

دراسة الاستقرارية لبعض معقدات قواعد شف المشتقة من ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزالديهايد مع بعض الايونات الفلزية

عبد الرحمن خضير عبدالحسين الطائي* ، داني منصور ياقو* و غسان سعدون داود**

* قسم الكيمياء ، كلية التربية.

** قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت.

الخلاصة

في هذا البحث تم اختيار خمسة انواع من قواعد شف الاروماتية مع سلسلة من الايونات الفلزية، النيكل والكوبلت والبلاديوم والبلاتين في حالة التاكسد الثنائي والحديد والسيريوم في حالة التاكسد الثلاثي والثوريوم في حالة التاكسد الرباعي حضرت هذه المعقدات بهيئة مواد صلبة وشخصت طيفيا. تم دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على ثابت الاستقرارية للمعقدات وحساب المتغيرات الترموديناميكية الاخرى (ΔS ، ΔH ، ΔG) لها بهيئة محاليل في مذيب الايثانول المطلق عند اعلى طول موجي لاطياف المعقدات الالكترونية.

المقدمة

والترموديناميكية الحرارية المختلفة لها كطاقة جيس و الانتالبي والانتروبي^[٧-٨]. ولهذا تم التركيز على دراسة التداخل بين الفلز وقواعد شف لمعرفة استقرارية المعقد المتكون في ظروف معينة. ان قيم ثابت الاستقرار التي تمثل بعمليات ارتباط فلز- ليكاند لسلسلة من التفاعلات المتعاقبة والتي تقود الى تكوينه لمعقدات بحالة متوازنة (ايون فلز- ليكاند)^[9]، حيث توسعت الدراسات الحركية لحساب ثابت الاستقرار، وباستخدام الطرق الكهروكيميائية^[10] والذوبانية^[١١] والترسيب^[١٢] و طرق التبادل الايوني^[5]، وطريقة النسبة المولية^[13] والقياسات الطيفية المتضمنة طريقة المتغيرات المستمرة^(١٤) والمستخدم في بحثنا هذا لمجموعة من قواعد شف المحضرة من الالديهايد الاروماتي مع مركبات ثنائية الامين الاليفاتي^(15,16) مع مجموعة من الفلزات والتي سبق وان حضرت وشخصت طيفيا في دراسة سابقة^[١٧] ولهذا تم في هذا البحث دراسة ثابت الاستقرار لهذه المعقدات الفلزية المحضرة وحساب الدوال الترموديناميكية لها بتغير درجة الحرارة.

توسع الاهتمام بدراسة ثوابت الاستقرارية بشكل كبير لقواعد شف بانواعها الاحادية والثنائية والمتعددة السن، وذلك لاهمية المزدوجات الالكترونية الحرة فيها لتأصر الذرات وتكوين الاصرة التناسقية (اصرة فلز- ليكاند)^[1,2]. حيث تم حساب ثوابت الاستقرارية للمعقدات الناتجة من تفاعل النحاس الثنائي مع عدد من معوضات السلسليدين انلين و بنزليدين انلين بطريقة التسحيح المجاهدي^[3]، وتأثير درجة الحرارة على قيم ثوابت الاستقرارية والدوال الترموديناميكية وان القيم العالية للثوابت تعزى الى عامل الانتروبي، وظهرت دراسة اخرى اثر الاعاققة الفراغية في تحديد الثابت لتفاعل ايونات النحاس والكوبلت مع بعض قواعد شف^[4]، بالإضافة لطبيعة المعوضات على ثابت الاستقرار والدوال باستخدام الطرق الطيفية لسلسلة من المعقدات الناتجة من تفاعل قواعد شف مع بعض حوامض لويس^[5,6]. ولهذا جرى الاهتمام بدراسة حركية ثوابت الاستقرار للمعقدات الناتجة لبعض الايونات مع بعض قواعد شف الاروماتية وبعض المستحضرات الصيدلانية، وجد ان نسبة تكوين فلز-ليكاند (١:١) او (١:٢) لعدد من الايونات المشتقة منها مهمة جدا للتنبؤ بميكانيكية تفاعل هذا نوع من المعقدات ولمعرفة قوتها والظروف الملائمة لتكوينها بمعرفة ثابت الاستقرار وحساب ثوابت التوازن والتفكك ومن ثم تعيين الدوال والمتغيرات

تحضير محاليل المعقدات (طريقة جوب)

تم تحضير سلسلة من محاليل القواعد مع أملاح الفلزات (Th, Ce, Fe, Ni, Pt, Pd, Co) وفق طريقة جوب لتقدير النسب المولارية (فلز-ليكاند) وقد تم التأكد من ان المعقدات المتكونة تكون بنسبة 1:1 بنسبة لمعقدات الكوبلت، وبنسبة 2:1 لبقية المعقدات حيث تتصرف الليكاندات وكأنها ثنائية السن مع بقية الفلزات، واستخدمت طريقة التغير المستمر (طريقة جوب) لترسيب هذه المعقدات وتشخيصها طيفيا لتحديد طبيعة المعقدات المدروسة [11-16-19-21] وحضرت محاليل لاملاح الفلزات (Th, Ce, Fe, Ni, Pt, Pd, Co) تضم نسبا مختلفة من محلول الفلز و القواعد مع التأكد على ان يكون تركيز المواد المتفاعلة ثابتاً في كل المحاليل. وقد كان التركيز الكلي لكلا المحلولين المستخدمين من الملح والقواعد هو $(1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3})$ عند القياس، وقيست شدة امتصاص المحاليل عند قيم λ_{max} لكل معقد. وباستخدام جهاز ذي اشعاع ثنائي من نوع (Shimadzu UV-160)، (UV-Visible spectrophotometer) لقياس الامتصاصية للقواعد والمعدقات وضمن المدى (200-800) نانومتر واستخدمت خلايا كوارتز ذات مسار ضوئي مقداره (1سم). وقد تم التأكد من ان المعقدات المتكونة تكون بنسبة (1:1) لمعدقات الكوبلت، وبنسبة (1:2) لبقية المعقدات مع الفلزات الاخرى.

Result and Discussion المناقشة والنتائج

حساب الثوابت الترموداينميكية

1- حساب ثوابت الاستقرارية

بعد ان تم تعيين النسبة التي يتحد فيها الليكاند مع الفلز (1:1) و (2:1) باعتبارها ثنائية السن نطبق عليها نفس قانون (1:1)، ولغرض حساب قيمة الانتالبي والطاقة الحرة يجب ايجاد قيمة ثابت استقرارية للمعدقات المتكونة للنسبة اعلاه عند درجتين حراريتين تمت الدراسة عندهما في المحاليل بدرجة او بمقدار التداخل بين جزيئات (فلز-ليكاند) المتضمنه حالة التوازن [22]. وكعبدا كلما ازداد التداخل ازدادت استقرارية المعقد المتكون وكما يأتي:



المواد الكيميائية المستخدمة Chemical Materisls

1-المواد العضوية المستخدمة في تحضير الليكاندات (قواعد شف (5-1):

الديهيد اروماتي (3- ميثوكسي-4- هيدروكسي بنزليديهيد) والكينات ثنائية الامين هي (الهيدرازين و مثلين ثنائي الامين وأثلين ثنائي الامين و 3،1- ثنائي امين بروبان و 6،1- ثنائي امين هكسان (بنقاوة 99% مجهزة من شركة (BDH).

2- المذيبات والأملاح

الايثانول المطلق والميثانول وحامض النتريك وحامض الهيدروكلوريك (وجميعها بنقاوة 99,9%) مجهزة من شركة (Fluka).

اما الاملاح فهي نترات السيريوم المائية $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نترات الثوريوم المائية $(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ، نترات الحديدك المائية $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، كلوريد الكوبلت CoCl_2 ، كلوريد البلاتين (PdCl_2) ، نترات النيكل المائية $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ، كلوريد البلاتين PtCl_2 ، كلوريد الحديدك المائي $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ والاملاح مجهزة من قبل شركة (Fluka) وبنقاوة 97-99% واستخدمت بدون تنقية.

تحضير قواعد شف Preparation of Schiff: bases

استخدم مركب (3- ميثوكسي -4- هيدروكسي بنزليديهيد) لتحضر بعض قواعد شف بعد تفاعله مع بعض الالكانات ثنائية الامين المذكورة اعلاه في (1) من الجزء العملي بنسبة مولية مقدارها (1:2) من الالديهيد مع الامين المقابل باستخدام الايثانول المطلق (99,9%) كمذيب لإجراء التفاعل ويسخن المزيج بدرجة غليان المذيب بالتصعيد الحراري مدة تتراوح بين (20-30) دقيقة ويبرد بعدها ثم يرشح الراسب المتكون وتعاد بلورته بالايثانول لمرتين حيث يتكون بلورات صفراء يتم تجفيفها وحسب الطريقة العامة المعروفة في الأدبيات [15-18] ويوضح الجدول (1) قواعد شف المحضرة في هذا البحث.

تحضير المعقدات الفلزية

ان التغير في قيم ثوابت الاستقرار مع درجات الحرارة يجعل عملية حساب الدوال التيرموداينميكية (ΔH , ΔG ، و ΔS) أمراً يسيراً. من المألوف ان يعبر عن قيم ثوابت الاستقرار بدلالة قيم لوغاريتماتها فضلاً عن ذلك فان القيمة بدلالة لوغاريتماتها ($\text{Log } K$) تتناسب مع قيمة الطاقة الحرة للتفاعل (ΔG)، اي يتم حساب طاقة جيبس الحرة باستخدام المعادلة (٣) الآتية :

$$\Delta G = - RT \text{Ln } K \dots\dots\dots (3)$$

و يمكن حساب قيم الانتالبي (ΔH) من معادلة فانن هوف لتكاملية^[25] والممثلة بالمعادلة (٤):

$$\text{Ln } k = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{const.} \dots\dots\dots (4)$$

اذ ان $R = ٨,٣١٤$ جول.درجة^{-١}.مول^{-١}.

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة } (273 + t \text{ } ^\circ\text{C}).$$

لقد تم حساب الانتالبي (ΔH) عن طريق حساب قيم (K) بدرجتين حراريتين هما (283 و 293) كلفن باستخدام المعادلة البديلة^[٩] (٥) وهي مشتقة من تكامل معادلة فانن هوف (٤) حيث حدود التكامل بدرجة الحرارة من (T_1) الى (T_2) اما قيمة ثابت التوازن فقد كانت من K_1 الى K_2 ^[25].

$$\text{Ln } \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots\dots\dots (٥)$$

وعليه يمكن حساب التغير في الانتروبي (ΔS) من العلاقة (٦) بين (ΔG و ΔH و ΔS) والممثلة بالمعادلة (٧).

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

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \dots\dots\dots (7)$$

وتتضمن الجداول (٤-١٠) قيم (K) المحسوبة عند درجتين حراريتين (283 و 293) كلفن والمؤشرة ازاء كل منها. و تحتوي الجداول على قيم الدوال التيرموداينميكية المحسوبة من قيم (K) عند الدرجتين اعلاه.

ويلاحظ القيم العالية لثوابت الاستقرار (K) في الجداول اعلاه للمعادن الناتجة من تفاعل القاعدة الاولى (الليكاند (VNH_2)) مع الايونات الفلزية مقارنة ببقية القواعد الاخرى (٢-٥). وهذا يعزى الى تركيز المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين ($\text{C}=\text{N}$)، بالإضافة الى وجود الاقتران (الرنين) وانتشاره على طول الجزيئة، وكما

ويعبر عن مقدار التداخل^[23] فلز- ليكاند (الاستقرارية) بقيمة تسمى ثابت الاستقرار او ثابت التكوين تحت ظروف معينة، ويعبر عن قيم ثوابت الاستقرار بدلالة:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

حيث K يمثل ثابت الاستقرار. فاذا كانت قيمة α تمثل درجة تفكك المعقد (او درجة الترابط للمعقد) وكانت C تمثل تركيز المعقد لذلك نستطيع كتابة المعادلة اعلاه بالمعادلة (١) بالشكل الآتي :

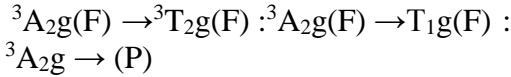
$$K = \frac{C(1-\alpha)}{\alpha C \alpha C} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C} \dots\dots\dots (1)$$

اما قيمة α فيمكن حسابها عملياً من خلال قياسات امتصاصية المعقد الناتج من خلط حجوم مختلفة من محلول القاعدة بتركيز ($1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) مع حجم ثابت من تركيز الملح بتركيز السابق نفسة عند اعلى طول موجي λ_{max} ويقاس النموذج (عند زمن تكوين يساوي صفر). ويكون المعقد المتكون في هذه الظروف متفككا نسبياً وغير مستقر أو بامتصاص قليل، وتمثل قيمة الامتصاص في هذه الحالة (E_s) وهي قيمة قليلة. ويتم ايجاد قيمة (E_m) من محلول يحتوي على الكمية نفسها من الملح ولكن بوجود زيادة من القاعدة وفي هذه الحالة يكون تداخل الفلز مع القاعدة أكبر ما يمكن (كنموذج جدول ٢) ويكون المعقد المتكون أكثر استقراراً. ويمثل امتصاصه قيمه E_m . وبذلك تحسب قيمة α في المعادلة (٢) الآتية^[24]:

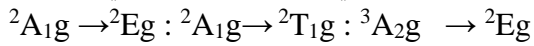
$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m} \dots\dots\dots (2)$$

وبالحصول على قيمة (α) يمكن حساب قيم ثوابت الاستقرار (K) للمعادن المدروسة بسهولة من المعادلة (١) ويوضح الجدول (٣) نموذجاً لقيم (α و E_m و E_s) المستحصلة لمعادن الكوبلت في درجتين حراريتين . وتوضح الجداول (٤-١٠) قيم ثوابت الاستقرار للمعادن الناتجة من تفاعل قواعد شف في جدول (١) مع الاملاح الفلزية.

ثمانية السطوح كمعقدات Th,Ce,Pt,Pd وتعود السعة غير المتماثلة في هذه الحزم (الاستقرارية) الى تشوه جان-نيلر في معقداتهم [26]. اما معقدات النيكل الثمانية السطوح (منتظمة او مشوهة) حيث يلاحظ انقسام في الحالة المستقرة لايون النيكل الثنائي الحر F^3 في مجال ثمانية السطوح الى تيرمات ثلاثية تترتب بحسب زيادة طاقتها لذلك يظهر طيف هذا النوع من المعقدات ثلاث انتقالات الكترونية مسموح بها وهي [29-26]



اما الانتقالات التي تعود الى الكوبلت فهي :

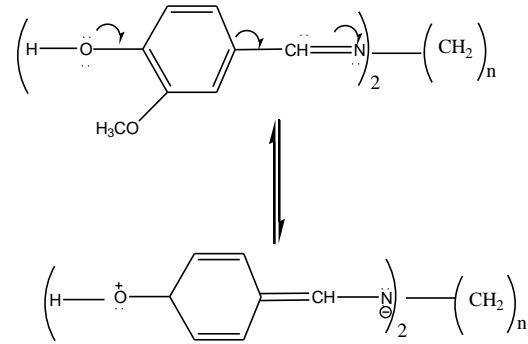


وبذلك نستنتج أن معقدات الكوبلت هي من نوع مربع

مستوي ذات البرم الواطئ كما توضحه الأدبيات. [26,30].

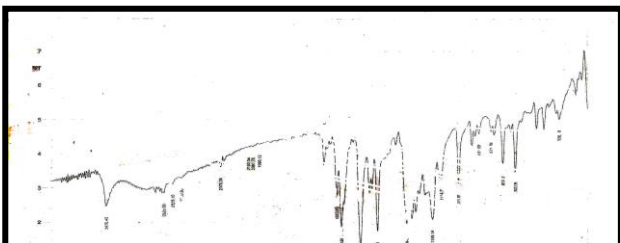
اما تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدات فيلاحظ من الجداول (٤-١٠) ان استقرارية المعقدات تقل بارتفاع درجة الحرارة مع زيادة درجة التفكك لهذه المعقدات. وهذا يعني تآثر الدوال الترموديناميكية بدرجة الحرارة حيث الانخفاض في قيمة الطاقة الحرة والتغير الطفيف في قيمة الانتروبي [18,20]. ان قيم ΔH السالبة دلالة على ان التفاعل باعث للحرارة، والتسلسل ينطبق مع قيم ثوابت استقرارها وهذا يعني زيادة التداخل لليكندات مع الفلزات تزداد كمية الحرارة المنبعثة، وهذا ينطبق على قيم الطاقة الحرة التي تتوافق مع قيم الاستقرارية لهذه المعقدات، حيث ان قيم ΔG السالبة دلالة على تلقائية التفاعل والقيم السالبة العددية تشير إلى ان التفاعلات أكثر تلقائية (تفقد طاقة أكثر للوصول الى مركبات أكثر استقراراً)، وان قيم ΔG تتفق تماماً مع قيم ثوابت الاستقرار للمعقدات، حيث ان المعقد الأكثر استقراراً (المعقد الأول لكل الفلزات مع الليكند VNH_2) يكون تفاعله أكثر تلقائية. اما قيم ΔS الاقل ايجابية دلالة على التأثيرالالكتروني وعامل الاعاقة الفراغية لوجود مجاميع الالكيل الحاجزة بين مجموعتي الازوميثين، فقيم ΔS الاقل دلالة على التداخل الأكثر مع قيم ثوابت الاستقرار العالية مع بعض الشذوذ في بعضها. وهذا يعني التآثر الواضح للدوال الترموديناميكية بتغيردرجة الحرارة.

يوضحه الشكل (٢) والذي يضيف قاعدية عالية على ذرة النتروجين نتيجة نشر الشحنة وتركز المزدوج الالكتروني مما يمنح هذه القاعدة تكوين معقدات مع الايونات الفلزية ذات استقرارية عالية يقابله القيم الواطئة لقيم الانتروبي دلالة على استقرارية هذه المعقدات عند هذه الدرجات الحرارية الواطئة.



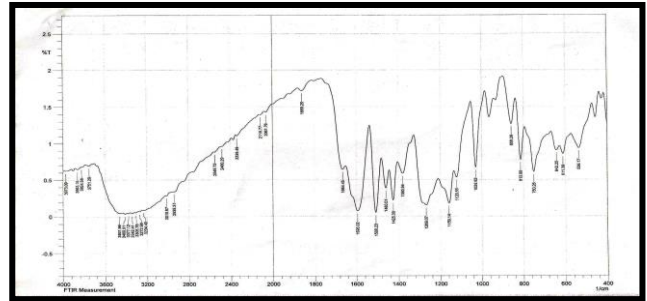
شكل (١)

بالإضافة الى وجود المجموعة (OH) الدافعة بالموقع بارا، الذي يتميز بتأثر حثي ورنيني علما بان التأثير الرنيني يكون اعلى بكثير للتأثير الحثي، لذلك فوجود المجموعة الدافعة على طرفي الحلقتين يزيد من الاستقرارية للمعقد. كذلك قيم الدوال الترموديناميكية توضح ان هذه المعقدات تلقائية التكوين وباعثة للحرارة واكثر انتظاما لانها أقل عشوائية. كذلك للمعقدات الخمسة مع الفلز الواحد تقل استقراريتها كلما زاد الحاجز الالكيلي بين مجموعتي الازوميثين في الجزيئي وهذا يعني انخفاض قاعدية الليكند مما يضعف منحه الالكتروني وتكوينه معقدات مستقرة مقارنة بليكند الأول الاكثر قاعدية لعدم وجود الحاجز الالكيلي بين مجموعتي الازوميثين. كما يتضح من الجداول (٤-١٠) ان ايون الحديد يكون معقدات مع الليكندات الخمسة اكثر استقراراً من بقية الايونات الفلزية الاخرى، وهذا يعزى الى ان الشحنة الاضافية التي يحملها ايون الحديد الموجبة تجعله له القدرة العالية على استقطاب الليكند المتناسق معه معطياً امتصاصات نقل الشحنة ذات الشدة العالية وبطاقة اقل من طاقة الامتصاص لمركبات الايونات الاخرى [16]. بالإضافة الى حجم الايون الفلزي يلعب دوراً في استقرارية المعقد، حيث من الجداول (٥،٨،٧) تترتب الاستقرارية بالشكل الاتي لمعقدات الفلزات $Pt < Pd < Fe$ وهكذا بالنسبة الى معقدات λ_{max} $Th < Ce < Fe < Co < Ni$. وهذا واضح من خلال ال مقارنته (Fe) بمقارنة المعقدات الفلزية الأخرى التي لها بنية

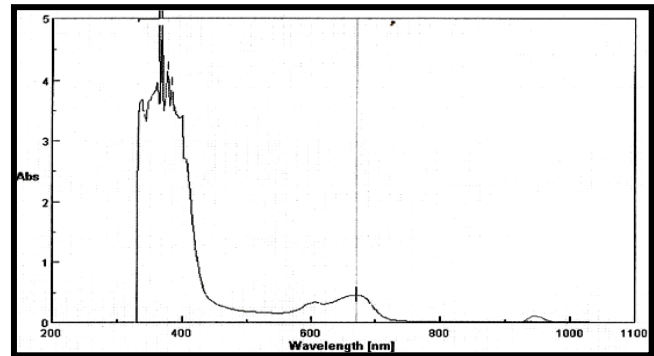


شكل (5) الطيف الالكتروني لمعقد البلاديوم (II) مع ثنائي
(٣-ميثوكسي - ٤-هيدروكسي بنزليدهايد) ٣-١ ثنائي
امين بروبان.

شكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للقاعدة (VNH₂).



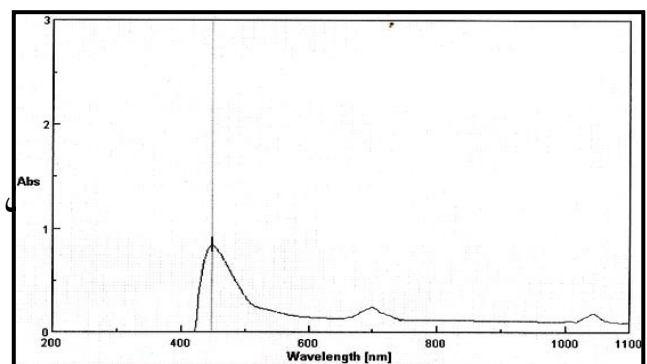
شكل (٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد
.[Co(VNH₂) Cl₂]



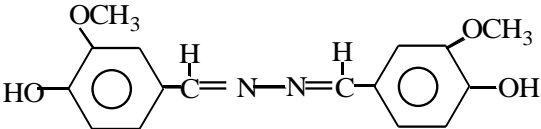
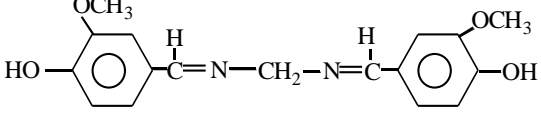
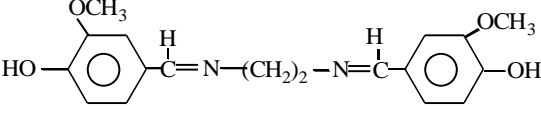
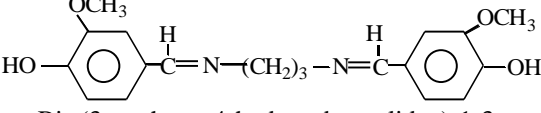
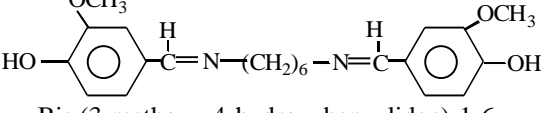
شكل (4) الطيف الالكتروني لمعقد الكوبلت (II) ثنائي
(٣-ميثوكسيسميثوكسي - ٤-هيدروكسي بنزليدهايد)
١-١ ثنائي امينو ميثان.

شكل رقم (١)

٥



الصيغ التركيبية الجزيئية المقترحة لقواعد شف المحضرة وبعض خصائصها الفيزيائية^[10].

No.S.B	The Name and the structure of Schiff bases And Physical State	M.Wt	M.P C°	λ nm (ϵ . $m^2 \cdot mol^{-1}$) In C_2H_5OH	Element Analysis %cal (found) %C %H %N
I	 Bis (3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)(VNH ₂) (Yellow powder)	300	167-165	232 261 342 360 (1570) (2500) (503) (30)	64.30 5.30 9.30 (64.08) (4.92) (10.00)
II	 Bis (3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-1,1-diamino methane (VMNH ₂) (Yellow powder)	314	174-172	260 278 340 357 (1209) (2761) (263) (192)	64.96 5.73 8.90 (64.50) (5.62) (9.20)
III	 Bis (3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-1,2-diamino ethane (VENH ₂) (Yellow powder)	328	232-230	276 291 310 370 (1951) (2215) (812) (181)	65.85 6.09 8.53 (65.90) (6.12) (8.02)
IV	 Bis (3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-1,3-diamino propane (VPNH ₂) (Yellow powder)	342	98-96	232 268 300 312 (166) (1924) (1165) (205)	8.18 66.66 6.43 (66.46) (6.50) (8.03)
V	 Bis (3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-1,6-diamino hexane (VHNH ₂) (Brown Powder)	384	105-103	240 272 298 340 (365) (1820) (406) (351)	68.75 7.29 7.2 (68.60) (7.40) (6.89)

جدول (٢)

شدة الامتصاص عند اضافة زيادة من الكاشف للمعقد عند λ_{ma} (520nm) في مذيب الايثانول.

حجم المضاف [Co(VNH ₂) Cl ₂] المضاف mL of 1×10^{-4} M	حجم القاعدة المضافة mL of 1×10^{-4} M	Absorbance الامتصاص
0.5	0.5	0.10 =Es
0.5	1.0	0.12
0.5	1.5	0.16
0.5	2.0	0.21
0.5	2.5	0.24 = Em
0.5	3.0	0.18

جدول (٣)

نموذج لقيم α و E_m و E_s و k لمعدّات الكوبلت المدروسة.

Complex	α at 283k ^o	E_m	E_s	K KJ.mol ⁻¹	α at 293 k ^o	E_m	E_s	K KJ.mol ⁻¹
[Co(VNH ₂) Cl ₂]	0.58	0.24	0.10	12.482	0.74	0.46	0.12	4.748
[Co(VMNH ₂) Cl ₂]	0.69	0.39	0.12	6.511	0.77	0.61	0.14	3.879
[Co(VENH ₂) Cl ₂]	0.73	0.60	0.16	5.066	0.78	0.69	0.15	3.616
[Co(VPNH ₂) Cl ₂]	0.72	0.50	0.14	5.401	0.80	0.70	0.14	3.125
[Co(VH ₂ NH ₂) Cl ₂]	0.80	0.45	0.09	3.125	0.85	0.67	0.10	2.076

جدول (4)

ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعدّات القواعد (٥-١) مع NiCl₂.

Complexes	λ_{max} nm	AT 283 K ^o					AT 293 K ^o			
		α	K KJ.mol ⁻¹	$\Delta G-$ KJ.mol ⁻¹	$\Delta H-$ KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹	α	K KJ.mol ⁻¹	$\Delta G-$ KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹
[Ni(VNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃)	٤٨٠	0.60	11.111	٩١٨21.	47.994	٩٢	٠,٧٢	5.600	21.024	٩٢
[Ni(VMNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃)	٤٨٧	٠,٦٥	٢٨٤8.	21.277	75.980	١٩٣	٠,٨١	2.800	19.335	١٩٢
[Ni(VENH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃)	٤٥٠	٠,٦٨	٩٢٠6.	20.804	74.176	١٨٨	٠,٨٣	2.400	18.960	١٨٨
[Ni(VPNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃)	٤٥٠	٠,٧٠	6.122	20.516	69.587	١٧٣	٠,٨٤	2.267	18.821	١٧٣
[Ni(VH ₂ NH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃)	٤٤٩	٠,٧٣	5.066	20.078	75.790	١٩٧	٠,٨٥	2.076	18.144	١٤٤

جدول (٥)

ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعدّات القواعد (٥-١) مع Fe Cl₃.

Complexes	λ_{max} nm	AT 283 K ^o					AT 293 K ^o			
		α	K KJ.mol ⁻¹	$\Delta G-$ KJ.mol ⁻¹	$\Delta H-$ KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹	α	K KJ.mol ⁻¹	$\Delta G -$ KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹
[Fe(VNH ₂) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	٥٢٥	٠,٤٩	٢١,٢٤١	٢٣,٤٤٣	٣٧,٢٢٣	48	٠,٥٨	١٢,٤٨٥	٢٢,٩٧٧	٤٩
[Fe(VMNH ₂) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	٥١٨	٠,٦٣	٩,٣٢٢	٢١,٥٠٥	٢٩,٤٥٤	٢٨	٠,٧٠	٦,١٢٢	٢١,٢٤١	٢٩
[Fe(VENH ₂) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	٥٣٠	٠,٧١	٥,٧٥٣	٢٠,٣٧٨	٢٢,٧٩٤	٨	٠,٧٨	٣,٦١٦	١٩,٩٥٨	٤٣
[Fe(VPNH ₂) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	٥٤٠	٠,٧١	٥,٧٥٣	٢٠,٣٧٨	٣٧,٥٦٦	٦٠	٠,٧٩	٣,٣٦٥	١٩,٧٨٣	٦٠
Fe(VH ₂ NH ₂) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	٥٢٠	٠,٧٩	٣,٣٦٥	١٩,١١٦	٥٤,٣٤٤	١٢٤	٠,٨٨	١,٥٤٩	١٧,٨٩٣	١٢٤

جدول (٦)

ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعدّات القواعد (٥-١) مع CoCl₂.

Complexes	λ_{max} nm	AT 283 K ^o					AT 293 K ^o			
		α	K KJ.mol ⁻¹	$\Delta G-$ KJ.mol ⁻¹	$\Delta H-$ KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹	α	K KJ.mol ⁻¹	$\Delta G -$ KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹
[Co(VNH ₂) Cl ₂]	٥٢٠	٠,٥٨	١٢,٤٨٢	٢٢,١٩٣	٦٧,٧٢٢	161	٠,٧٤	٤,٧٤٨	٢٠,٦٢٢	١٦٠
[Co(VMNH ₂) Cl ₂]	٤٦٣	٠,٦٩	٦,٥١١	٢٠,٦٦١	٣٦,٢٧٨	٥٥	٠,٧٧	٣,٨٧٩	٢٠,١٢٩	٥٥
[Co(VENH ₂) Cl ₂]	٤٤٨	٠,٧٣	٥,٠٦٦	٢٠,٠٧٠	٢٣,٦١٨	١٣	٠,٧٨	٣,٦١٦	١٩,٩٥٨	١٢
[Co(VPNH ₂) Cl ₂]	٤٨٠	٠,٧٢	٥,٤٠١	٢٠,٢٢١	٣٨,٣٢٦	٦٢	٠,٨٠	٣,١٢٥	١٩,٦٠٣	١٩٧

[Co(VH ₂ NH ₂) ₂ Cl ₂]	٤٠٦	٠,٨٠	٣,١٢٥	١٨,٩٣٤	٢٨,٦٤٩	٣٤	٠,٨٥	٢,٠٧٦	١٨,٦٠٦	٣٤
--	-----	------	-------	--------	--------	----	------	-------	--------	----

جدول (٧)

ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعقدات القواعد (٥-١) مع PtCl₂.

Complexes	λ_{\max} nm	AT 283 K ^o					AT 293 K ^o			
		α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	ΔH - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹	α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹
[Pt(VNH ₂) ₂ Cl ₂]	٤٨٠	٠,٦٨	٦,٩٢٠	٢٠,٨٠٤	٣٥,٧٣١	٥٣	٠,٧٦	٤,١٥٥	٢٠,٢٩٧	53
[Pt(VMNH ₂)Cl ₂]	٤٦٠	٠,٧٤	٤,٧٤٨	١٩,٩١٨	٣٤,٦٣١	٥٢	٠,٨١	٢,٨٩٦	١٩,٤١٧	٥٢
[Pt(VENH ₂) ₂ Cl ₂]	٤٦٠	٠,٧٦	٤,١٥٥	١٩,٦٠٤	٤٢,٤٢١	٨١	٠,٨٤	٢,٢٦٩	١٨,٨٢٣	٨٠
[Pt(VPNH ₂) ₂ Cl ₂]	٤٦٠	٠,٨١	٢,٨٩٦	١٨,٧٥٥	٦٨,٦٥١	١٧٦	٠,٩١	١,٠٨٧	١٧,٠٣١	١٧٦
Pt(VH ₂ NH ₂) ₂ Cl ₂]	٤٢٥	٠,٨٨	١,٥٤٩	١٧,٢٨٢	٤٩,٨٧٧	١١٥	٠,٩٣	٠,٧٦٠	١٦,٥٥٩	١١٥

جدول (٨)

ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعقدات القواعد (٥-١) مع PdCl₂.

Complexes	λ_{\max} nm	AT 283 K ^o					AT 293 K ^o			
		α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	ΔH - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹	α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹
[Pd(VNH ₂) ₂ Cl ₂]	٤٩٥	٠,٦٤	٨,٧٨٩	٢١,٣٦٧	٣٨,٥٩٢	٦١	٠,٧٣	٥,٠٦٦	٢٠,٧٨٠	٦١
[Pd(VMNH ₂) ₂ Cl ₂]	480	٠,٧٢	٥,٤٠١	٢٠,٢٢١	٢٣,١٨٦	١٠	٠,٧٧	٣,٨٧٩	٢٠,١٢٩	١٠
[Pd(VENH ₂) ₂ Cl ₂]	470	٠,٧٥	٤,٤٤٤	١٩,٧٦٢	٦٩,٠٦٨	١٧٤	٠,٨١	٢,٨٩٦	١٩,٤١٧	١٦٩
[Pd(VPNH ₂) ₂ Cl ₂]	426	٠,٨٠	٣,١٢٥	١٨,٩٣٤	١١,٣٠٩	٢٧	٠,٨٨	١,٥٥٠	٢٣,٥٠٣	٤٢
[Pd(VH ₂ NH ₂) ₂ Cl ₂]	412	٠,٨٨	١,١٥٥٠	١٧,٢٨٤	٥٧,٦٤٨	١٤٢	٠,٩٥	٠,٥٥٤	١٥,٣٨٨	١٤٤

جدول (٩)

ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعقدات القواعد (٥-١) مع Ce(NO₃)₃.6H₂O.

Complexes	λ_{\max} nm	AT 283 K ^o					AT 293 K ^o			
		α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	ΔH - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹	α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹
[Ce(VNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₂	٤٧٨	٠,٧٢	٥,٤٠١	٢٠,٢٢١	٣٨,٢١٦	٦٤	٠,٨٠	٣,١٢٥	١٩,٦٠٣	٦٤
[Ce(VMNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₂	٤٧٣	٠,٧٤	٤,٧٤٨	١٨,٢١٦	٤٩,٩٠٠	١١٢	٠,٨٤	٢,٣٠٠	١٨,٨٦٠	١٠٥
[Ce(VENH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₂	٤٦٥	٠,٧٦	٤,١٥٥	١٨,٤١٦	٣٥,٠٠٠	٥٨	٠,٨٣	٢,٥٠٠	١٩,٦٦٢	٥٢
[Ce(VPNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₂	٤٥٠	٠,٧٧	٣,٦٧٩	١٨,١١١	٣٩,٠٠٠	٧٤	٠,٨٤	٢,٢٠٠	١٨,٧٥١	٦٩
[Ce(VH ₂ NH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₂	٤٤٣	٠,٩٠	١,٢٤٣	١٦,٧٦٤	٤٥,٣٠٤	١٠١	٠,٩٤	٠,٦٥١	١٥,٧٨١	١٠١

جدول (١٠)

ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعقدات القواعد (٥-١) مع Th(NO₃)₄.5H₂O.

Complexes	λ_{\max} nm	AT 283 K ^o					AT 293 K ^o			
		α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	ΔH - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹	α	K KJ.mol ⁻¹	ΔG - KJ.mol ⁻¹	$-\Delta S$ J.mol ⁻¹
[Th(VNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₃	٤٨٨	٠,٧٥	٤,٤٤٤	١٧,٨٨٧	٣٢,٣٥٧	٥١	٠,٨١	٢,٨٠٠	١٩,٣٣٥	٤٤
[Th(VMNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₃	٤٧٠	٠,٧٧	٣,٨٧٩	١٩,٤٤٢	٢٠,٤٦٦	٤	٠,٨٣	٢,٤٦٧	١٩,٠٢٧	٥
[Th(VENH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₃	٤٤٧	٠,٧٧	٣,٨٧٩	١٩,٤٤٢	٤٣,٧٨٩	٨٦	٠,٨٥	٢,٠٧٦	١٨,٧٩٠	٨٥
[Th(VPNH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₃	٤٥١	٠,٨٢	٢,٦٧٧	١٦,٨٧٣	٤٩,٧٠٠	١,١١	٠,٩٠	١,٢٣٤	١٧,٣٥٧	١١٠
[Th(VH ₂ NH ₂) ₂ NO ₃](NO ₃) ₃	٤٢٦	٠,٨٦	١,٨٩٣	١٥,٦٨٨	٥٩,٥٤٨	١٥٥	٠,٩٣	٠,٨٠٩	١٦,٣١٠	١٤٧

[1] Cho J.J., kin choi X.I. and J.Kor S.N., "The investigation of complex stability of

References

- [14] Safai A., Rastegadeh. S. R., "Spectrophotometric Study of the Stabilities of Cu, Zn, Ni, Co Complexes with 1,2-Bis-methyl (2-aminocyclopentene carbodithioate) ethane", Analytical Sci., Vol.15, No.2, p.173. 1999.
- [15] Al-Douri. T.B.M., "Spectral study for Schiff bases with some electronic acceptors and study the kinetics of hydrolysis for base in different medium", M.Sc.Thesis, Tikrit Univ., Tikrit, 2009.
- [16] Al-Ubeydee. A. H. M., "Synthesis, Characterization and Biological studies of some Schiff Bases Complexes of some ions". M.Sc. Tikrit Univ, Tikrit 2009.
- [17] Al-Taei. A.K.A., "Spectral and Kinetic studies for some new β -diketo Schiff bases derived from 2- pivalloyl-1,3-indanedione". Tikrit. J. Pure. Sci. Vol. 14, No.1, pp. 310-322. 2009.
- [18] Pati, Ed.S. "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond, John Wiley and Sons", New York. p.162. 1979.
- [19] Al-Faris A.M., "Preparation and studies of a number of complexes Co, Ni and Cu with dithiocarbamat ligands", M.Sc. Thesis, Mosul Uiv, 2001.
- [20] Al-Hyali. R.T.H., "Study of Stability Constants of Some Azo Complexes Prepared From β -Naphthol and Calculation of Thermodynamic Functions". M.Sc. Thesis, Mosul Uiv , 2004.
- [21] Keypour. H., Salehzadeh S., Parish. R.V., "Synthesis of Two Potentially Heptadentate Schiff -base Ligand complexes with Nickel and Copper", Molecules, Vol.7, pp 140-144. 2002.
- [22] Barret J., Gijsmen P., Swagten J. and Lange R.F.M., "A molecular study towards the interaction of phenolic anti-oxidants, aromatic amines and HALS stabilizers in a thermo-oxidative agent process", Vol. 76, No. 3, pp. 441-448. 2002.
- [23] Lancashine R.J. "Stability Chelation and the chelation and effect Lecture 5 ,C 10 K, Coordination Chemistry", pp 1-5. 2003.
- [24] Kuman K., Chang C.A. and Tweedle, "The investigation of complex stability of complexes using Bjerrum method", Inorg. Chem., Vol.32, p. 587. 1995.
- [25] Ray A. and Mukerjec P., "Some aspect of interibnic charge transfer interabtions of complex using Bjerram method", Chem. Soc. Vol. 39, p .66. 1995.
- [2] Ozawa T., Jitsukawa K., Masuda H. and Einaga H., "Thermodynamic Stability and formation mechanism of iron with complex with N-pyridoxyl-o-hydroxyaniline., Polyhedron", Vol.14, pp-1999-2007.1995.
- [3] Pys.L. Vincent S. and Bonue. D., "Copper-promoted C.N bond cross- coupling with phenyl Stannane", Tetrahedron Letters, Vol. 43.No. 16, pp. 3091-3094. 2002.
- [4] Khalfaui M., Baouab M.H.V., Gauthier R. and Ben Lamine A., "Dye adsorption by modifief cotton steric and enegetic interpretations of model parameter behaviours", Adsorptio Science and Technology, Vol.20, p.6. 2003.
- [5] Mahmood H. Sh., "Analytical application of charge-transfer complexes to the assay and stability study of some drags in pharmaceutical preparations", ph.D.Thesis, Mosul Univ, 2002.
- [6] Bdeiwe S.F.. "Determination of Stability Constants and Thermodynamic Parameters for some Schiff Bases Complexes with Silver Chloride". M.Sc. Thesis, AI-Anbar Univ . 2001.
- [7] Hancock M., "Potential for colourants from plant sources in Engiland and Arable erops and Horticulture divison, APAS Boxworthe, Oxbridge, V.K, p.8. 1997.
- [8] Goldstein A., Aronow L. and Kalman S.M., "Principles of Drug Action", J.Cancer. Rev, p.685. 1969.
- [9] Moor W.J., "Physical Chemistry" 5th. Ed, Longman Sroup Ltd., London, p.32. 1972.
- [10] Skoog D.A.and West D.M."Fundamentals of Analytical Chemistry", 4th Ed. Saunders Philadelphia, pp.552-554. 1982.
- [11] Morrison S.H. and Freiser H. "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" 2nd, Wiley, NewYork, pp.13-17. 1962.
- [12] Fauj M.k., Baouab M.H.V., Sauthier R. and A.Ben Iamine, (2030), U "Dye adsorption by modified cotton teric and energetic interpretations of model parameter behaviors", Adsorption science and technology", Vol.20, p. 6. 2000.
- [13] Al-Haidari. M.A., "Principle of Analytical Chemistry", Univ of Baghdad, p.167. 1992.

- alkylpyridinium ions in ion pairs and on micelles". J. physical chemistry, Vol, 70, p. 2138. 1966.
- [26] Nicholls D., "The chemistry of Iron, Cobalt and Nickel pergamon pres. Ltd", Headington Hill Hall, Oxford, England, 1973.
- [27] K.R.M., M.C., B.M., "The variable Coordination Chemistry of Potentially heptadentatec ligand with a series of 3d transition metal ions", Coord. Chem.Rev., Vol.77, p.89. 1987.
- [28] Sallomi I.J., Al-Tayy M.A., "Complexes of Schiff base with Some First Row Transition Metal Salts"., Sei.J.Tikrit.Univ, Engg.Sci., Vol.8, No.2, pp.119-129. 2001.
- [29] Al-Douri L.A.H., "Synthesis and Characterization of some new metal complexes derived from Suifamethoxazole and evaluation their biological activity", M.Sc.Thesis, Tikrit Univ, 2009.
- [30] Sallomi I.J., Al-Tayy M.A., "Transation metal complexes of Benzoinlidene-p-Nitrobenzoylhydrazine", Tikrit. J. Univ, Engg. Sci., Vol.12, No.2, pp.101-117. 2005.

Abstract

The idea of research is adapted, five type of aromatic Schiff bases were selected and their complexes with divalent Nickel, Palladium, Platinum, Cobalt and trivalent, Iron, Cerium, tetravalent, Thorium have been prepared. The precipitated complexes were also identified spectrophotometrically. The effect of temperature on the stability constant and the other thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) in ethanol solution have been estimated from the electronic spectrum at λ_{max} of their complexes.