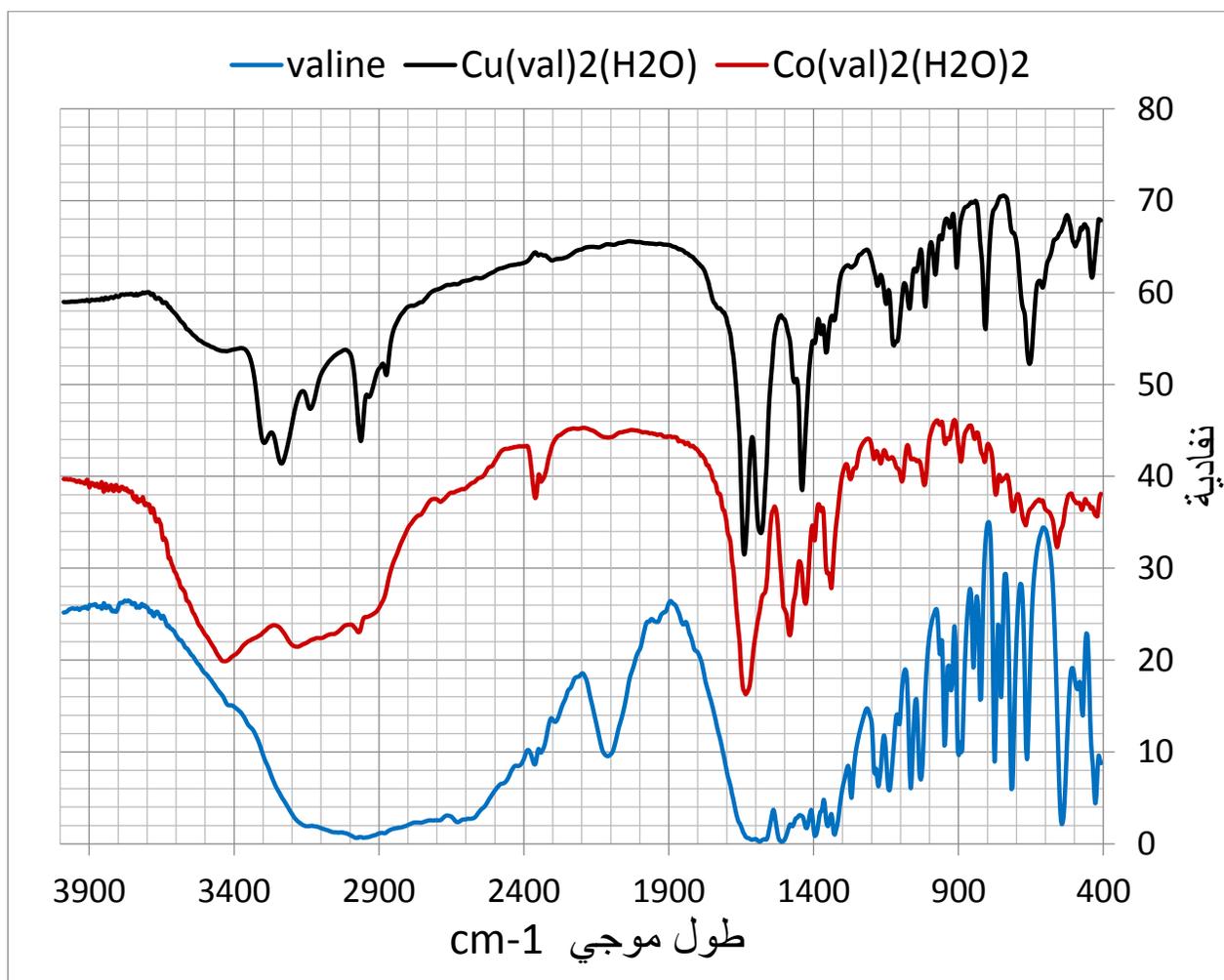


شكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء للحمض الاميني الفالين

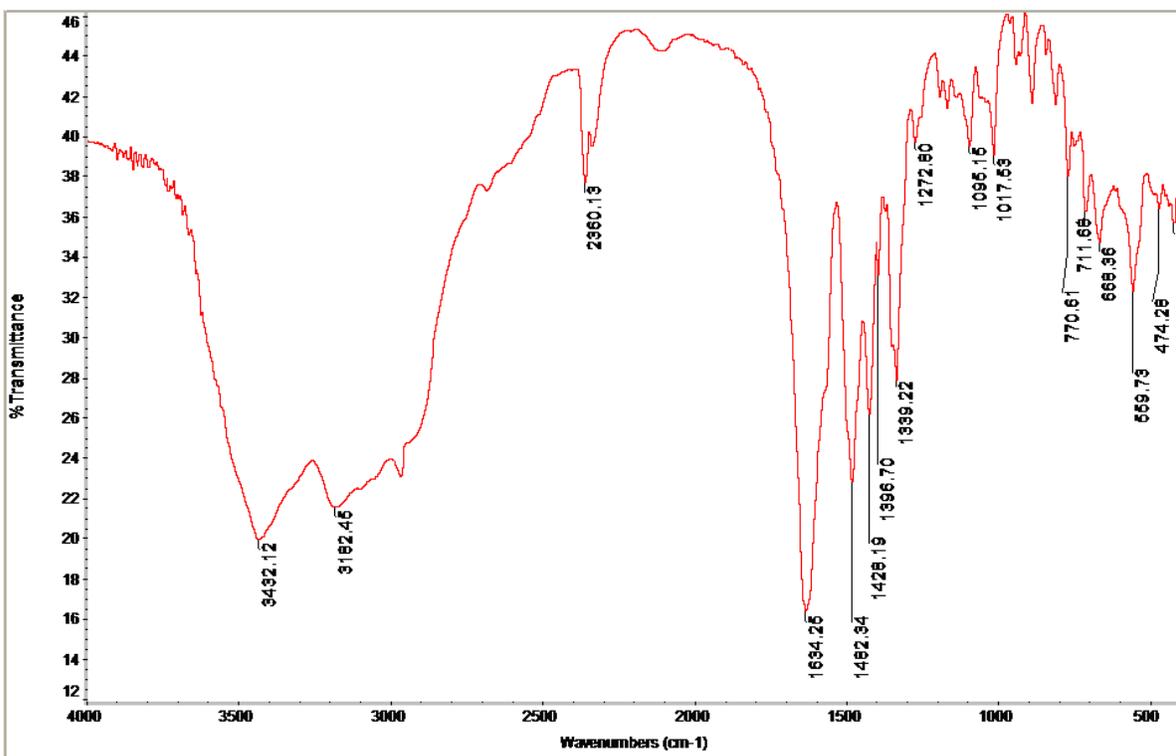
2.4.3. أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات

أن التغييرات الحاصلة في موقع وشدة الحزم العائدة إلى ν (COO⁻)_{sym.} و ν (COO⁻)_{asy.} في طيف الحمض الاميني الفالين عند تكوين المعقدات تعزى إلى اشتراك ذرة الأكسجين في

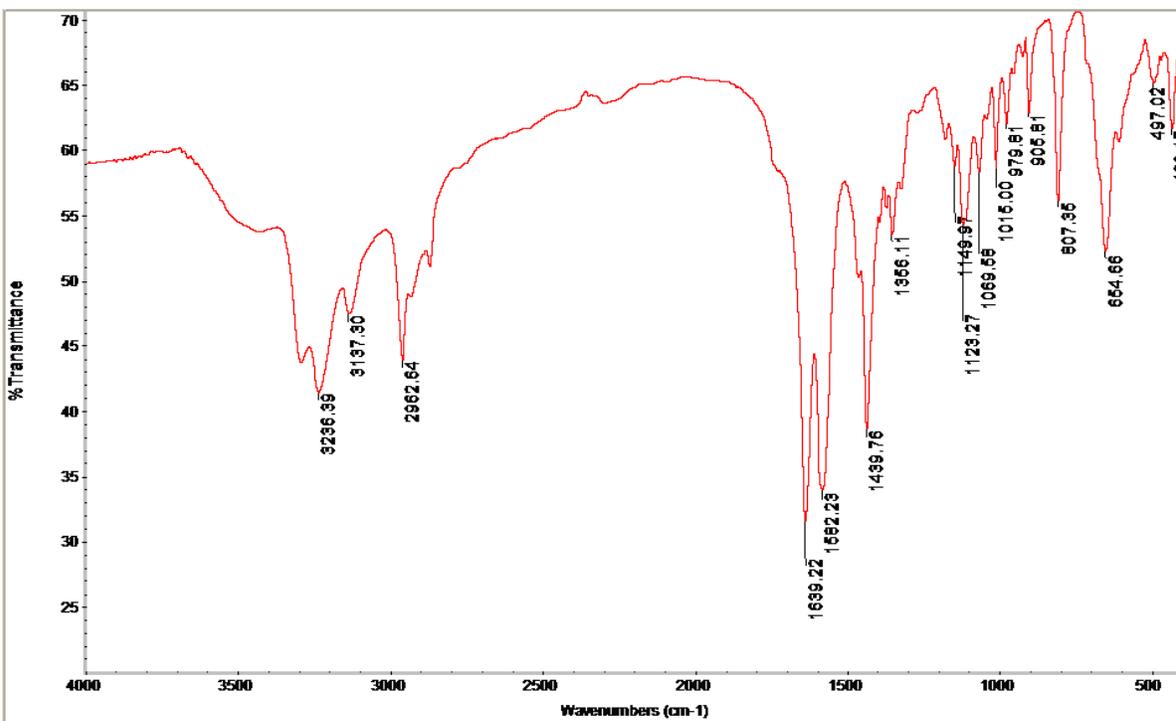
مجموعة الكاربوكسيل في عملية التناسق مع الأيون وهذا ما ورد في الأدبيات [8، 9، 12-14] انظر الجدول (4). فضلاً على حصول تغير في الامتصاص للتردد الإمتطاطي للأصرة $\nu(-NH_3^+)$ في مجموعة الأمين بين الحمض الحر ومعقداته المحضرة. أن هذا التغير يعد من الأدلة المعتمدة على حصول التناسق ما بين ذرة النتروجين في هذه المجموعة والأيون المعدني. حيث ان طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقدات المحضرة (شكل (11) وشكل (12))، بينت اختفاء امتصاص مجموعة NH_3^+ . وأخيراً في المنطقة ذات التردد المنخفض، كانت المعقدات لها نطاقات جديدة في 518 - 598 و 699 - 655 cm^{-1} ، منسوبة إلى (M-) و (N-M-O).



الشكل (10) المقارنة بين اطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من الحمض الاميني الفالين ومعقداته



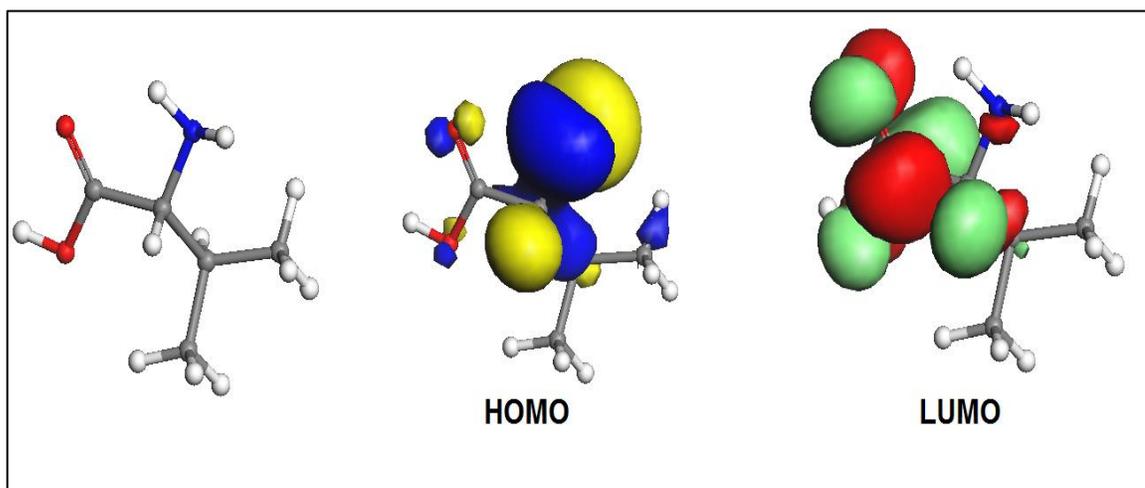
شكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$



شكل (12) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$

5.3. الحسابات النظرية (DFT)

النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) تعتبر نظرية الحساب الدقيقة من الطرق الأخرى التي تؤدي إلي حسابات جيدة النوعية للنظام الصغير والكبير نسبياً، فهي توضح العلاقة بين كثافة الإلكترون والطاقة الكلية للحالة الأرضية.



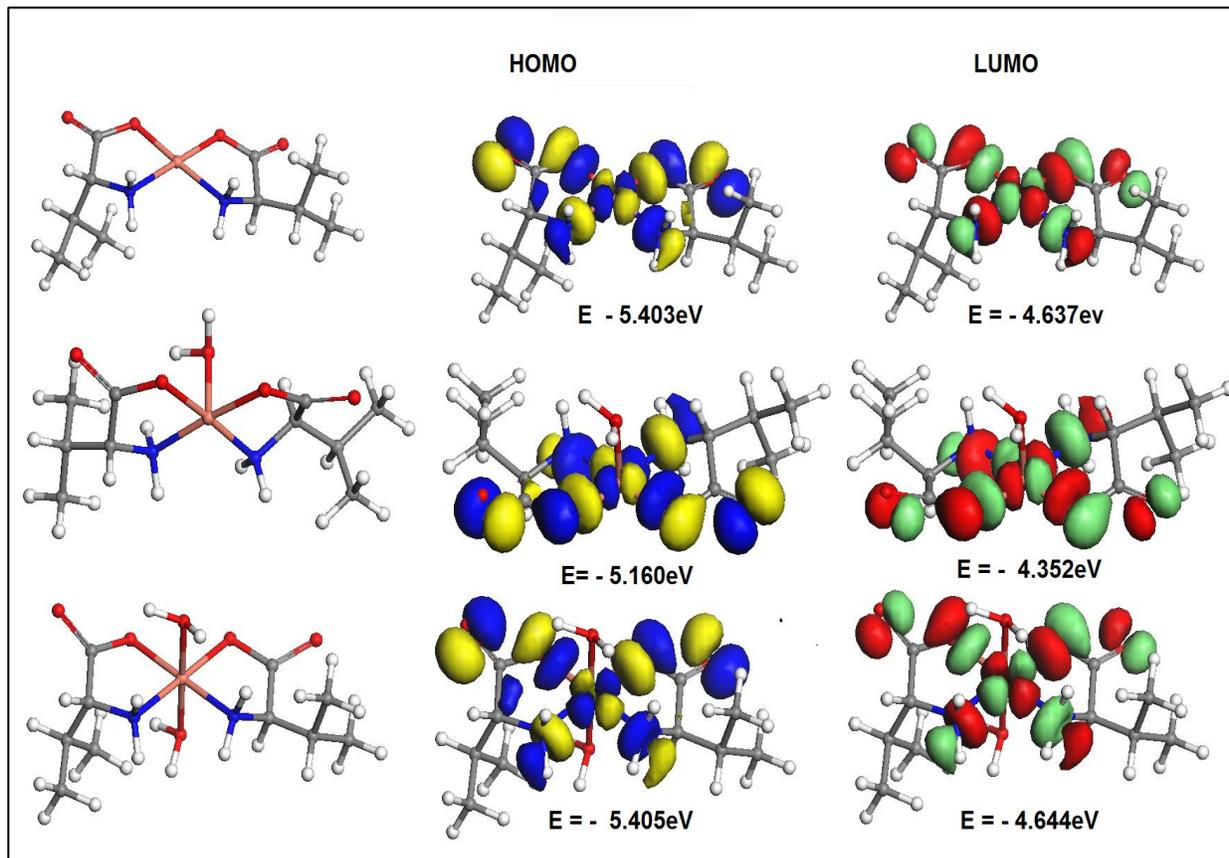
الشكل (13) الأشكال الهندسية لأعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وأدنى مدار جزيئي غير مشغول LUMO لجزيئة حمض الفالين

تم استخدام نظرية دالة الكثافة DFT كأساس للحسابات النظرية لتعيين الذرات المانحة من المرتبط(الحمض الاميني) والتي اظهرت بوضوح انها ذرات الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسي و مجموعة الامين $-NH_2$. وتم تأكيد مواقع الذرات المانحة من خلال الاشكال الهندسية لأعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وأدنى مدار جزيئي غير مشغول LUMO المستخرجة من حسابات الكمية حيث وجدت انها تتركز على مجموعتي $-OH$ و $-NH_2$ في الحمض الاميني (شكل (12)) قبل عملية التناسق مع ايونات النحاس والكوبلت.

الجدول (4) قيم الطاقة للمدارات المحسوبة للمعقدات قيد الدراسة

Binding Energy(eV)	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	Complexes
-156.92874	0.766	-4.637eV	-5.403eV	[Cu(val) ₂]
-177.35325eV	0.808	-4.352eV	-5.160eV	[Cu(val) ₂ (H ₂ O)]
-158.37561eV	0.761	-4.644eV	-5.405eV	[Cu(val) ₂ (H ₂ O) ₂]
فشل البرنامج في حساب القيم عند نفس مدخلات العملية الحسابية				[Co(val) ₂]
-172.49022ev	1.953	-2.841	-4.794 ev	[Co(val) ₂ (H ₂ O)]
-181.11918eV	2	-2.303eV	-4.303eV	[Co(val) ₂ (H ₂ O) ₂]

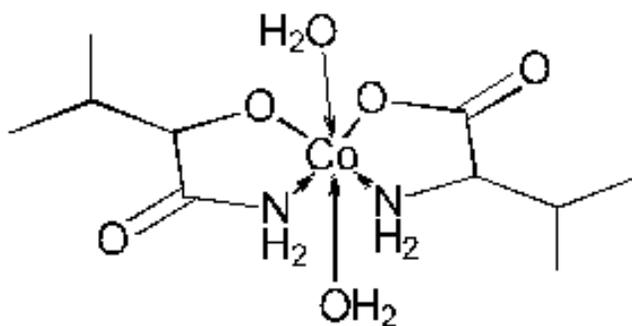
تشير فجوة الطاقة العالية بين مستويات HOMO و LUMO للمعقدات النحاس والكوبلت (جدول (4)) إلى إثبات هذه المعقدات. فجوة الطاقة $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ بين مستويات الطاقة لأعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وأدنى مدار جزيئي غير مشغول LUMO يعتبر مؤشر على استقرار المعقد فالقيمة العالية تشير إلى استقراره أعلى للمعقد. وبناء على النتائج المسجلة في الجدول (4) فإنه يمكن القول بان معقد النحاس ذي الشكل الهرمي مربع القاعدة أكثر استقرار من المعقدات سداسية السطوح والمربع المستوي انظر الشكل (13) ويدعم هذا الاستنتاج ان المعقد الهرمي يملك أعلى قيمة لطاقة الترابط التي هي مؤشر آخر على الاستقرار. اما بالنسبة لمعقدات الكوبلت فان المعقد الأكثر استقراره هو معقد سداسي السطوح حيث وجد انه أكثر استقراره من المعقد المربع المستوي والهرم رباعي القاعدة، كما بينت القراءات في الجدول (4) لقيم $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ وقيم طاقة الترابط.



الشكل (14) معقدات النحاس المختلفة الاشكال الهندسية والتي تبين ان معقد النحاس الهرمي مربع القاعدة هو الأكثر استقرار

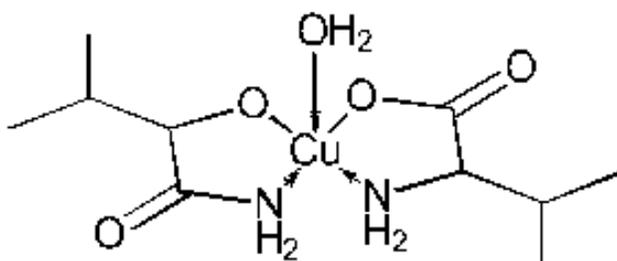
6.3 الأشكال المقترحة للمعقدات

نستنتج من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية للمركبات المفصولة ولقياسات الموصلية المولارية ان المعقد الكوبلت قد يكون له شكل ثماني السطوح وكل الايونات داخل محيط التناسق كما يتضح من الشكل الاتي:



شكل (15):- الشكل الفراغي لمعقد الكوبلت $[Co(C_5H_{10}NO_2)_2 (H_2O)_2]$

اما بالنسبة لمعقد النحاس فمقترح له شكل هرم مربع القاعدة وكما موضح في الشكل الفراغي .



شكل (16):- الشكل الفراغي لمعقد النحاس $[Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 (H_2O)]$

7.3. تسمية المعقدات المحضرة

سميت المعقدات المحضرة في هذا البحث بأتباع قاعد التسمية المقررة من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية *[International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)]* ويبين الجدول (9) صيغ المعقدات وأسمائها .

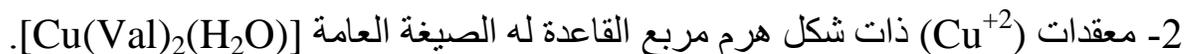
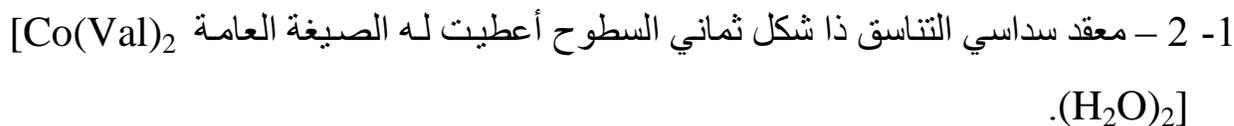
جدول (5) :- صيغ المعقدات المحضرة وأسمائها

Nomenclatures	Complexes
Di valine di aqua cobalt ²⁺	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Di valine di aqua cupper ²⁺	$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$

الاستنتاج والتوصيات

1.4. الاستنتاج

تم تحضير وتشخيص معقدات كل من النحاس الثنائي والكوبلت الثنائي وذلك بتفاعل كلوريدات النحاس والكوبلت المائية مع الحمض الاميني الفالين. قياسات التوصيلة اظهرت ان محاليل هذه المعقدات غير موصلة كهربيا، وبالتالي لا تحتوي على كرة تناسق خارجية. وبما ان الحمض الاميني تم نزع البروتون منه بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم فان الفالين سوف يكون مجموعة ذات شحنة سالبة⁺ ولهذا فان الحمض الاميني الفالين يشارك بمجموعتين لمعادلة الشحنة على ايون النحاس الثنائي والكوبلت الثنائي. اما اطياف الاشعة تحت الحمراء اشارت الى اختفاء امتصاص مجموعة NH_3^+ (2110.9 cm^{-1}) في طيف حمض الفالين عند مقارنته بالأطياف المقابلة لمعقد النحاس والكوبلت⁺ علاوة على ذلك انزياح امتصاص مجموعتي $(COO^-)_{sym}$ و $(COO^-)_{asym}$ الى اطوال موجية اخرى مما يعزز فرضية دخول الاكسجين في عملية التناسق⁺ وبالتالي فانه يمكن اعتبار حمض الفالين مرتبط ثنائي السن عند ذرة النيتروجين في مجموعة الامين وذرة الاكسجين في مجموعة الهيدروكسيل⁺ وهذه النتائج كانت في اتفاق تام مع نتائج الحسابات النظرية التي اعطت طاقات ترابط تدل على استقراره هذه المعقدات⁺ ومن هنا فان المعقدات المحضرة تكون كالتالي:-



2.4. التوصيات

- استعمال الحمض الاميني الفالين مع أيونات عناصر اخرى مادامت لها القدرة على تكوين معقدات.
- تحضير معقدات للأحماض الامينية الاخرى.
- إجراء دراسة مختبرية واسعة حول فعالية هذه المواد في البكتيريا والفطريات وعلى أنواع أخرى منها غير الموجودة في هذه الدراسة ومقارنتها بمتبطات قياسية أخرى.

5. المراجع

- [1] Constable E, McCleverty JA, Meyer TJ. *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*: Elsevier Science, 2003.
- [2] Wilkinson G, Gillard RD, McCleverty JA. *Comprehensive Coordination Chemistry: Applications*: Pergamon Press, 1987.
- [3] Lubec G, Rosenthal GA. *Amino Acids: Chemistry, Biology and Medicine*: Springer Netherlands.
- [4] Davies JS. *Amino Acids, Peptides and Proteins*: Royal Society of Chemistry, 2006.
- [5] Acton QA. *Branched-Chain Amino Acids: Advances in Research and Application: 2013 Edition*: ScholarlyEditions.
- [6] *ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY, 6TH ED*: Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [7] Cotton FA, Wilkinson G, Gaus PL. *Basic Inorganic Chemistry*: J. Wiley, 1995.
- [8] McAuliffe CA, Murray SG. Metal complexes of amino acids and derivatives. V. The donor properties of L-tyrosine. *Inorganica Chimica Acta* 1973;7:171.
- [9] McAuliffe CA, Quagliano JV, Vallarino LM. Metal Complexes of the Amino Acid DL-Methionine. *Inorganic Chemistry* 1966;5:1996.
- [10] Pauli N, Raos, N. REVIEW: THE CHEMISTRY OF CHELATES WITH N-ALKYLATED AMINO ACIDS. *Journal of Coordination Chemistry* 1994;31:181.
- [11] AL-Abbasi A. Structure, spectroscopy and coordination chemistry of oxo-vanadium hydrotris(3,5-dimethyl pyrazolyl)borate With benzoylthiourea ligands. Chemistry, vol. PhD. Malaysia: UKM- Malaysia, 2013.
- [12] H. Hamied A-H, S. Abdulhusein, Alfahdi. Synthesis and spectroscopic study of transition metal ions (Co(II), Ni(II), Cu(II)) complexes containing a mixed ligands via salpphen and some of amino acids journal of kerbala university 13:156.
- [13] Hayder Hamied A-H, Sarah Abdulhusein, Alfahdi. Synthesis and spectroscopic study of transition metal ions (Co(II), Ni(II), Cu(II)) complexes containing a mixed ligands via salpphen and some of amino acids journal of kerbala university 13:156.
- [14] Masaaki Y, Shingo, Kikuchi, Jun, Sen, Toshimichi, Kamei, Norihito, Doki. Cu(II) Complex of L-Leucine Favor a Different Type of Crystal Structure from Cu(II)-L-Val and Cu(II)-L-Ile. *Advances in Chemical Engineering and Science*;6:5.
- [15] Hesse M, Meier H, Zeeh B. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 2nd Edition* 2007: Thieme.
- [16] Battaglia LP, Bonamartini Corradi A, Marcotrigiano G, Menabue L, Pellacani GC. Synthesis and spectroscopic and structural properties of bis(N-acetyl-DL-tryptophanato)copper(II) complex and its amine adducts. Effect of amines on the amino acid coordination. Crystal and molecular structure of diaquabis(N-acetyl-DL-tryptophanato)bis(pyridine)copper(II). *Journal of the American Chemical Society* 1980;102:2663.
- [17] Kara YS, Sagdinc SG, Esme A. Theoretical study on the relationship between the molecular structure and corrosion inhibition efficiency of long alkyl side chain acetamide and isoxazolidine derivatives. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2012;48:710.
- [18] Mahendra Yadav¹, Sushil Kumar, Indra Bahadur², Deresh Ramjugernath. Corrosion Inhibitive Effect of Synthesized Thiourea Derivatives on Mild Steel in a 15% HCl Solution *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014;9:6529