دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الثرموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة من بعض قواعد شيف مع ايون المنغنيز

عامر فاضل داود النعيمي *، عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي و وئام 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 بنزلديهايد) ، (اورثو هيدروكسي بنزلديهايد) كليكاندات مع ايون المنغنيز ، اذ شخصت الليكاندات ومعقداتها بواسطة تقنيات الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية كما تم قياس درجة الانصهار وقياس التوصيلية الكهربائية وقياسات الخصائص المغناطيسية ، اذ بينت الدراسة الطيفية ان نسبة الاتحاد بين (فلز : ليكاند) هي (2:1) كما بينت الدراسة ان المعقدات المحضرة لها استقرارية عالية وان قيم ثابت الاستقرار تنخفض بأرتفاع درجة الحرارة وهذا يؤثر على قيم الدوال الثرموديناميكية، كما بينت قياسات التوصيلية ان المعقدات المحضرة غير الكتروليتية باستثناء المعقد ($Mn\text{-}L_7$) له توصيلية كهربائية بنسبة (1:1) وكذلك اظهرت قياسات الخصائص المغناطيسية ان الشكل المقترح للمعقدات المحضرة هو ثماني السطوح .

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

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الثرموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة
من بعض قواعد شيف مع ايون المنغنيز

عامر فاضل داود النعيمي ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي و وئام أحمد محمود

Study of Stability and Calculate Thermodynamic Functions of a Number Complexes Derived from some Schiff Bases with Manganese 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 03 July 2016

Abstract

This study Includes the preparation of complexes metal by reacting the Schiff bases derived from some sulfa drugs with vanillin , para-dimethyl amino benzaladehyde and Ortho- hydroxyl benzaldehyde . The Schiff bases and complexes were identified by FT-IR, UV-Vis spectra melting points, molar conductance, and magnetic susceptibility. The data of spectroscopic studies of the complexes showed that the ratio of metal : ligand obtained were (1:2), also it showed the high Stability of the complexes and . Stability constant were decreased when the temperature increased , so this effected to thermodynamic functions. The data of molar conductance of the complexes showed that these complexes were non electrolyte , while has the complex (Mn-L7) except molar conductance by ratio (1:1) . The data of magnetic susceptibility of the complexes showed that the proposed geometry of the complexes was octahedral.

Keywords: Schiff bases, sulfa drugs, complexes metal.

المقدمة

ان لدراسة الاستقرارية للمعقدات الفلزية أهمية بالغة اذ زاد الاهتمام بهذا النوع من البحث ليشمل دراسات أكثر تفصيلاً لهذا النوع من المعقدات مثل حركية الاستقرار الديناميكي الحراري وميكانيكية التفاعل [1] ، ففي مجال الديناميك الحراري تتركز جميع النتائج على التغيرات الحاصلة في الطاقة الحرة والانتروبي التي تصاحب التفاعل ، ويكون من الممكن استنباط اتجاه التفاعل من معرفة قيم التغير في الطاقة الحرة وثابت التوازن[2] ، وان قيم ثوابت الأستقرار للمعقدات الفلزية المتكونة مع الادوية تعد مهمة لتحديد الجرعة الملائمة للدواء وتأثيراته مع وجود كل مكونات مصل الدم ، وإن ثابت الاستقرار يمثل مقياسا لقوة التداخل بين الفلز والليكند من خلال قوة الاصرة فلز _ ليكند [3] ، لذلك استعملت المعقدات ممزوجة الليكاند كوسيلة من قبل المختصين لدراسة صفات تفاعلات الفلز مع الليكاند في الماء والسوائل البايولوجية[1]، وتوجد الايونات الفلزية بتراكيز معينة في السوائل البيولوجية وان حدوث أي تغير في هذه التراكيز سوف يؤثر سلبا على الكائن الحي [4-6] . فاذا كان تركيز هذه الايونات اقل من الحد الطبيعي لها فإن ذلك ينعكس على العمليات البيولوجية التي تقوم بها هذه الايونات وعلى العكس من ذلك يمكن ان يكون تركيز الايونات لدى بعض الناس اعلى من الحد الطبيعي وذلك نتيجة لامراض معينة يصابون بها تكون سببا في اطلاق المعادن في الدم ، ويمكن تخفيض تركيز هذه الفلزات في الدم والادرار عن طريق استخدام الادوية كليكندات [1][7] . سيتم في هذا البحث تحضير عدد من قواعد شيف ومعقداتها مع فلز المنغنيز ودراسة الاستقرارية لهذه المعقدات وكذلك حساب الدوال الثرموديناميكية بالاضافة الى قياس التوصيلية الكهربائية لها وكذلك القياسات المغناطيسية .

الجزء العملي

1. تحضير قواعد شيف:

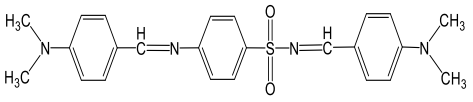
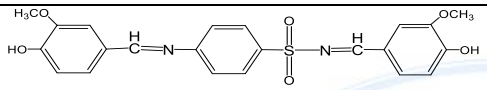
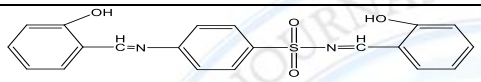
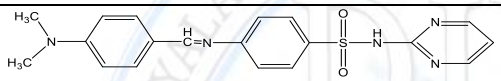
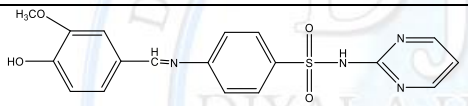
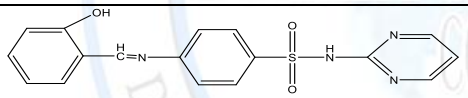
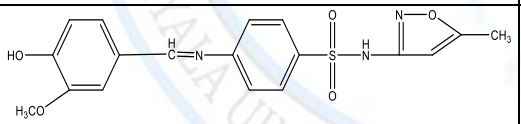
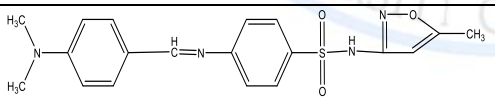
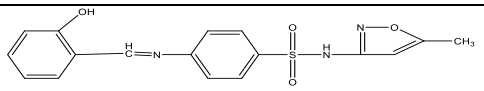
1-1. تحضير الليكاندات المشتقة من (Sulfanilamide):

حضر الليكاند المشتق من البارا ثنائي مثيل امينو بنزلديهايد مع السلفانيلامايد بنسبة مولية (2:1) وذلك باذابة (1.72gm ، 0.01 mol) من السلفانيلامايد في 15 ml من الايثانول المطلق ومزج مع (2.96 gm ، 0.02 mol) من الباراثنائي مثيل بنزلديهايد 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 وأخذ له طيف IR وUV ، تم تحضير باقي الليكاندات المشتقة من ادوية السلفا والالديهايدات بالطريقة نفسها[8] .

دراسة الاستقرارية وحساب الدوال الثرموديناميكية لعدد من المعقدات المشتقة من بعض قواعد شيف مع ايون المنغنيز

عامر فاضل داود النعيمي ، عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي و وئام أحمد محمود

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

الرمز	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي $g.mol^{-1}$	درجة الانصهار C°	اللون
L_1		434	212 – 215	اصفر غامق
L_2		440	197 – 200	اصفر غامق
L_3		376	203 – 205	اصفر
L_4		381	235- 232	اصفر مخضر
L_5		384	237 – 239	اصفر باهت
L_6		354	235 – 238	بني مصفر
L_7		387	183- 180	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 الفلزي المركزي الى الليكاند للمعقد المتكون في المحلول بطريقة التغييرات المستمرة (طريقة جوب) عند اعظم قيمة للطول الموجي المعقد (λ_{max}).

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

1-3. تحضير معقد المنغنيز مع الليكاند الاول (L_1) :

حُضر المعقد بنسبة مولية (فلز: ليكاند) (2:1) من إضافة (0.179gm) من كلوريد المنغنيز المائي ($MnCl_2.4H_2O$) المذاب في الكحول الأثيلي المطلق إلى(0.868 gm) من (**L_1**) المذاب في المذيب نفسه، وسخن المزيج بعملية التصعيد في حمام مائي لمدة (60min) ترك جانبا ليبرد لوحظ ظهور راسب رشح وجفف وأعيد بلورته بالهكسان الاعتيادي الساخن للحصول على المعقد بشكله النقي، جفف الراسب وأخذ له طيف (IR وUV) وقيست درجة انصهاره، و بالطريقة نفسها حضرت باقي المعقدات [9] . الجدول ادناه يوضح الرموز وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة.

جدول (2) الرموز وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة.

المعقد	λ_{max} (nm)	درجة الانصهار °C	اللون
Mn-L_1	341	90 – 93	برتقالي فاتح
Mn-L_2	280	212 – 214	اصفر غامق
Mn-L_3	253	155 – 157	اصفر غامق
Mn-L_4	274	152 – 154	بني مصفر
Mn-L_5	270	225 – 227	اصفر فاتح
Mn-L_6	278	----	اصفر
Mn-L_7	229	227 – 229	برتقالي فاتح
Mn-L_8	247	166 – 168	بني مصفر
Mn-L_9	258	170 – 172	اصفر

--- تعني ان المادة لزجة .

النتائج والمناقشة

1. الاطياف الالكترونية:

نلاحظ من خلال الجدول (3) ان الاطوال الموجية لقواعد شيف يختلف موقعها بأختلاف المجاميع المعوضة ، اذ ان المجاميع الحاملة للألكترونات مثل النتروجين في مجموعة الامينو والاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل والميثوكسي تؤدي الى ازاحة حمراء (طول موجي اطول) لانها تسبب في استطالة النظام بالتعاقب (اي حصول ظاهرة الرنين)[10] وهذا مالوحظ في القواعد (L_1، L_2،L_4،L_5،L_7،L_8)، اما القواعد (L_3،L_6، L_9) فأن تأثيرات القرب لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو أدت الى التقليل من شدة الانتقال وبالتالي ظهورها باطوال موجية اقل من باقي القواعد[11] 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، كما نلاحظ ان الأطياف الألكترونية للمعقدات اظهرت حزم امتصاص تقع بحدود(300 - 375 nm) ($26666 - 33333 cm^{-1}$) وهذه الحزم تعود الى نقل الشحنة بين الفلز والليكاند [12]، اذ لوحظ انزياح الطول الموجي الى الاقصر اي حدوث ازاحة زرقاء ، يوضح الجدول (3) الاطوال الموجية والعدد الموجي ومعامل الامتصاص المولاري لليكاندات المحضرة ومعقداتها.

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

الرمز	λ (nm)	υ (cm^{-1})	ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
L_1	(204)،(263),(353)	(49019)،(38022),(28328)	(117)،(1216),(3235)
Mn-L_1	(264),(301),(341)	(37878),(33222),(29325)	(1074),(1505),(1876)
L_2	(204),(294),(351)	(49019),(34013),(28490)	(1493),(5000),(727)
Mn-L_2	(232),(280),(345)	(43103),(35714),(28985)	(1105),(1325),(937)
L_3	(203),(240),(345)	(49261),(41666),(28985)	(1534),(1500),(186)
Mn-L_3	(224),(253),(322)	(44642),(39525),(31055)	(1531),(2137),(761)
L_4	(203),(245),(361)	(49261),(40816),(27700)	(1574),(1953),(515)
Mn-L_4	(230),(274),(375)	(43478),(36496),(26666)	(2061),(2951),(862)
L_5	(203),(278),(360)	(49261),(35971),(27777)	(765),(579),(491)
Mn-L_5	(225),(270),(351)	(44444),(37037),(28490)	(1275),(1806),(962)
L_6	(203),(233),(350)	(49261),(42918),(28571)	(1118),(2394),(620)
Mn-L_6	(221),(278),(340)	(45248),(35971),(29411)	(1092),(1541),(891)
L_7	(202),(261),(377)	(49504),(38314),(26525)	(1680),(1894),(610)
Mn-L_7	(216),(229),(300)	(46296),(43668),(33333)	(2137),(2510),(985)
L_8	(203),(294),(352)	(49261),(34013),(28409)	(1661),(1755),(258)
Mn-L_8	(220),(247),(342)	(45454),(40485),(29239)	(1913),(2246),(925)
L_9	(212),(283),(349)	(47169),(35335),(28653)	(1272),(1471),(716)
Mn-L_9	(231),(258),(354)	(43290),(38759),(28248)	(1347),(1936),(727)

2. حساب ثوابت الاستقرارية وقيم الدوال الثرموديناميكية بدرجات حرارية مختلفة

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

$$\alpha = \frac{A_m - A_S}{A_m} \quad .....(1)$$

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

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

اذ ان :

α : درجة التفكك المعقد .

A_m : هي أعلى امتصاصية للمعقد .

A_s : هي أقل امتصاصية للمعقد.

K : ثابت الاستقرار .

C : التركيز .

ان التغير في قيم ثوابت الاستقرار مع درجات الحرارة يجعل عملية حساب الدوال الثيرموداينميكية (ΔG°، ΔH°، وΔS°) أمراً يسيراً ، اذ تم حساب الانثالبي(ΔH) من دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة K وذلك بتطبيق معادلة فانت هوف والمتمثلة بالمعادلة (3) 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 الانثالبي[13].

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{R\,T} + C \quad ..... (3)$$

كما تم حساب طاقة جبس الحرة باستخدام المعادلة (4) :

$\Delta G = - RT \ln K$ ….. (4)

وبالتالي يمكن حساب التغير في الانتروبي(ΔS) من العلاقة (5).

$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ …… (5)

يوضح الجدول (4) قيم ثوابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة .

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

المعقد	T K°	A_S	A_m	α	K	ln K
Mn- L_1	288	0.093	0.145	0.35	9.47×10^{11}	27.57
	293	0.337	0.571	0.41	5.35×10^{11}	27.00
	298	0.057	0.114	0.48	2.95×10^{11}	26.41
	303	0.673	1.372	0.51	2.30×10^{11}	26.16
	308	0.488	1.083	0.55	1.69×10^{11}	25.85
Mn- L_2	288	0.562	1.517	0.63	9.25×10^{10}	25.25
	293	0.367	1.183	0.69	5.89×10^{10}	24.80
	298	0.222	0.791	0.72	4.68×10^{10}	24.57
	303	0.248	1.032	0.76	3.41×10^{10}	24.25
	308	0.182	0.869	0.79	2.66×10^{10}	24.00
Mn- L_3	288	0.275	1.149	0.76	3.41×10^{10}	24.25
	293	0.209	1.302	0.84	1.68×10^{10}	23.54
	298	0.135	1.251	0.89	1.08×10^{10}	23.10
	303	0.075	1.512	0.95	3.64×10^{9}	22.01
	308	0.044	1.690	0.97	2.05×10^{9}	21.44
Mn- L_4	288	0.209	0.331	0.37	7.77×10^{11}	27.37
	293	0.275	0.481	0.43	4.48×10^{11}	26.82
	298	0.470	0.226	0.48	2.95×10^{11}	26.41
	303	0.531	1.145	0.53	1.97×10^{11}	26.00
	308	0.514	1.194	0.57	1.45×10^{11}	25.69
Mn- L_5	288	0.115	0.365	0.68	6.36×10^{10}	25.02
	293	0.099	0.331	0.70	5.47×10^{10}	24.72
	298	0.086	0.320	0.73	4.34×10^{10}	24.49
	303	0.075	0.310	0.75	3.70×10^{10}	24.33
	308	0.071	0.299	0.76	3.41×10^{10}	24.25
Mn- L_6	288	0.222	1.372	0.83	1.85×10^{10}	23.64
	293	0.223	1.591	0.86	1.37×10^{10}	23.34
	298	0.083	1.402	0.94	4.51×10^{9}	22.23
	303	0.065	1.672	0.96	2.82×10^{9}	21.76

	308	0.032	1.611	0.98	1.32×10^{9}	21.00
Mn- L_7	288	0.221	0.693	0.68	6.36×10^{10}	24.87
	293	0.279	0.961	0.71	5.06×10^{10}	24.64
	298	0.188	0.753	0.75	3.70×10^{10}	24.33
	303	0.188	0.814	0.77	3.14×10^{10}	24.17
	308	0.185	0.925	0.80	2.44×10^{10}	23.91
Mn- L_8	288	0.443	0.725	0.39	6.42×10^{11}	27.18
	293	0.341	0.619	0.45	3.77×10^{11}	26.65
	298	0.446	0.951	0.53	1.97×10^{11}	26. 00
	303	0.498	1.108	0.55	1.69×10^{11}	25.85
	308	0.524	1.309	0.60	1.15×10^{11}	25.46
Mn-L_9	288	0.235	1.179	0.80	2.44×10^{10}	23.91
	293	0.133	1.213	0.89	1.08×10^{10}	23.10
	298	0.089	1.487	0.94	4.51×10^{9}	22.23
	303	0.045	1.507	0.97	2.05×10^{9}	21.44
	308	0.016	1.591	0.99	6.44×10^{8}	20.28

ان جميع النتائج التي تم التوصل اليها تثبت ان الاستقرارية تزداد حسب التسلسل الاتي : $L_1 > L_2 > L_3$ ، $L_4 > L_5 > L_6$ ، $L_8 > L_7 > L_9$ ، 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 تاثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدات تمت ملاحظته من خلال الجدولان (6) و(7) وهذا يعني تأثر الدوال الثرموديناميكية بدرجة الحرارة اذ لوحظ ان التداخل بين الفلز والليكاندات هي تفاعلات باعثة للحرارة (ΔH) سالبة وتشير قيمها العالية الى حدوث تفاعل كيميائي يدعم تكوين المعقدات .

وتشير قيم ($\Delta G°$) السالبة الى ان تكوين المعقدات قيد الدراسة يمكن ان يحدث بصورة تلقائية وهذا يدعم هذه الدراسات لان (Mn) يمكن ان يوجد في النظام البايولوجي لجسم الانسان [15,14] ، ولكون هذه المعقدات تلقائية مما يدفعنا للأهتمام بمزايا هذا النوع من المعقدات الايجابية والافادة منها او السلبية من اجل تجنبها ، وتشير قيم ($\Delta S°$) الموجبة إلى زيادة الانتروبي (والتي كانت مصاحبة للمعقدات الأكثر استقراراً) .

جدول (5) قيم الدوال الثرموديناميكية لمعقدات المنغنيز 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}
Mn- L_1	288	9.47×10^{11}	27.57	66.01 -	65.86-	62.62 -	+11.77	10.87+
	293	5.35×10^{11}	27.00	65.77 -			10.75 +	
	298	2.95×10^{11}	26.41	65.43 -			9.42 +	
	303	2.30×10^{11}	26.16	65.90 -			10.82 +	
	308	1.69×10^{11}	25.85	66.19 -			11.59 +	
Mn- L_2	288	9.25×10^{10}	25.25	60.45 -	60.85-	44.48 -	55.45 +	54.93+
	293	5.89×10^{10}	24.80	60.41 -			54.36 +	
	298	4.68×10^{10}	24.57	60.87 -			55.00 +	
	303	3.41×10^{10}	24.25	61.08 -			54.78 +	
	308	2.66×10^{10}	24.00	61.45 -			55.09 +	
Mn- L_3	288	3.41×10^{10}	24.25	58.06 -	56.59-	10.38 -	165.55 +	155.25 +
	293	1.68×10^{10}	23.54	57.34 -			160.27 +	
	298	1.08×10^{10}	23.10	57.23 -			157.21 +	
	303	3.64×10^{9}	22.01	55.44 -			148.71 +	
	308	2.05×10^{9}	21.44	54.90 -			144.54 +	
Mn- L_4	288	7.77×10^{11}	27.37	65.53-	65.51-	60.98 -	15.79 +	15.20 +
	293	4.48×10^{11}	26.82	65.33-			14.84 +	
	298	2.95×10^{11}	26.41	65.43-			14.93 +	
	303	1.97×10^{11}	26.00	65.49-			14.88 +	
	308	1.45×10^{11}	25.69	65.78-			15.58 +	
Mn- L_5	288	6.36×10^{10}	25.02	59.54-	60.76-	- 23.76	124.23 +	124.15 +
	293	5.47×10^{10}	24.72	60.21-			124.40 +	
	298	4.34×10^{10}	24.49	60.67-			123.85 +	
	303	3.70×10^{10}	24.33	61.29-			123.86 +	
	308	3.41×10^{10}	24.25	62.09-			124.44 +	
Mn- L_6	288	1.85×10^{10}	23.64	56.60-	54.42-	10.00-	161.80 +	149.22 +
	293	1.37×10^{10}	23.34	56.85-			159.89 +	
	298	4.51×10^{9}	22.23	50.07-			134.46 +	
	303	2.82×10^{9}	21.76	54.81-			147.88 +	
	308	1.32×10^{9}	21.00	53.77-			142.11 +	
Mn- L_7	288	6.36×10^{10}	24.87	59.54-	60.38-	34.90-	85.55 +	85.52 +
	293	5.06×10^{10}	24.64	60.02-			85.73 +	
	298	3.70×10^{10}	24.33	60.27-			85.13 +	
	303	3.14×10^{10}	24.17	60.88-			85.74 +	
	308	2.44×10^{10}	23.91	61.22-			85.45 +	
Mn- L_8	288	6.42×10^{11}	27.18	65.08-	64.94-	62.10-	10.34 +	9.52 +
	293	3.77×10^{11}	26.65	64.91-			9.59 +	
	298	1.97×10^{11}	26. 00	64.41-			7.75 +	
	303	1.69×10^{11}	25.85	65.11-			9.93 +	

	308	1.15×10^{11}	25.46	65.19-			10.03 +	
Mn-L_9	288	2.44×10^{10}	23.91	57.25-	54.90-	- 13.00	153.64 +	140.84 +
	293	1.08×10^{10}	23.10	56.27-			147.67 +	
	298	4.51×10^{9}	22.23	55.07-			141.17 +	
	303	2.05×10^{9}	21.44	54.01-			135.34 +	
	308	6.44×10^{8}	20.28	51.93-			126.39 +	

3. اطياف الاشعة تحت الحمراء:

الجدول (6) يمثل مواقع امتصاص ليكاندات قواعد شيف المحضرة ومعقداتها ، اذ لوحظ في طيف المعقدات تغييرا في شكل ومواقع بعض حزم الامتصاص ويعزى ذلك الى التناسق بين الذرات المانحة لليكاندات مع الفلز، اذ ظهرت حزمة امتصاص(C=N) ضمن المدى ($1602 - 1655\ cm^{-1}$)[11] ، وكذلك ظهور حزمة جديدة ضمن المدى($541 - 573\ cm^{-1}$) العائدة الى اصرة (M-N)[16]، اما حزمة امتصاص(C=N) الحلقية ظهرت ضمن المدى ($1539 - 1591 cm^{-1}$) مما يؤكد اشتراكها في عملية التناسق[17].

جدول (6) بعض الحزم المهمة والاساسية في طيف الاشعة تحت الحمراء للكياندات المحضرة ومعقداتها بوحدة 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	--	--	--	--
Mn-L_1	1602	1438	--	3266	2927	1152 1316	--	547	--	--
L_2	1630	1463	3358	3084	2962	1151 1306	--	--	--	--
Mn-L_2	1641	1435	3342	3087	2966	1151 1321	--	546		--
L_3	1617	1498	3342	3064	--	1165 1312	--	--	--	--
Mn-L_3	1618	1452	3357	3248	--	1157 1308	--	550	--	--
L_4	1654	1492	--	3102	2937	1156 1325	3259	--	--	1594
Mn-L_4	1647	1444	3344	3101	2939	1157 1327	3259	561	--	1587
L_5	1652	1491	3425	3039	2938	1157 1326	3260	--	--	1594
Mn-L_5	1651	1433	3354	3105	2939	1157 1319	3255	561	--	1583
L_6	1619	1491	3083	2933	--	1166	3038	--	--	1583

						1341				
Mn-L6	1618	1442	3354	3032	--	1151 1325	3107	565	--	1587
L 7	1619	1465	3417	3054	2872	1160 1286	3158	--	--	1594
Mn-L7	1626	1469	3384	3174	2997	1159 1329	3259	544	789	1591
L 8	1617	1470	--	3143	2924	1181 1370	3287	--	--	1605
Mn-L8	1603	1464	3381	3143	2924	1157 1365	3290	569	--	1539
L 9	1616	1475	3066	2927	2844	1166 1280	2972	--	--	1588
Mn- L9	1614	1473	3381	3153	2999	1153 1369	3294	565	--	1576

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، إذ تدل قياسات التوصيل الكهربائي على تناسق هذه الأيونات أو عدم تناسقها وتستخدم المذيبات العضوية عادة بوصفها وسطا لقياس التوصيل الكهربائي للمعقدات اذ يكون هذا النوع من المذيبات خاملاً تجاه المعقدات ولها ثابت عزل كهربائي عالٍ ولزوجة قليلة[18] ، يبين الجدول(7) قيم التوصيلية الكهربائية لليكاندات المحضرة ومعقداتها بتركيز (1×10^{-3} mol.dm^{-3}) وبدرجة حرارة 298K .

جدول(7) قيم التوصيلية الكهربائية لليكاندات المحضرة ومعقداتها بتركيز(1×10^{-3} mol. dm^{-3}) وبدرجة حرارة 298K .

الرمز	L (SB) μ_s. cm^{-1}	L (SB+Mn) μ_s.cm^{-1}	الصيغة المقترحة
L_1	0.8	0.9	$[Mn(L_1)_2(Cl)_2]$
L_2	60.6	20.4	$[Mn(L_2)_2(Cl)_2]$
L_3	63.3	33	$[Mn(L_3)_2(Cl)_2]$
L_4	61.8	27.7	$[Mn(L_4)_2(Cl)_2]$
L_5	3.5	5.2	$[Mn(L_5)_2(Cl)_2]$
L_6	61.2	30.2	$[Mn(L_6)_2(Cl)_2]$
L_7	62.2	35.2	$[Mn(L_7)_2(Cl)(OH_2)]$
L_8	70.4	31.2	$[Mn(L_8)_2(Cl)_2]$
L_9	66.2	12	$[Mn(L_9)_2(Cl)_2]$

نلاحظ من الجدول (7) ان التوصيلية الكهربائية للمعقدات قليلة جدا وهذا يعني ان المعقدات تكون متعادلة ولا وجود لأيونات سالبة خارج الكرة التناسقية باستثناء المعقد ($Mn\text{-}L_7$) اذ له توصيلية (35.2 $\mu_s.cm^{-1}$) أي ان هذا المعقد موصل بنسبة (1:1)، كذلك نلاحظ انخفاضا في قيم التوصيلية للمعقدات وهذا يعود الى قلة حرية حركة الأيونات في المحلول[19] .

5. القياسات المغناطيسية

ان قيمة الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة حسبت في درجة حرارة 298 K كما جرى تصحيح للدايامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والايونات اللاعضوية وايونات الفلزات باستعمال ثوابت باسكال، اذ حسب العزم المغناطيسي الفعّال من العلاقة الاتية :

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi_A.T} \text{ B.M.} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

$$\chi_A = \chi_m + D \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

$$\chi_m = \chi_g \times M.Wt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

كما حسب معامل التصحيح من العلاقة الاتية :

Σ = D ($g.atom^{-1}$) = عدد الايونات او الذرات للعنصر × قيمة ثابت باسكال التابعة له [20].

$\mu_{eff.}$ = العزم المغناطيسي المؤثر، χ_A = الحساسية الذرية المصححة من وجود المكونات الدايامغناطيسية ، T = درجة الحرارة المطلقة ، χ_m = الحساسية المولارية ، D = معامل التصحيح ،χ_g = الحساسية الغرامية، M .Wt = الوزن الجزيئي .

ان ايون (Mn^{+2}) يفضل معقدات عالية البرم لأن طاقة الأزدواج الألكتروني تكون عالية، اذ ان الشحنة الثنائية الموجبة لاتساعد على اعطاء مجال ليكاندي كبير وعليه تكون جميع معقداته المعروفة عالية البرم، ان قيم ($\mu_{eff.}$) العملية المتوقعة لمعقدات المنغنيز الثنائي ذات البرم العالي تقع ضمن المدى (5.6 -6.1 B.M)[21] وهذا مالوحظ في المعقدات قيد الدراسة اذ اعطت قيم تقع ضمن المدى (5.60 -5.97 B.M) ، يوضح الجدول رقم (8) القيم العملية التي تم الحصول عليها والمعاملات المذكورة انفا .

جدول (8) قيم العزم المغناطيسي التي تم الحصول عليها والحساسية الغرامية وقيم معامل التصحيح والحساسية المولارية والحساسية الذرية المصححة بدرجة حرارة 298 K.

Complex	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$	معامل التصحيح $D \times 10^{-6}$	الحساسية المولارية $\chi_m \times 10^{-6}$	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$	$\mu_{eff.}$
Mn-L_2	11.53	508.31	12428.62	12936.92	5.60
Mn-L_3	13.63	476.72	12947.65	13424.37	5.65
Mn-L_4	15	486.82	14399.07	14885.89	5.95
Mn-L_5	15	484.5	14489.07	14973.57	5.97
Mn-L_8	13.63	475.12	13165.73	13640.85	5.70
Mn- L_9	15	404.42	13679.07	14083.49	5.79

المصادر

1. Z. A. A., Farooqui M., and J. 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).
2. عبد المجيد محمد الدباغ ، بنان احمد عقراوي ،" الحركيات والكيمياء الكهربائية"، المكتبة الوطنية دار ابن الاثير للطباعة والنشر، جامعة الموصل ، (1991) .
3. M. B. K. and U. M. B., "Solution Behavior of Copper Complexes with Antibacterial Drugs and Amino Acids", Der Chemica Sinica, 2(2), (2011) .
4. A.D.Kulierv,"Mixed Ligand praseodymium (III) Complexes with Glycine Methionine and Tartaric acid " , Russian J. of Inorg . Chem . ,Vol.54, No.12,PP:1927_1930, (2009) .
5. O., K.O.,A. , K.O, J.,O.O.,A.,O.O,Nwinyi C.O. and M.A. Allensela, " Fe (III) and Co (II) Complexes of mixed antibiotics: Synthesis , Characterization , antimicrobial potential and their effect on alkaline phosphatase activities of selected Rat Tissues " , Int .J. of phys. Sei., Vol 3, No.8,PP:177_182, (2008) .
6. M. Rammika , " An Ion Imprinted polymer for the Deter Mination of Ni (II) Ion from Mine Tailing Samples" , A thesis Submitted to the Graduate Faculty of Rhodes University ,P.1, (2010) .

7. A. C.Tella and J. A. Obaleye, "Metal – Chelator Therapy: Stability Constants of Transition Metal Complexes of Pyrimidine and Drugs" , Int .J. Chem. Sei., Vol.8, No.3, PP:1675_1683,(2010) .

8. أحمد حاتم، " الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعدد من المعقدات المشتقة من بعض قواعد شيف مع كل من ايونات النحاس والنيكل " ، رسالة ماجستير، جامعة تكريت ، (2014).

9. A.K.A-Al.Taie , D.M.Yako ,and G .S.D., "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) .

10. عبد المحسن عبد الحميد الحيدري ، " التحليل الكيميائي الآلي "، المكتبة الوطنية دار الكتب والوثائق ، جامعة بغداد ، (1992).

11. R.M. Silverstein, F. X. Webster, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 6th Ed., John Wiley and Sons, New York, (1998).

12. A. A. Irzoqi, "Synthesis and characterization of some complexes Zn2+, Cd2+, Hg2+ with ligands substitute 4-(dimethylamine) benzylidene", J.Tikrit for pure science, 16(3), pp:129_135, (2011) .

13. Atkins, P.W.," Physical Chemistry ", 6th Edition, Oxfor University press,(2001).

14. مصطفى احسان عبد الغني و المختار سعد عز الدين، "الكيمياء اللاعضوية والتناسقية" ، المكتبة الوطنية دار الكتب والوثائق ، جامعة الموصل ، (1988) .

15. F. S.Rehmani and Q. K, and S. ,Z.M.C., " Thermodinamic Study of Trase Metal Complexes with Hydroxamatc Drug of Iron overload", Pakistan ,J. of Bio. Sci., 2(4), PP:1514_1517, (1999) .

16. K. A. D., G. G., Seyyedi M., F. K. and D. M., "Zinc(II) and mercury(II) complexes [Zn((2,6-Cl-ba)2en)I2] and [Hg((2,6-Cl-ba)2en)Br2] with the bidentate Schiff base ligand (2,6 Cl-ba)2en: Synthesis, characterization and crystal structures", Polyhedron, 49, pp. 19–23, (2013).

17. D. D., D. A., D. C., K. I. and S. 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).

18. S. I.J. and S. A.J., "Complexes of zirconium (IV) with some benzoin derivatives", Mu'tah, Jordan, Vol. 10, 93, (1995).

19. S. , A.A., W. , M.H., and Sultan , A.W., "The Effect of Temperature and Kinetic of hydrolysis of some β-diketone Schiff base " ., Thermochimica Acta , Vol . 67 , (1983) .

20. A. F. S. Al-Omari, " Synthesis and Characterization of Multinuclear Complexes of some transition metal withSelenium Dithio Carbamate Through Oxidative Addition Reaction of Thiuram Disulfide ", M.Sc.Thesis, Mosul Uiv , (2004).

21. عصام جرجيس سلومي ، " الكيمياء التناسقية " ، طبع بمطابع مؤسسة دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، (1980) .