

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود* ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين** و ونام أحمد محمود

* جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الكيمياء

** جامعة تكريت - كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء

الخلاصة

يتضمن هذا البحث دراسة استقرارية عدد من المعقدات المحضرة من تفاعل بعض الامينات الاروماتية الاولية (ادوية السلفا) مع مركبات (الفانيلين) ، (بارا ثنائي مثيل امينو بنزليهايد) ، (اورثو هيدروكسي بنزليهايد) كليكاندات مع ايون الكاديوم ، اذ شخضت الليكاندات ومعقداتها بواسطة تقنيات الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية كما تم قياس درجة الانصهار وقياس التوصيلية الكهربائية، اذ بينت الدراسة الطيفية ان نسبة الاتحاد بين (فلز : ليكاند) هي (2:1) باستثناء المعقدين (Cd-L₂ ، Cd-L₁) فان نسبة الاتحاد كانت (1:1)، كما بينت الدراسة ان المعقدات المحضرة لها استقرارية عالية وان قيم ثابت الاستقرار تنخفض بارتفاع درجة الحرارة وهذا يؤثر على قيم الدوال الترموديناميكية، كما بينت قياسات التوصيلية ان بعض المعقدات المحضرة غير الكتروليتية اما المعقدات (Cd-L₂ ، Cd-L₄ ، Cd-L₇ ، Cd-L₉) فان لها توصيلية كهربائية بنسبة (1:1).

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف ، ادوية السلفا ، ثوابت الاستقرار ، المعقدات الفلزية .

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

Study of Stability and Calculate Thermodynamic Functions of a Number Complexes Derived from some Schiff Bases with Cadmium Ion

A. F .Dawood AL- Niaimi*, A. A. K Al-Taiee** and W. A. Mahmood

*Diyala University –College of Science

**Tikrit University College of education for pure science

Received 23 May 2016 ; Accepted 18 September 2016

Abstract

This study included prepared of complexes metal by reacting the Schiff bases derived of some sulfa drugs with vanillin , para-dimethyl aminobenzaldehyde and ortho- hydroxyl benzaldehyde . The Schiff bases and complexes were identified by FT-IR, melting points and UV-Vis spectra, molar conductance. The data showed of spectroscopic studies of the complexes the ratio of metal : ligand obtained are (1:2) , while the complexes(Cd-L₁ , Cd-L₂) the ratio(1:1), also the data showed the high Stability of the complexes and the Stability constant its low by high temperatures its that effect to thermodynamic functions, The data showed of molar conductance of the complexes its non electrolyte , while the complex (Cd-L₂ , Cd-L₄, Cd-L₇ , Cd-L₉) have molar conductance this ratio (1:1) .

Keywords: Schiff bases, sulfa drugs, Stability constant, complexes metal.

المقدمة

لقواعد شيف أهمية ترجع إلى كونها تستخدم كمضادات للبكتريا والسل والسرطان والأورام ، وإلى قدرتها على الارتباط مع الايونات الفلزية ، ومن التطبيقات الصناعية المهمة لقواعد شيف انها تستعمل كبادئات (initiators) لعملية البلمرة ومثبتات للبوليمرات⁽¹⁾، كما تستخدم قواعد شيف في تقليل التآكل الذي يصيب سبائك النحاس من الأوساط الحامضية وكذلك إمكانية تعيين كميات ضئيلة جدا من العناصر فضلا عن ارتباطها بايونات الفلزات وتكوينها معقدات مهمة جدا في الانظمة البيولوجية⁽²⁾، كما وان للمعقدات الفلزية دورا مميزا

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

سواء كان في العمليات الطبيعية البيولوجية أو في مجال عمل الادوية اذ انها تعمل كمضادات فطرية وبكتيرية ومضادات للاورام، لذلك اتجهت الانظار الى دراسة استقرارية المعقدات الجزيئية ومنها السيطرة على تحضير الدواء والجرع المطلوبة وتهيئة أفضل الظروف لحفظ هذا المنتج لفترات طويلة (3) ، ويعد ثابت الاستقرارية دليلا على وجود المعقد في المحلول ، ويمكن حساب تركيز أو قياس فعالية أي من مكونات المزيج عند الاتزان من خلال قيمة ثابت الاستقرارية ، ومع التطور العلمي والتكنولوجي وتوفر الأجهزة المخبرية توسع هذا النوع من البحث العلمي ليشمل دراسات أكثر تفصيلاً لهذا النوع من المعقدات مثل حركية الاستقرار الديناميكي الحراري وميكانيكية تفاعل هذا النوع من المعقدات (4) .

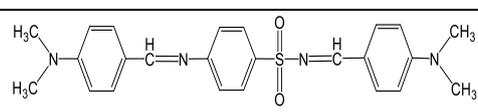
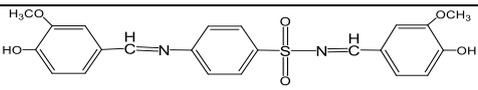
الجزء العملي

1. تحضير قواعد شيف:

1-1. تحضير الليكاندات المشتقة من (Sulfanilamide):

حضر الليكاند المشتق من البارائثاني مثيل امينو بنزليهايد ذو الوزن الجزيئي (149 g.mol^{-1}) مع السلفانيلاميد ذو الوزن الجزيئي (204 g.mol^{-1}) بنسبة مولية (2:1) باذابة (1.72 gm ، 0.01 mol) من السلفانيلاميد في 15 ml من الايثانول المطلق ومزج مع (2.96 gm ، 0.02 mol) من البارائثاني مثيل بنزليهايد المذاب في 10 ml من الايثانول المطلق والمضاف له قطرتين من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد ، سخن المزيج بعملية التصعيد الارجاعي (Reflex) لمدة ساعتين ثم برد المحلول حتى ظهور الراسب رشح المحلول وجفف الراسب وتم اعادة بلورته مرتين بمذيب الهكسان الاعتيادي وذلك للحصول على مادة نقية ، جفف الراسب ثم قيست له درجة الانصهار واخذ له طيف IR و UV ، تم تحضير باقي الليكاندات المشتقة من ادوية السلفا والالديهايدات بالطريقة نفسها (5) .

جدول رقم (1) أسماء ورموز وبعض الخصائص الفيزيائية للقواعد المحضرة وصيغها التركيبية .

الرمز	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي g.mol^{-1}	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$	اللون
L1		434	212 – 215	اصفر غامق
L2		440	197 – 200	اصفر غامق

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

L ₃		376	203 – 205	اصفر
L ₄		381	232- 235	اصفر مخضر
L ₅		384	237 – 239	اصفر باهت
L ₆		354	235 – 238	بني مصفر
L ₇		387	180 -183	برتقالي فاتح
L ₈		384	195 – 198	اصفر غامق
L ₉		357	183 – 185	برتقالي

2. تحضير المعقدات على هيئة محاليل :

يتم ايجاد نسبة الايون الفلزّي المركزي الى الليكاند للمعقد المتكون في المحلول بطريقة التغييرات المستمرة (طريقة

جوب).

3. تحضير المعقدات الصلبة (Preparation of solid Complexes):

3-1. تحضير معقد الكاديوم مع الليكاند (L₃) :

حُضِر المعقد بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.75 gm) من (L₃) المذاب في الكحول الأيثيلي المطلق الى (0.276 gm) من نترات الكاديوم المائية (Cd(NO₃)₂.4H₂O) المذابة في المذيب نفسه، وسخن المزيج بعملية التصعيد في حمام مائي لمدة (60min) ترك جانبا ليبرد لوحظ ظهور راسب رشح وجفف وأعيد بلورته بالهكسان الاعتيادي

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

الساخن للحصول على المعقد بشكله النقي، ثم جفف وتم تشخيصه باستعمال تقنية (IR و UV) وقيست درجة انصهاره.
وبالطريقة نفسها تم تحضير باقي معقدات الكاديوم من الليكاندات المحضرة⁽⁶⁾.

جدول (2) الرموز وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة .

المعقد	λ_{max} (nm)	درجة الانصهار °C	اللون
Cd-L ₁	343	123-125	برتقالي
Cd-L ₂	237	100 – 103	بني
Cd-L ₃	248	174 – 177	اصفر
Cd-L ₄	297	178 – 180	بني
Cd-L ₅	270	250 – 253	اصفر فاتح
Cd-L ₆	289	162 – 165	اصفر
Cd-L ₇	257	80 – 82	بني مصفر
Cd-L ₈	319	----	اصفر
Cd-L ₉	253	146 – 149	اصفر غامق

النتائج والمناقشة

1. الاطياف الالكترونية:

نلاحظ ان الاطوال الموجية لقواعد شيف يختلف موقعها باختلاف المجاميع المعوضة ، اذ ان المجاميع الحاملة للالكترونات مثل النتروجين في مجموعة الامينو والاكسجين في مجموعة الهيدروكسيل والميثوكسي تؤدي الى ازاحة حمراء (طول موجي اطول) لانها تسبب في استتالة النظام بالتعاقب (اي حصول ظاهرة الرنين)⁽⁷⁾ وهذا ملاحظ في القواعد (L₁، L₂، L₄، L₅، L₇، L₈) ، اما القواعد (L₃، L₆، L₉) فان تأثيرات القرب لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو أدت الى التقليل من شدة الانتقال وبالتالي ظهورها باطوال موجية اقل من باقي القواعد⁽⁸⁾. اما الأطياف الألكترونية للمعقدات اعطت حزما جديدة غير موجودة في اطياف الليكاندات واطياف الفلزات كل على حده مما يؤكد تناسق الفلز مع الليكاندات وتكوين المعقدات وهذه الحزم تعود الى نقل الشحنة بين الفلز والليكاند. اذ اظهرت حزما للامتصاص تقع ضمن المدى (305 nm - 363 nm)⁽⁻¹⁾ (27548 - 32786 cm) وهذه الامتصاصات تمثل نقل الشحنة وفي حالات قد تعزى الى حزم الليكاند اذ لوحظ ازاحة الطول الموجي الى الاقصر اي حدوث ازاحة زرقاء . يوضح الجدول (3) الاطوال الموجية والعدد الموجي ومعامل الامتصاص المولاري لليكاندات المحضرة ومعقداتها.

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

جدول (3) الاطوال الموجية والعدد الموجي ومعامل الامتصاص المولاري لليكاندات المحضرة ومعقداتها.

الرمز	λ (nm)	ν (cm^{-1})	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
L ₁	(204),(263),(353)	(49019),(38022),(28328)	(117),(1216),(3235)
Cd-L ₁	(204),(266),(343)	(49019),(37593),(29154)	(116),(1047),(2221)
L ₂	(204),(294),(351)	(49019),(34013),(28490)	(1493),(5000),(727)
Cd-L ₂	(210),(237),(305)	(47619),(42194),(32786)	(1142),(1820),(1204)
L ₃	(203),(240),(345)	(49261),(41666),(28985)	(1534),(1500),(186)
Cd-L ₃	(212),(248),(318)	(47169),(40322),(31446)	(1049),(1137),(725)
L ₄	(203),(245),(361)	(49261),(40816),(27700)	(1574),(1953),(515)
Cd-L ₄	(229),(297),(342)	(43668),(33670),(29239)	(1029),(1392),(931)
L ₅	(203),(278),(360)	(49261),(35971),(27777)	(765),(579),(491)
Cd-L ₅	(210),(270),(314)	(47619),(37037),(31847)	(1176),(1451),(503)
L ₆	(203),(233),(350)	(49261),(42918),(28571)	(1118),(2394),(620)
Cd-L ₆	(218),(289),(363)	(45871),(34602),(27548)	(1351),(1575),(847)
L ₇	(202),(261),(377)	(49504),(38314),(26525)	(1680),(1894),(610)
Cd-L ₇	(218),(257),(323)	(45871),(38910),(30959)	(1279),(1493),(952)
L ₈	(203),(294),(352)	(49261),(34013),(28409)	(1661),(1755),(258)
Cd-L ₈	(228),(319),(355)	(43859),(31347),(28169)	(1224),(1734),(991)
L ₉	(212),(283),(349)	(47169),(35335),(28653)	(1272),(1471),(716)
Cd-L ₉	(222),(253),(310)	(45045),(39525),(32258)	(1199),(1374),(516)

2. حساب ثوابت الاستقرارية وقيم الدوال الترموديناميكية بدرجات حرارية مختلفة:

تم حساب قيمة ثابت الاستقرارية بدرجات حرارية مختلفة وعند التركيز الافضل ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) وبعد أن تم تعيين النسبة التي يتحد فيها الليكاند مع الفلز (1:2) تم الحصول على درجة التفكك (α) من خلال المعادلة الاتية :

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots (1)$$

ومنها تم حساب ثابت الاستقرارية وعند درجات حرارية مختلفة باستعمال المعادلة الاتية :

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

$$K = \frac{1-\alpha}{4*\alpha^3*C^2} \dots\dots\dots (2)$$

اما المعقدات التي كانت نسب الاتحاد فيها(1:1) فتم حساب ثابت الاستقرار لها من المعادلة الاتية :

$$K = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 * C} \dots\dots\dots (3)$$

ان التغير في قيم ثوابت الاستقرار مع درجات الحرارة يجعل عملية حساب الدوال الترموديناميكية (ΔH ، ΔG)، و (ΔS) أمراً يسيراً ، اذ تم حساب الانتالبي (ΔH) من دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة K وذلك بتطبيق معادلة فانن هوف والمتمثلة بالمعادلة (4) وبرسم العلاقة الخطية بين $\ln K$ ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) نحصل على الميل المساوي إلى $-\frac{\Delta H}{R}$ والذي منه يمكن حساب قيمة التغير في الانتالبي⁽⁹⁾.

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + A \dots\dots\dots (4)$$

كما تم حساب طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة (5) :

$$\Delta G = - RT \ln K \dots\dots\dots (5)$$

وبالتالي يمكن حساب التغير في الانتروبي (ΔS) من العلاقة (6) كما ذكر في الفصل الاول .

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \dots\dots\dots (6)$$

توضح الجداول من (4)، (5) قيم ثوابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة .

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

جدول (4) قيم ثوابت الاستقرارية لمعقدات الكاديوم بدرجات حرارية مختلفة .

المعقد	T K°	A _s	A _m	α	K	ln K
Cd- L ₁	288	0.762	1.525	0.50	5.00×10 ⁴	10.81
	293	0.724	1.541	0.53	4.43×10 ⁴	10.69
	298	0.679	1.509	0.55	4.09×10 ⁴	10.61
	303	0.628	1.497	0.58	3.62×10 ⁴	10.49
	308	0.573	1.471	0.61	3.19×10 ⁴	10.37
Cd- L ₂	288	0.469	1.147	0.60	3.33×10 ⁴	10.41
	293	0.411	1.211	0.66	2.57×10 ⁴	10.15
	298	0.455	1.286	0.70	2.14×10 ⁴	9.97
	303	0.351	1.350	0.74	1.75×10 ⁴	9.77
	308	0.287	1.367	0.79	1.32×10 ⁴	9.49
Cd- L ₃	288	0.132	1.209	0.89	1.10×10 ⁹	18.51
	293	0.109	1.222	0.91	9.00×10 ⁷	18.31
	298	0.063	1.271	0.95	5.00×10 ⁷	17.72
	303	0.038	1.299	0.97	3.00×10 ⁷	17.21
	308	0.026	1.327	0.98	2.00×10 ⁷	16.81
Cd- L ₄	288	0.536	1.073	0.50	2.50×10 ⁹	21.63
	293	0.511	1.113	0.54	2.20×10 ⁹	21.51
	298	0.559	1.272	0.56	1.56×10 ⁹	21.17
	303	0.534	1.303	0.59	1.24×10 ⁹	20.94
	308	0.511	1.347	0.62	9.79×10 ⁸	20.72
Cd- L ₅	288	0.548	1.372	0.60	1.15×10 ⁹	20.87
	293	0.447	1.399	0.68	6.36×10 ⁸	20.27
	298	0.387	1.437	0.73	4.34×10 ⁸	19.88
	303	0.343	1.492	0.77	3.15×10 ⁸	19.56
	308	0.278	1.549	0.82	2.04×10 ⁸	19.13

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

جدول (5) قيم ثوابت الاستقرارية لمعقدات الكاديوم بدرجات حرارية مختلفة .

المعقد	T K°	A _s	A _m	α	K	ln K
Cd- L ₆	288	0.109	0.995	0.89	1.10×10 ⁹	18.51
	293	0.073	1.051	0.93	7.00×10 ⁷	18.06
	298	0.056	1.132	0.95	5.00×10 ⁷	17.72
	303	0.035	1.191	0.97	3.00×10 ⁷	17.21
	308	0.024	1.247	0.98	2.00×10 ⁷	16.81
Cd- L ₇	288	0.327	0.861	0.62	9.97×10 ⁸	20.72
	293	0.278	0.899	0.69	5.90×10 ⁸	20.19
	298	0.228	0.913	0.75	3.70×10 ⁸	19.73
	303	0.187	0.939	0.80	2.44×10 ⁸	19.31
	308	0.161	0.952	0.83	1.85×10 ⁸	19.04
Cd- L ₈	288	0.284	0.593	0.52	2.14×10 ⁹	21.48
	293	0.286	0.637	0.55	1.69×10 ⁹	21.24
	298	0.304	0.709	0.57	1.45×10 ⁹	21.09
	303	0.321	0.785	0.59	1.25×10 ⁹	20.94
	308	0.322	0.827	0.61	1.07×10 ⁹	20.79
Cd- L ₉	288	0.059	0.591	0.90	1.00×10 ⁸	18.42
	293	0.053	0.673	0.92	8.00×10 ⁷	18.19
	298	0.042	0.713	0.94	6.00×10 ⁷	17.90
	303	0.030	0.757	0.96	4.00×10 ⁷	17.50
	308	0.023	0.792	0.97	3.00×10 ⁷	17.21

ان جميع النتائج التي تم التوصل اليها تثبت ان الاستقرارية تزداد حسب التسلسل الاتي : (L₁>L₂>L₃) ، (L₄>L₅>L₆) ، (L₈>L₇>L₉) ، ان سبب هذه الاستقرارية يعود على ان الليكاندات المشتقة من p-dimethylaminobenzaldehyde تكون اكثر استقرارا من الليكاندات المشتقة من 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde وهي بدورها اكثر استقرارا من الليكاندات المشتقة من 2-hydroxybenzaldehyde ، ان تفسير هذه الاستقرارية هو ان المجموعة الدافعة تزيد من الاستقرارية عن طريق نشر الشحنة .

اما تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدات تمت ملاحظته من خلال الجداول (6) و(7) وهذا يعني تأثير الدوال الترموديناميكية بدرجة الحرارة اذ لوحظ ان التداخل بين الفلزين والليكاندات هي تفاعلات باعثة للحرارة (ΔH) سالبة وتشير قيمها العالية الى حدوث تفاعل كيميائي يدعم تكوين المعقدات .

وتشير قيم (ΔG°) السالبة الى ان تكوين المعقدات قيد الدراسة يمكن ان يحدث بصورة تلقائية وهذا يدعم هذه الدراسات لوجود (Cd) في النظام البيولوجي لجسم الانسان (11,10) ، ولكون هذه المعقدات تلقائية مما يدفعنا للأهتمام بمزايا هذا النوع من

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

المعقدات الايجابية والافادة منها او السلبية من اجل تجنبها ، وتشير قيم (ΔS°) الموجبة إلى زيادة الانتروبي (والتي كانت مصاحبة للمعقدات الأكثر استقراراً) .

جدول (6) قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الكاديوم بدرجات حرارية مختلفة .

المعقد	T K°	K	ln K	ΔG° kJ.mol ⁻¹	ΔG° kJ.mol ⁻¹	ΔH° kJ.mol ⁻¹	ΔS° J.mol ⁻¹ .k ⁻¹	ΔS° J.mol ⁻¹ .k ⁻¹
Cd- L ₁	288	5.00×10 ⁴	10.81	- 25.88	- 26.23	- 15.72	+ 35.27	+ 35.27
	293	4.43×10 ⁴	10.69	- 26.04			+ 35.22	
	298	4.09×10 ⁴	10.61	- 26.28			+ 35.43	
	303	3.62×10 ⁴	10.49	- 26.42			+ 35.31	
	308	3.19×10 ⁴	10.37	- 26.55			+ 35.16	
Cd- L ₂	288	3.33×10 ⁴	10.41	- 24.92	- 24.65	- 60.00	- 121.80	- 118.66
	293	2.57×10 ⁴	10.15	- 24.72			- 120.40	
	298	2.14×10 ⁴	9.97	- 24.70			- 118.45	
	303	1.75×10 ⁴	9.77	- 24.61			- 116.79	
	308	1.32×10 ⁴	9.49	- 24.30			-115.90	
Cd- L ₃	288	1.10×10 ⁹	18.51	- 44.32	- 43.84	- 56.43	- 42.04	- 42.21
	293	9.00×10 ⁷	18.31	- 44.60			- 40.37	
	298	5.00×10 ⁷	17.72	- 43.90			- 42.04	
	303	3.00×10 ⁷	17.21	- 43.35			- 43.16	
	308	2.00×10 ⁷	16.81	- 43.04			- 43.47	
Cd- L ₄	288	2.50×10 ⁹	21.63	- 51.79	- 52.48	- 34.79	+ 59.02	+ 59.00
	293	2.20×10 ⁹	21.51	- 52.39			+ 60.06	
	298	1.56×10 ⁹	21.17	- 52.45			+ 59.26	
	303	1.24×10 ⁹	20.94	- 52.75			+ 59.27	
	308	9.79×10 ⁸	20.72	- 53.05			+ 57.43	
Cd- L ₅	288	1.15×10 ⁹	20.87	- 49.97	- 49.36	- 61.22	- 39.06	- 39.76
	293	6.36×10 ⁸	20.27	- 49.37			- 40.44	
	298	4.34×10 ⁸	19.88	- 49.25			- 40.16	
	303	3.15×10 ⁸	19.56	- 49.27			- 39.43	
	308	2.04×10 ⁸	19.13	- 48.98			- 39.74	

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

جدول (7) قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الكاديوم بدرجات حرارية مختلفة .

المعقد	T K°	K	ln K	ΔG° kJ.mol ⁻¹	ΔG° kJ.mol ⁻¹	ΔH kJ.mol ⁻¹	ΔS° J.mol ⁻¹ .k ⁻¹	ΔS° J.mol ⁻¹ .k ⁻¹
Cd- L ₆	288	1.10×10 ⁹	18.51	- 44.32	- 43.72	- 61.85	- 60.86	- 60.83
	293	7.00×10 ⁷	18.06	- 43.99			- 60.95	
	298	5.00×10 ⁷	17.72	- 43.90			- 60.23	
	303	3.00×10 ⁷	17.21	- 43.35			- 61.05	
	308	2.00×10 ⁷	16.81	- 43.04			- 61.07	
Cd- L ₇	288	9.97×10 ⁸	20.72	- 49.61	-48.01	- 61.85	- 42.50	- 43.07
	293	5.90×10 ⁸	20.19	- 49.18			- 43.24	
	298	3.70×10 ⁸	19.73	- 48.88			- 43.52	
	303	2.44×10 ⁸	19.31	- 48.64			- 43.59	
	308	1.85×10 ⁸	19.04	- 48.75			- 42.53	
Cd- L ₈	288	2.14×10 ⁹	21.48	- 51.43	- 52.28	- 24.52	+ 93.43	+ 93.15
	293	1.69×10 ⁹	21.24	- 51.74			+ 92.90	
	298	1.45×10 ⁹	21.09	- 52.25			+ 93.05	
	303	1.25×10 ⁹	20.94	- 52.75			+ 93.16	
	308	1.07×10 ⁹	20.79	- 53.23			+ 93.21	
Cd- L ₉	288	1.00×10 ⁸	18.42	- 44.10	- 44.17	- 45.20	- 3.81	- 3.42
	293	8.00×10 ⁷	18.19	- 44.31			- 3.03	
	298	6.00×10 ⁷	17.90	- 44.34			- 2.88	
	303	4.00×10 ⁷	17.50	- 44.08			- 3.69	
	308	3.00×10 ⁷	17.21	- 44.06			- 3.70	

4. اطياف الاشعة تحت الحمراء:

يمثل الجدول (8) مواقع امتصاص ليكاندات قواعد شيف المحضرة ومعقداتها اذ تملك هذه مواقع لحزم الامتصاص ويعزى ذلك الى التناسق بين الذرات المانحة للليكاندات مع الفلز، اذ ظهرت حزمة امتصاص (C=N) ضمن المدى 1603 (cm⁻¹) (12)، وكذلك ظهور حزمة جديدة ضمن المدى (573 – 541 cm⁻¹) العائدة الى اصرة (M-N) (13)، اما حزمة امتصاص (C=N) الحلقية ظهرت ضمن المدى (1591 – 1547 cm⁻¹) مما يؤكد اشتراكها في عملية التناسق (14)، وكذلك لوحظ ان حزمة (SO₂) في المعقدين (Cd-L₁, Cd-L₂) تغيرت في الشكل والتردد وهذا يدل على اشتراك المجموعة بالتناسق مع الفلز (15)، كما حدد الباحثون (13) حزم التارجح في المعقدات المائية تقع ضمن المدى (880–650 cm⁻¹) للأملاح اللاعضوية للماء المتناسق، وهذا ما لوحظ في المعقدات قيد الدراسة اذ لوحظ ظهور حزمة تقع ضمن المدى (740 – 837 cm⁻¹) العائدة الى اصرة M-OH₂ مما يؤكد اشتراك جزيئات الماء في التناسق.

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

جدول (8) بعض الحزم المهمة والاساسية في طيف الاشعة تحت الحمراء للكينادات المشتقة من السلفانيلاميد ومعقداتها
بوحدرة cm^{-1} :

الرمز	C=N	C=C	OH	C=C-H Aro.	C-H Alph	SO ₂ Sym. AsSym	N-H Slpha	M-N	M-O	C=N ring
L ₁	1603	1432	--	3283	2920	1149 1332	--	--	--	--
Cd-L ₁	1612	1549	3536	3326	2922	1152 1375	--	553	827	--
L ₂	1630	1463	3358	3084	2962	1151 1306	--	--	--	--
Cd-L ₂	1627	1450	3320	3241	2966	1149 1360	--	541	737	--
L ₃	1617	1498	3342	3064	--	1165 1312	--	--	--	--
Cd-L ₃	1618	1448	3350	3251	--	1157 1308	--	550	--	--
L ₄	1654	1492	--	3102	2937	1156 1325	3259	--	--	1594
Cd-L ₄	1653	1442	3354	3107	2943	1151 1325	3255	550	800	1587
L ₅	1652	1491	3425	3039	2938	1157 1326	3260	--	--	1594
Cd-L ₅	1655	1437	3357	3105	2935	1153 1323	3259	550	--	1583
L ₆	1619	1491	3083	2933	--	1166 1341	3038	--	--	1583
Cd-L ₆	1651	1441	3354	3105	--	1153 1331	3259	569	802	1587
L ₇	1619	1465	3417	3054	2872	1160 1286	3158	--	--	1594
Cd-L ₇	1622	1469	3384	3143	2893	1151 1331	3263	542	783	1591
L ₈	1617	1470	--	3143	2924	1181 1370	3287	--	--	1605
Cd-L ₈	1603	1464	3475	3230	2924	1165 1387	3388	573	--	1547
L ₉	1616	1475	3066	2927	2844	1166 1280	2972	--	--	1588
Cd-L ₉	1618	1469	3471	3143	2979	1161 1383	3298	569	837	1583

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

4. قياسات التوصيلية الكهربائية لليكاندات المحضرة ومعقداتها:

تم قياس التوصيل الكهربائي لمحاليل الليكاندات المحضرة ومعقداتها في مذيب الايثانول المطلق لغرض التعرف على الصيغة التي توجد فيها الأيونات المكونة للمركب المعقد وبصورة خاصة الأيونات اللاعضوية السالبة، ويتم التعرف على نوع الالكترونوليت من قيم التوصيل الكهربائي من خلال مقارنتها مع قيم نموذجية⁽¹⁶⁾، يبين الجدول (9)، القيم لليكاندات المحضرة ومعقداتها بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ وبدرجة حرارة 298K.

جدول (9) قيم التوصيلية الكهربائية لليكاندات المحضرة ومعقداتها بمذيب الايثانول وبتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ وبدرجة حرارة 298K.

الرمز	L (SB) $\mu\text{s.cm}^{-1}$	L (SB+Cd) $\mu\text{s.cm}^{-1}$	الصيغة المقترحة
L ₁	0.8	11.8	[Cd(L ₁) (NO ₃) ₂ (OH ₂)]
L ₂	60.6	37.2	[Cd(L ₂) (NO ₃)(OH ₂) ₂]
L ₃	63.3	27.8	[Cd(L ₃) ₂ (NO ₃) ₂]
L ₄	61.8	36.8	[Cd(L ₄) ₂ (NO ₃)(OH ₂)]
L ₅	3.5	4.5	[Cd(L ₅) ₂ (NO ₃) ₂]
L ₆	61.2	43.8	[Cd(L ₆) ₂ (NO ₃)(OH ₂)]
L ₇	62.2	36.2	[Cd(L ₇) ₂ (NO ₃)(OH ₂)]
L ₈	70.4	24.4	[Cd(L ₈) ₂ (NO ₃) ₂]
L ₉	66.2	39.2	[Cd(L ₉) ₂ (NO ₃)(OH ₂)]

نلاحظ من الجدول اعلاه ان التوصيلية الكهربائية للمعقدات قليلة جدا وهذا يعني ان بعض المعقدات تكون متعادلة ولا وجود لأيونات سالبة خارج الكرة التناسقية اما المعقدات (Cd-L₉، Cd-L₇، Cd-L₄، Cd-L₂) فأنها اعطت قيم للتوصيلية الكهربائية تقع ضمن المدى $(35.2 - 43.8) \mu\text{s.cm}^{-1}$ أي ان هذه المعقدات موصلة بنسبة (1:1)، كذلك نلاحظ انخفاضا في قيم التوصيلية للمعقدات وهذا يعود الى قلة حرية حركة الأيونات في المحلول⁽¹⁷⁾.

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

المصادر

1. Sanchez C.O, Huaiquimilla D., Sobarzo P, Abello R.and Silva R, "Low band gap Schiff base polymers obtained by complexation with Lewis acids", Polym. Bull.,70, (2013) .
2. Arora M., Saravanan J., Mohan S. and Bhattachrjee S., "Synthesis and characterization and antimicrobial activity of some Schiff base of 2- amino -N- (p-acetamidophenylcarboxamido) - 4,5,6,7- tetra methylene thiophenes", Int.J. Pharm. Sci., 5(1), (2013) .
3. فاتن حكمت فاضل الجوادي ، " دراسة عملية ونظرية لحساب ثوابت استقرار المعقدات الناتجة من تفاعل عدد من اصباغ الازو مع بعض العناصر الانتقالية "، رسالة ماجستير، جامعة الموصل،(2013).
4. Zaida A. A., Farooqui M., and Janrao D. M., "Study of Stability Constants of Biological Active Molecular (drug) Using Potentiometric Titeration Technique", J. Chem. Biol. and Phys. Sci., 2(1), PP:67_81, (2012).
5. أحمد حاتم، " الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعدد من المعقدات المشتقة من بعض قواعد شيف مع كل من ايونات النحاس والنيكل " ، رسالة ماجستير، جامعة تكريت ، (2014).
6. A.K.A-Al.Taie , D.M.Yako , Ghassan .S.Dawood, "Study the Stability of Some Schiff bases from 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde with Some Ions" , J.AL- Nahreen 1,16(2),pp:1_15, (2013) .
7. عبد المحسن عبد الحميد الحيدري ، " التحليل الكيميائي الآلي "، المكتبة الوطنية دار الكتب والوثائق ، جامعة بغداد (1992) ،
8. 8. R.M. Silverstein, F. X. Webster, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 6th Ed., John Wiley and Sons, New York, (1998).
9. Atkins, P.W., " Physical Chemistry ", 6th Edition, Oxford University press,(2001).
10. مصطفى احسان عبد الغني و المختار سعد عز الدين، "الكيمياء اللاعضوية والتناسقية" ، المكتبة الوطنية دار الكتب والوثائق ، جامعة الموصل ، (1988) .
11. Fouzia. S.Rehmani and Qudsia. K, and Staffclinic ,Z.M.C, " Thermodynamic Study of Trase Metal Complexes with Hydroxamatc Drug of Iron overload", Pakistan ,J. of Bio. Sci., 2(4), PP:1514_1517, (1999) .

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الترموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون الكاديوم

عامر فاضل داود ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين و ونام أحمد محمود

12. Khalaji A. D., Grivani G., Seyyedi M., Fejfarova K. and Dusek M., "Zinc(II) and mercury(II) complexes $[Zn((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})I_2]$ and $[Hg((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})Br_2]$ with the bidentate Schiff base ligand (2,6 Cl-ba)₂en: Synthesis, characterization and crystal structures", Polyhedron, 49, pp. 19–23, (2013).
13. A. A. Irzoqi, "Synthesis and characterization of some complexes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} with ligands substitute 4-(dimethylamine) benzylidene", J.Tikrit for pure science, 16(3),pp:129_135, (2011) .
14. Durak D., Delikanl A., Demetgu C., Kani I. and Serin S., "Crystal structure of an unsymmetrical Schiff base, immobilization of its cobalt and manganese complexes on a silica support, and catalytic studies", Transition Met Chem., 38, pp: 199–206, (2013).
15. Patel D. P, Prajapati S. P and Patel P. S., "Gravimetric determination of the Cu (II) with Schiff bases derived from sulfa drugs and 2-hydroxy – 1 – naphthaldehyde / benzoylacetone" , R.J.P.B.C.S.,3(1), p. 2, (2012).
16. Sallomi I.J. and Shaheen A.J., "Complexes of zirconium (IV) with some benzoin derivatives", Mu'tah, Jordan, Vol. 10, 93, (1995).
17. Saeed , A.A., Watton , M.H., and Sultan , A.W., "The Effect of Temperature and Kinetic of hydrolysis of some β -diketone Schiff base " ., Thermochemica Acta , Vol . 67 , (1983).