

تحضير مركبات عضوية فلزية محضرة من قواعد شف ودراسة خصائصها الحرارية كدالة لدرجات الحرارة
Preparation Metal Organic Compounds Prepared From Schiff
Bases And Study Thermal Properties As A Function Of
Temperatures

عبد العزيز عبيد موسى ، محمد هاشم عباس

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الفيزياء

سعدون عبد الله عوده

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاند (مادة حرة) من قواعد شف وذلك بتكاتف ٤-امينو انتي بايرين مع البنزليدهايد ليعطي الليكاند (DMAB) [2,3 - Dimethyl -1-phenyl-4-(benzledene)-3-pyrozoline-5-one]. تم تشخيص الليكاند المحضر بالطرائق الطيفية المتاحة وهي طيف الأشعة تحت الحمراء وقياس درجة الانصهار، أستعمل هذا الليكاند في تحضير معقد جديد لعنصر النحاس الثنائي التكافؤ (II) ويرمز له اختصارا (M1)، وبينت دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقد المحضر في مذيب الايثانول وعند التركيز (1×10^{-3}) مولاري ودرجة حرارة المختبر، أن التعقيد زاد من التوصيلية المولارية بشكل كبير وذلك لأن المعقد أصبح ذا صفة أيونية. كما اشتمل البحث على دراسة سلوك التوصيل الحراري كدالة لدرجات الحرارة، وحساب قيم الحرارة النوعية والانتشار الحراري، أن القياسات أجريت بمدى من درجات الحرارة (303 - 328 K)، توضح النتائج التي تم الحصول عليها إن المواد المحضرة ذات توصيل حراري واطى، إذ يزداد التوصيل الحراري لها بارتفاع درجات الحرارة، تبين النتائج إن الحرارة النوعية للمركبان المحضران واطنة، إلا إن قيم الحرارة النوعية تتزايد زيادة طفيفة بارتفاع درجات الحرارة وصولا إلى الدرجة الحرارية (313 K) حيث بعد هذه الدرجة تبدأ الحرارة النوعية بالتناقص مع ارتفاع درجات الحرارة، كما إن الانتشار الحراري لهذا المركب يتزايد بشكل طفيف بارتفاع درجات الحرارة أيضا، تم إجراء التحليل الحراري للمادة باستخدام جهاز مسعر المسح التفاضلي Differential Scanning Calorimetry (DSC)، تبين إن المادة الحرة ذات استقرار حراري عالي، وإن التعقيد يقلل من استقرارية المادة، وقورنت النتائج مع القيم القياسية.

Abstract

The research includes preparation of Schiff bases ligand (DMAB) [2,3 - Dimethyl -1-phenyl-4-(benzledene)-3-pyrozoline-5-one] derived from condensation reaction of 4-aminoantipyrene with benzaldehyde. The identity of this ligand have been characterized by spectral methods infrared (IR) and measured melting point (m.p.). Complex of ligand with Cu(II) as symbol (M1), was prepared. A study of molaritiy conductivity measurement in ethanol solutions at (1×10^{-3}) molari and laboratory temperature, the complexity increased the molaritiy conductivity because the ionic character of the complexes. This work was carried out to study the thermal properties such as thermal conductivity, specific heat and thermal diffusivity behavior of compound as a function of the raising of temperature (303-328 K), and the materials have a low thermal conductivity and increases with increasing temperature, as results show that the specific heat of the compounds prepared. However, the values of specific heat is increasing slightly higher temperatures, leading to the degree heat (313 K), and it will decreased after this temperature, and the thermal diffusivity of this compound is increasing slightly with the higher temperatures as well, Thermal analyses of materials have been work by differential scanning calorimeter, phases have changed, and free matters have high thermal stability, complexed less matter stability, and compared the results with standard values.

المقدمة : Introduction

حازت الكيمياء التناسقية في السنوات الأخيرة على اهتمام واسع في الكيمياء ، لتطورها بشكل سريع في الجانب العملي المتمثل في تحضير وتشخيص المعقدات التناسقية ، وقد استخدمت هذه المعقدات في مجالات واسعة في الطب [Osowole, 2008] والصناعة [Adediji et.al., 2009] والزراعة [Kamnev, 1998] كذلك في مجال التلوث [Manjula et.al., 2007] ، إن تكوين المعقدات تشمل العناصر الانتقالية و العناصر الممثلة ، لكنها لوحظت خصوصا مع أيونات العناصر الانتقالية كونها توفر أوربتالات فارغة كذلك تكون طاقة أوربتالاتها أوطئ من أوربتالات ذرة اللافلز الداخلة في تركيب الليكاند الذي يمتلك مزدوجات إلكترونية غير مشتركة قابلة للتأصر مع الايون الفلزي، ومن بين العدد الكبير من الليكاندات تعد قواعد شف واحدة من أهم الليكاندات العضوية الداخلة في تكوين الكثير من المعقدات التناسقية عن طريق منحها الكترولونات إلى العناصر عامة والانتقالية خاصة [AL-Khafaji , 2010] .

درس الباحثان (Kiyohi Torizuka and Hiroyuki Tajima, 2005) تقنية قياسات التوصيلية الحرارية للمواد العضوية لمدى درجات حرارية عالية ، حيث تمكنا من تطوير تقنية التوصيلية الحرارية لنماذج عضوية ولمديات حرارية واسعة امتدت من (4 K) إلى درجة حرارة الغرفة (298 K) ، وكذلك نجحنا في قياس الانتشار الحراري في الجزيئات البلورية العضوية ووجدنا بأنها تساوي (1 W/K) وذلك باستخدام طرائق متغايرة [Kiyohi and Hiroyuki, 2005] .

لقد قام الباحث (Musa Karar A., 2010) بتحضير مركبين من مركبات قواعد شف ومعقداتها الفلزية مع كلوريد المنغنيز المائي الثنائي التكافؤ وسداسي كلوروبلاتينيت البوتاسيوم الرباعي التكافؤ ، وشخصت هذه المركبات ومعقداتها ، تم دراسة الخصائص الحرارية للمركبات المحضرة ، إذ اشتملت الدراسة على وصف سلوك التوصيل الحراري بوصفه دالة لدرجات الحرارة ، وحساب قيم الحرارة النوعية والانتشار الحراري ضمن المدى الحراري (293-328 K) [Musa , 2010] .

إن الهدف من دراستنا هو تحضير مركبات عضوية فلزية محضرة من قواعد شف وقياس التوصيلية الحرارية ، الحرارة النوعية والانتشار الحراري ، وأثر ارتفاع وانخفاض درجة الحرارة في المركبات المحضرة ، دراسة التحليل الحراري للمركبات باستخدام جهاز مسعر المسح التفاضلي، وذلك للأهمية الكبيرة والمتزايدة لهذه المركبات في المجالات التطبيقية والصناعية .

الجزء النظري : Theoretical Part

تحتسب كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة (Q) باستخدام العلاقة [Bueche and Hecht,1997] :

$$Q = I V \quad (1)$$

حيث (I) يمثل التيار المار عبر السخان ويقاس بوحدات الأمبير بوساطة الاميتر المربوط على التوالي مع السخان، (V) الفولتية عبر السخان وتقاس بوحدات الفولت.

يحسب التوصيل الحراري (λ) باستخدام العلاقة التالية:

$$\lambda = Q L / A \Delta T \quad (2)$$

حيث أن (L) يمثل سمك العينة ، (A) مساحة المقطع العرضي للعينة، (ΔT) الفرق في درجات الحرارة على طرفي العينة.

باستخدام العلاقة رقم (2) يمكن حساب التوصيل الحراري للعينات في مدى درجات الحرارة 293-333

(K) حيث تقاس (λ) بوحدات (W/cm. K).

غرض حساب الحرارة النوعية للمركبات المحضرة ، يتم تثبيت درجة حرارة الفرن على الدرجة الحرارية (303K) ويمرر تيار عبر سخان بقيمة معينة بواسطة الاميتر المربوط على التوالي مع السخان، وكذلك الفولتية عبر السخان ، تحسب كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة (Q) من العلاقة رقم (1) ، تبقى درجة حرارة الفرن ثابتة عند (303 K) بينما يتم تغيير درجة الحرارة المتدفقة عبر العينة بتغيير قيم كل من التيار والفولتية وتعاد العملية مرات عدة ولقراءات مختلفة للتيار والفولتية ، وقد تم حساب الحرارة النوعية (C) من العلاقة التالية : [S'erway and Beichner, 2002]

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = mC \quad (3)$$

حيث $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)$ تمثل الميل من رسم العلاقة بين $(\Delta T, \Delta Q)$.
(m) تمثل كتلة العينة ومقدارها (0.5 gm).

يُعاد العمل السابق نفسه بالنسبة للدرجة الحرارية (308 K) حيث تُثبت هذه الدرجة الحرارية على الفرن الحراري ويتم تغيير كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة وبنفس القيم السابقة التي تم تسجيلها للتيار والفولتية عند الدرجة الحرارية (303K) ، هكذا بالنسبة للدرجات الحرارية الأخرى وصولاً إلى الدرجة الحرارية (328 K). بعد الحصول على قيم معامل التوصيل الحراري (λ) والحرارة النوعية (C) يتم الحصول على قيم الانتشار الحراري (α) بوحدات (cm^2/s) من العلاقة [James , 2002] .

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C} \quad (4)$$

حيث (ρ) هي الكثافة الكتلية للعينة، وتساوي نسبة كتلة العينة (m) إلى حجمها (V)، حيث يحسب الحجم من العلاقة التالية:

$$V = \pi R^2 L \quad (5)$$

علماً إن (L) هو سمك العينة ويساوي (0.2 cm)، أما (R) فهو نصف قطر العينة ويساوي (0.75 cm). عليه فأن حجم هذه العينة يساوي (0.35 cm^3)، فإذا كانت كتلة هذه العينة هي ($m = 0.5 \text{ gm}$) ، فأن الكثافة الكتلية تصبح ($\rho = 1.43 \text{ gm/cm}^3$).

الجزء العملي : Experimental Part

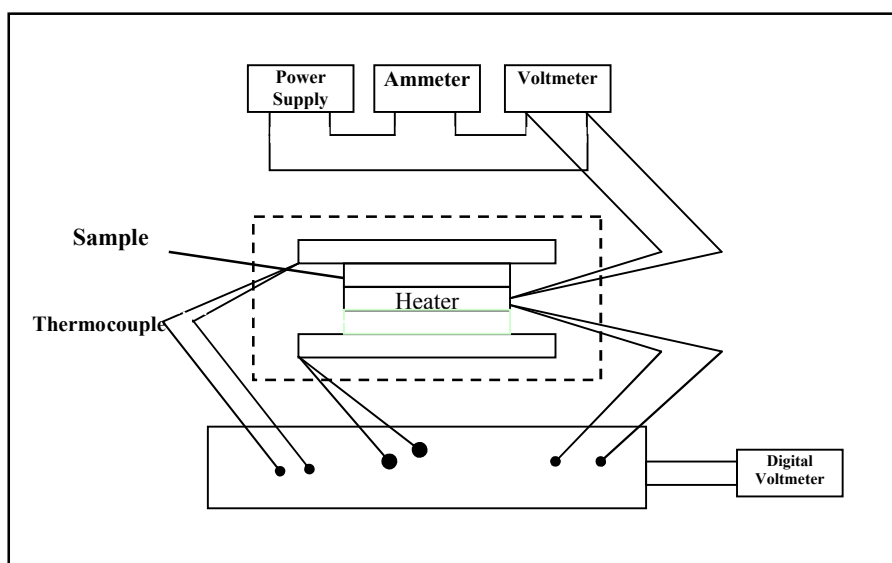
أ- تحضير النماذج Prepared Samples

تم أخذ (0.025 mol , 0.5 gm) من (4-Aminoantipyrine) ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$) ، وأذيب في (45mL) من الايثانول المطلق ، وخط مع (0.025 mol , 2.5 mL) من البنزلهاييد ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) ، وضع المزيج في دورق سعة (100 mL) ، وجرى التصعيد لمدة ساعة ، تكون راسب اصفر ، ثم برد المحلول ، وجمع الراسب بعملية الترشيح ، وغسل عدة مرات بالايثانول ، ثم جفف وأعيدت بلورته باستخدام الايثانول الساخن ، وتكونت المادة (DMAB) (2,3 - Dimethyl -1-phenyl-4-(benzledene)-3-pyrozoline-one) ، وكانت درجة انصهار الناتج (174°C) [Raman et. al. , 2008] . حضر معقد النحاس الثنائي التكافؤ (II) من إضافة (0.014 mol , 4 gm) من المركب (DMPB) المذاب في (50 mL) من الايثانول المطلق ، إلى (0.0071 mol , 1.2 gm) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ المذاب في (10 mL) من المذيب نفسه ، وسخن المزيج بعملية التصعيد لمدة ساعتين ، ثم ترك ليبرد ، فتكون راسب اسود ، جمع الراسب بالترشيح وجفف

وغسل بالايثانول المطلق ، وتكونت المادة (M1) ، وكانت درجة انصهار الناتج (130 °C) ، علما ان المواد المستخدمة في التحضير كانت ذات درجة نقاوة (99.99 %).

ب- طريقة العمل : Work Method

يتم ربط الدائرة الكهربائية المبينة بالشكل (1) ، العينات المستخدمة كانت بسمك (0.2 cm) ويقطر (1.5 cm) والتي تم الحصول عليها مختبريا وكبسها بمواصفات ثلاثم طبيعة الدراسة من حيث الشكل والكتلة والوزن الجزيئي، وقد أجريت التجربة على المركبات في مختبر المواد المتقدم في قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة بابل، تم دراسة سلوك التوصيل الحراري للعينات بتغير درجة الحرارة وضمن مدى درجات الحرارة ما بين (303-328 K) .



شكل (1): مخطط للأجزاء الرئيسية للجهاز بوجود العينات والمزدوجات الحرارية بعد ربط الدائرة الكهربائية

تم قياس قيم درجة الانتقال الحراري للمواد العضوية المحضرة ، وتوضيح التغيرات الطورية ، وذلك بأخذ حوالي (6-13) mgm من المادة الجافة ووضعها في عبوات مغلقة من الألمنيوم (Pan) ويتم التسخين بمعدل 10 درجات حرارية للدقيقة الواحدة في جو خامل من غاز النيتروجين ، بوساطة تقنية المسح المسعري التفاضلي متعددة الاستعمالات وبأفضل حساسية ، نتمكن من خلالها من قياس درجة الانتقال الزجاجي وتغير الطور ودرجة الانصهار ودرجة حرارة التبلور واستقرارية المنتج .

النتائج والمناقشة : Results and Discussion

تم تشخيص قواعد شف ومعقداتها الفلزية بوساطة أطياف الأشعة تحت الحمراء وقياسات التوصيلية المولارية وقيم درجات الانصهار للمركبات المحضرة. أظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص عند التردد (1651 cm^{-1}) تعود لاهتزاز المط $\bar{\nu}$ (C=O) وقد عانى هذا الموقع أزاحة عند التناسق مع الأيونات الفلزية نحو ترددات أعلى في طيف المعقد مما يؤكد حدوث التناسق عن طريق ذرة الأوكسجين في الليكاند ، أظهر طيف أليكاند حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند الترددات (1550-1570 cm^{-1}) تعود إلى اهتزاز المط للأصرة (C=N) وقد عانى هذا الموقع أزاحة عند التناسق مع الأيونات الفلزية نحو ترددات أقل أو أعلى في أطياف معقد النحاس الثنائي التكافؤ (M1) مما يؤكد حدوث التناسق عن طريق ذرة ننتروجين مجموعة الأزوميثين، ظهور حزم الامتصاص (فلز- ليكاند) في منطقة التردد الواطئ المحصورة بين (٤٠٠-٦٠٠ cm^{-1}) [Brenda

[*et. al.*, 2008] يعود إلى الكتلة الثقيلة نسبياً للذرة الفلزية وقد تمت دراسة أطياف الليكاند ومعقد النحاس الثنائي التكافؤ في منطقة الترددات المحصورة بين ($400-600 \text{ cm}^{-1}$) لتشخيص حزم الامتصاص الخاصة بأواصر فلز - أوكسجين و فلز - نتروجين للمعقد حيث أظهرت أطياف المعقد اختلاف واضح لحزم الامتصاص في هذه المنطقة مقارنة بطيف الليكاند الحر ، فقد أظهرت أطياف المعقد حزم امتصاص ضعيفة متوسطة الشدة عند الترددات ($400-459 \text{ cm}^{-1}$) تعزى إلى اهتزاز المط للأصرة $\bar{\nu}(\text{M-O})$ بينما أظهرت الأطياف المشار إليها حزم امتصاص ضعيفة الشدة عند الترددات ($490-510 \text{ cm}^{-1}$) تعزى إلى اهتزازات الأصرة $\bar{\nu}(\text{M-N})$ ، وقد تم مقارنة التغيرات الحاصلة في قمم أطياف المركبات المحضرة مع أنموذج الطيف القياسي للمركب (البنزليدهايد) واثر الزحف الحاصل في قيم الترددات الناتجة وأثرها على المعقد المحضر ، الجدول (1) يوضح التغيرات الحاصلة على مواقع حزم طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الليكاند (DMAB) ومعقده.

جدول(1): يوضح أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (DMAB) والمعقد بوحدة (cm^{-1})

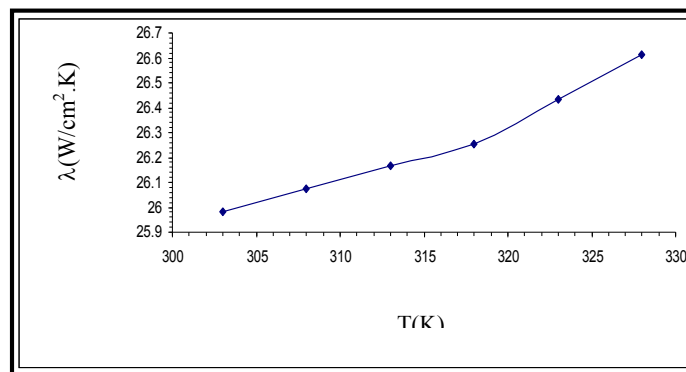
No.	Compound	(C=O) $\bar{\nu}$	(C=N) $\bar{\nu}$	(M-N) $\bar{\nu}$	(M-O) $\bar{\nu}$
1	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (DMAB)	1651.12	1568.18	- -	- -
2	$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$ (M1)	1700	1650	510	430

وقد تبين من قياسات التوصيلية المولارية أنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقد ، حيث إن معقد النحاس الثنائي التكافؤ (M1) يسلك سلوك المركب المتعادل وغير موصل أو ضعيف التوصيلية جداً للكهربائية في المحلول، والجدول (2) يوضح قيم التوصيلية المولارية للمركبات المحضرة .

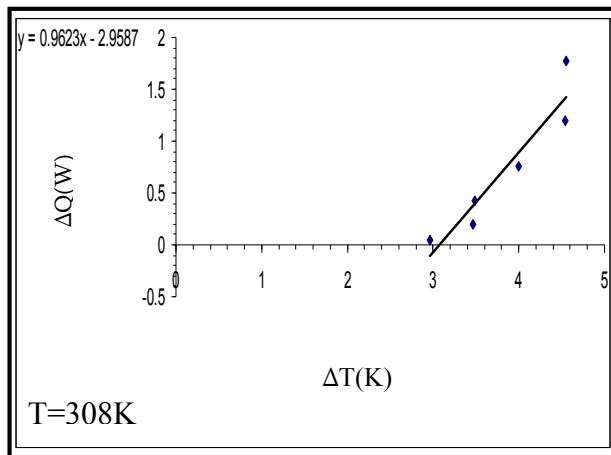
جدول(2): قيم التوصيلية المولارية عند التركيز (1×10^{-3}) للمركبات المحضرة وفي درجة حرارة (28°C)

No.	Compound and Symbol	اللون	درجة الانصهار $^\circ\text{C}$	التوصيلية مولارية $(\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 10^6$
1	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (DMAB)	اصفر	174	3.3
2	$[\text{Cu}(\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2)\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$ (M1)	اسود	130	20.7

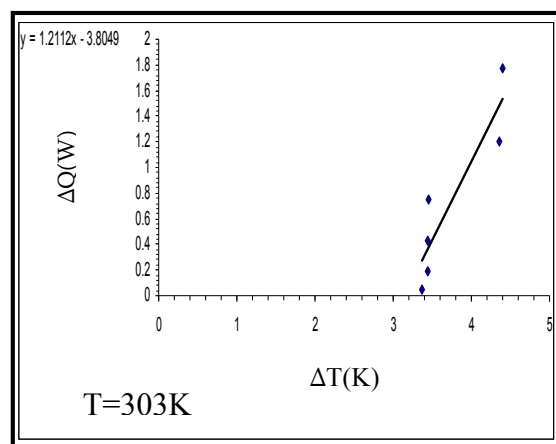
تتضمن نتائج المركب (DMAB) قراءات قيم التوصيل الحراري والتدفق الحراري وعلاقتها بدرجات الحرارة المأخوذة ضمن مدى الدرجات الحرارية ($303-328\text{K}$) ، الشكل (2) يوضح علاقة التوصيل الحراري مع درجات الحرارة للمركب (DMAB) ، والشكل (3) يوضح علاقة كمية الحرارة (ΔQ) والفرق بدرجات الحرارة (ΔT) في مدى درجات الحرارة ($303-328\text{K}$) من خلال الأشكال من (A_1) إلى (A_6) على التوالي ، التي يمكن من خلالها حساب الكمية ($\Delta Q/\Delta T$) لغرض حساب قيم الحرارة النوعية (C) للمركب ، إن العلاقة بين كل من الحرارة النوعية (C) والانتشار الحراري (D) مع درجات الحرارة توضح بالشكل (4) من خلال الشكلين (A_7) و (A_8) على التوالي .



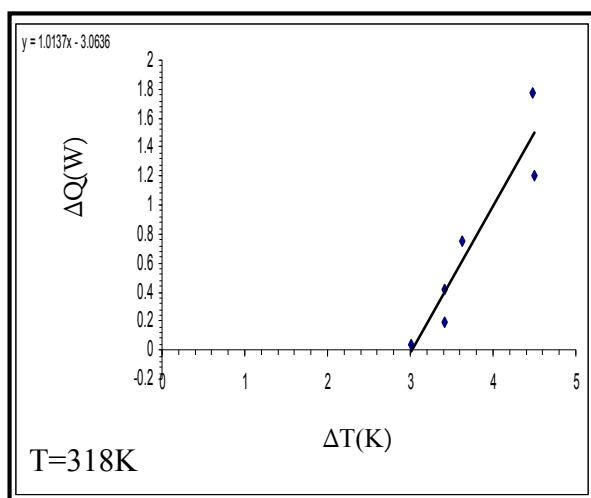
شكل(2):علاقة التوصيل الحراري مع درجة الحرارة للمركب (DMAB)



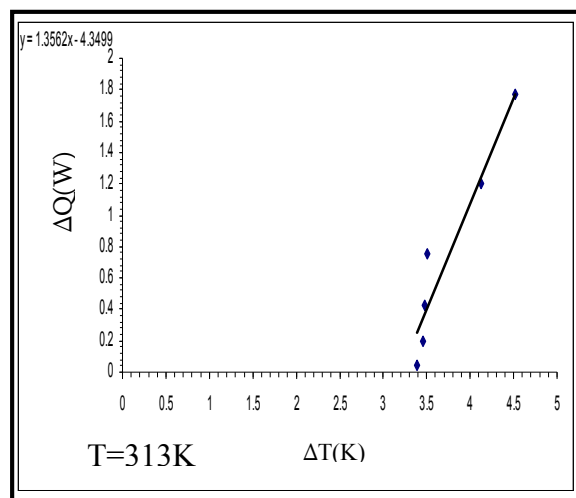
(W₂)



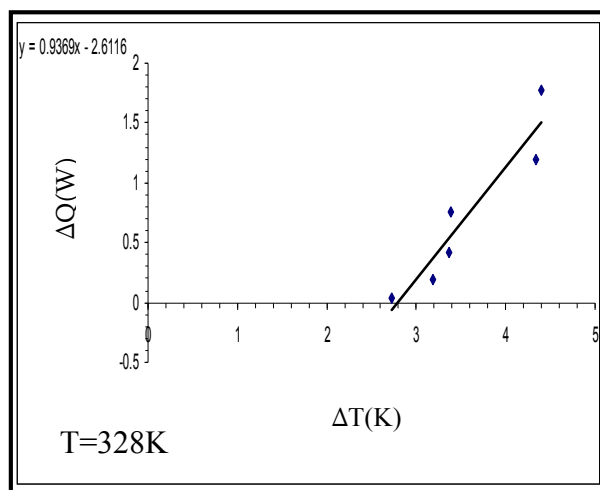
(W₁)



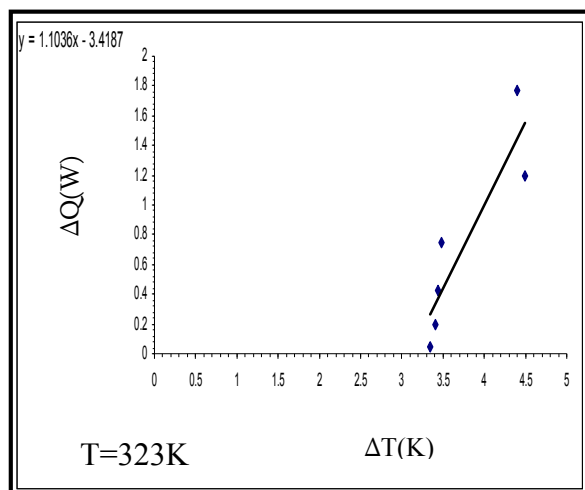
(W₄)



(W₃)

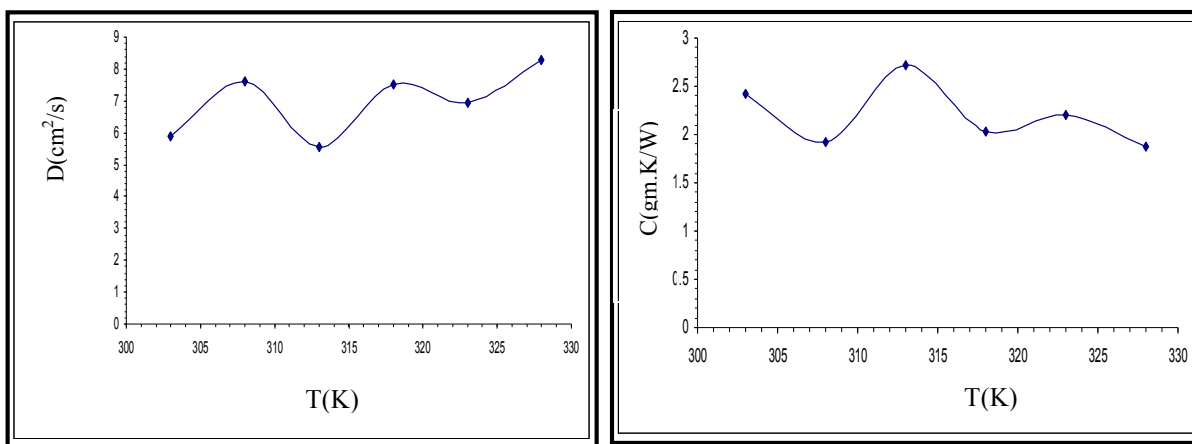


(W₆)



(W₅)

شكل (3) : علاقة كمية الحرارة $\Delta Q(W)$ مع فرق درجات الحرارة $\Delta T(K)$ للعينة (DMAB) في مدى درجات الحرارة $T=(303-328K)$



(A₈)

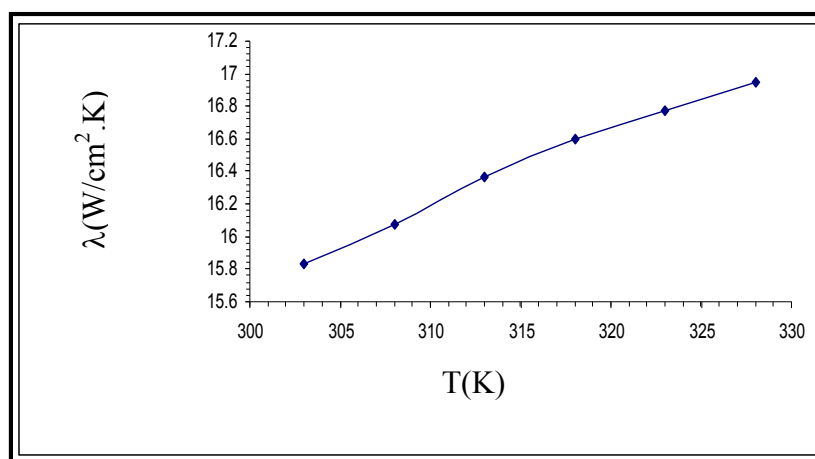
(A₇)

شكل (٤): علاقة الحرارة النوعية والانتشار الحراري مع درجة الحرارة للمركب (DMAB)

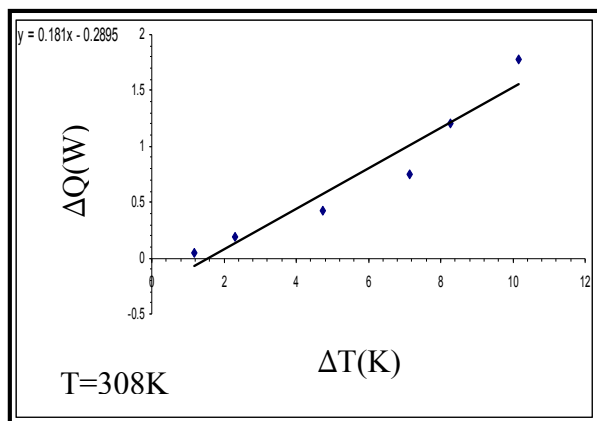
تتضمن نتائج معقد النحاس الثنائي التكافؤ (M1) قراءات قيمة التوصيل الحراري والتدفق الحراري وعلاقتها بدرجات الحرارة المأخوذة ضمن مدى الدرجات الحرارية (303-328 K).

الشكل (٥) يوضح علاقة التوصيل الحراري مع درجات الحرارة للعينة (M1)، والشكل (٦) يوضح العلاقة بين كمية الحرارة (ΔQ) والفرق بدرجات الحرارة (ΔT) ضمن مدى الدرجات الحرارية (303-328 K)، من خلال الأشكال من (B₁) إلى (B₆) على التوالي، التي يمكن من خلالها حساب الكمية ($\Delta Q/\Delta T$) لغرض حساب قيم الحرارة النوعية للعينة.

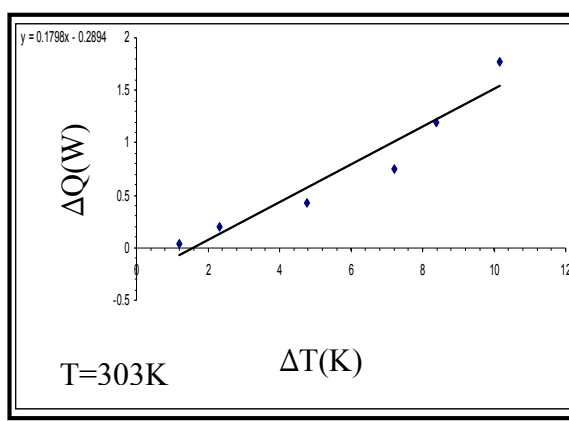
إن العلاقة بين كل من الحرارة النوعية والانتشار الحراري مع درجات الحرارة تتضح بالشكل (٧) من خلال الشكلين (B₇) و (B₈) على التوالي.



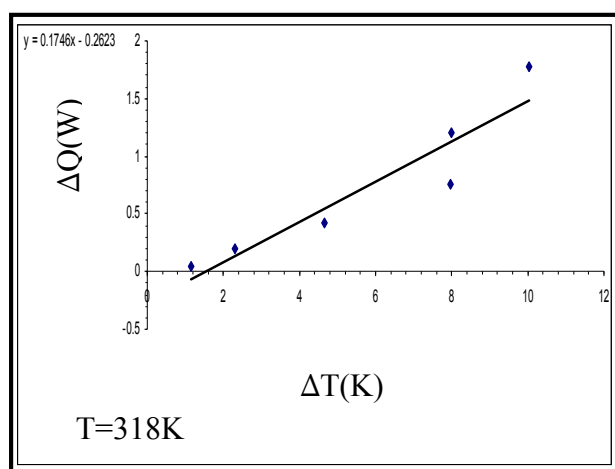
شكل (٥): علاقة التوصيل الحراري مع درجة الحرارة للمعقد (M1)



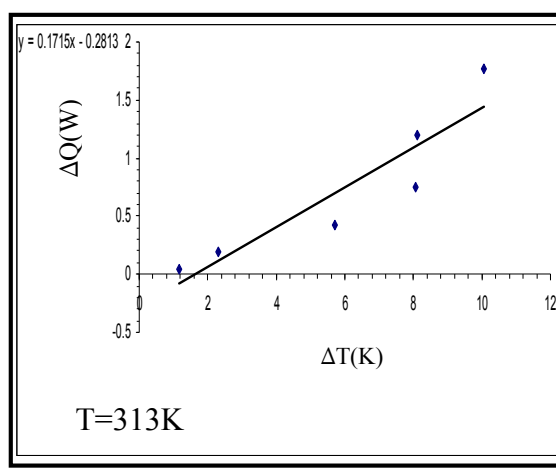
(B₂)



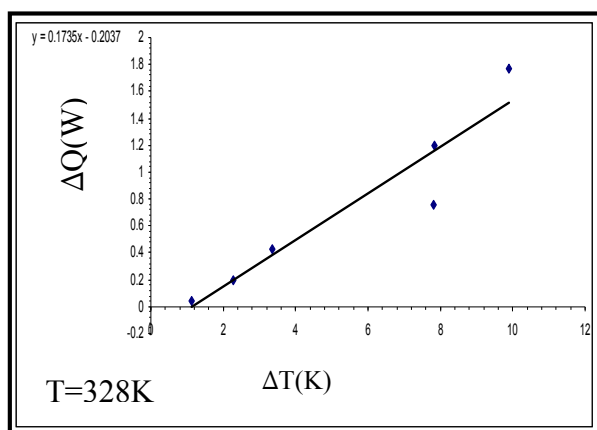
(B₁)



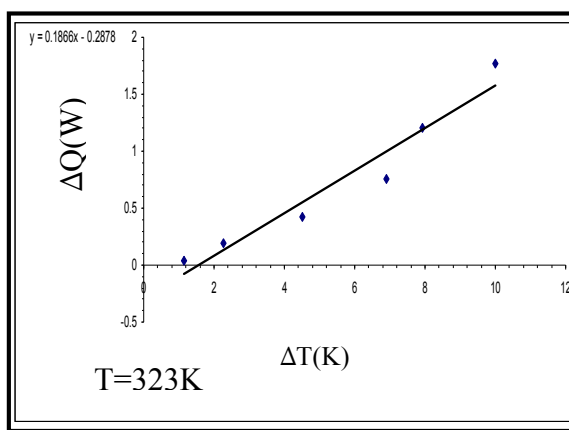
(B₄)



(B₃)

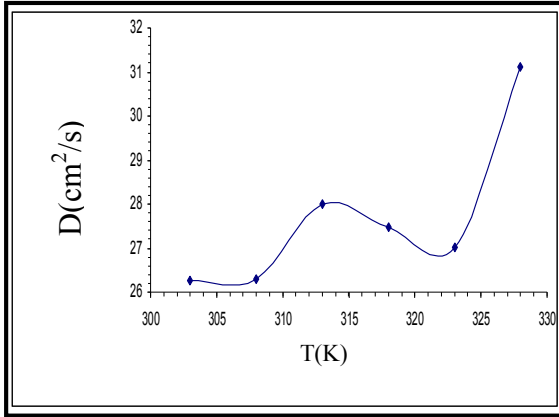
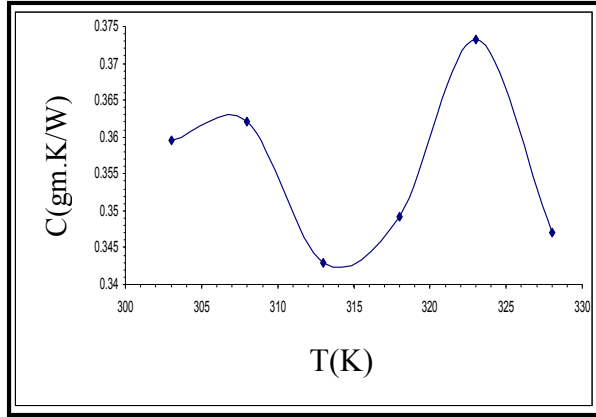


(B₆)



(B₅)

شكل (٦): علاقة كمية الحرارة (ΔQ) مع فرق درجات الحرارة (ΔT) للمعدن (M1) عند مدى درجات الحرارة $T=(303-328K)$

(B₈)(B₇)

شكل (٧): علاقة الحرارة النوعية والانتشار الحراري مع درجة الحرارة للمعد (M1)

من خلال النتائج التي تم التوصل إليها ومن ملاحظة الشكل (٢) نجد إن قيمة التوصيل الحراري للمركب (DMAB) تتراوح بين $(26 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2 \text{ K})$ عند الدرجة الحرارية (303 K) و $(26.7 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2 \text{ K})$ عند الدرجة الحرارية (328 K) ، أما قيمة التوصيل الحراري لمعد النحاس ثنائي التكافؤ (M1) فإنها تتراوح بين $(15.7 \cdot 10^{-3} - 17 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2 \cdot \text{K})$ عند المدى الحراري نفسه ، إذ نجد إن هناك زيادة طفيفة في قيم التوصيل الحراري مع ارتفاع درجات الحرارة وهذه الزيادة يمكن أن تعزى إلى زيادة الطاقة الحركية للإلكترونات، مما يؤدي إلى تحرر بعض الإلكترونات التي تساهم بالتوصيل الحراري ، وزيادة الطاقة الحرارية المجهزة للمادة تؤدي إلى زيادة الطاقة الاهتزازية لذرات المادة ، مما يؤدي إلى زيادة عدد الفونونات التي تساهم في زيادة التوصيل الحراري للنماذج المدروسة [Abed Alrzag, 2000].

يمكن ملاحظة العلاقة بين قيم كمية الحرارة (ΔQ) و فرق درجات الحرارة (ΔT) للمركب (DMAB) الموضحة بالأشكال (A₁) إلى (A₆) إذ نلاحظ أن العلاقة بين هاذين المتغيرين علاقة خطية ، حيث إن الفرق في كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة يزداد بزيادة فرق درجات الحرارة عبر طرفي المركب ، ومن ميل العلاقة بين (ΔQ) و (ΔT) حسب الحرارة النوعية الموضحة بالشكل (3) من خلال الشكل (A₇) ، إذ تراوحت قيمها بين (1.92 gm. K / W) عند الدرجة الحرارية (308 K) و (2.207 gm K / W) عند الدرجة الحرارية (323 K) ، ونلاحظ إن قيم الحرارة النوعية تتزايد زيادة طفيفة عند مدى درجات الحرارة المذكور وصولاً إلى الدرجة الحرارية (313 K) ، إذ تبدأ بسلوك معكوس فيما يخص السلوك الأصلي ، والسبب في ذلك يعود إلى إن قيم الحرارة النوعية ليست ثابتة في المواد بل تتغير بتغير ظروف القياس وتتأثر بكل من الحجم و الضغط ، أما فيما يخص الزيادة في قيم الحرارة النوعية مع درجات الحرارة فيمكن إن تعزى إلى مدى تحسس المزدوجات الحرارية المستعملة وذلك بسبب زيادة كمية الحرارة المتدفقة عن طريق العينة ، إن هذه النتائج تتفق و نتائج التجارب التي أجريت على مركبات شبيهة بالمركبات قيد الدراسة [Guenter *et.al.*, 1994] . من ملاحظة الشكل (4) ومن خلال الشكل (A₈) نجد أن قيمة الانتشار الحراري (α) بلغت $(5.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$ عند الدرجة الحرارية (303 K) ووصلت إلى القيمة $(8.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$ عند الدرجة الحرارية (328 K) ، إذ نلاحظ إن الانتشار الحراري يسلك سلوكاً مختلفاً عن سلوك الحرارة النوعية مع ارتفاع درجات الحرارة والسبب في ذلك يعود إلى قيم الحرارة النوعية ، حيث كلما كانت الحرارة النوعية ذات قيم كبيرة يكون الانتشار الحراري صغيراً وبالعكس وينطبق

هذا السلوك على المركب المحضر ومعقد النحاس ثنائي التكافؤ ، وعموماً فإن نتائج منحنى كل من الحرارة النوعية والانتشار الحراري تتفق ونتائج التجارب التي أجريت على هذا النوع من المركبات [Kiyohi and Hiroyuki, 2005]. من مقارنة نتائج التوصيل الحراري للعينات قيد الدراسة ، نجد إن التوصيلية الحرارية تنخفض بشكل واضح ، إذ إنها ذات قيم أعلى للعينة (DMAB) منها للعينة (M1) ، حيث إن إضافة فلز كلوريد النحاس المائي ثنائي التكافؤ للعينة (DMAB) للحصول على العينة (M1) ، قد أسهم بشكل واضح في انخفاض قيم التوصيل الحراري للعينة والسبب في ذلك ناتج عن التعاقب الإلكتروني للأواصر المكونة لحلقات المركب من ناحية ، وإلى ظهور صفات الفلز الحرارية من ناحية أخرى ، إذ يقل التوصيل الحراري في الفلزات كلما ارتفعت درجة الحرارة ، وعلاوة على ذلك فإن إضافة فلزات إلى المركبات لغرض تكوين معقدات تؤدي في النهاية إلى خلق مركب جديد ذي مجموعة فعالة تختلف عن المركب ما قبل الإضافة وهذا السلوك يتضح جلياً من خلال تغير لون المعقد الناتج عن لون المركب الأصلي وتعرف هذه الظاهرة كيميائياً بـ (الكروموفورم) [Brown and Wolken, 1979] ، بصورة عامة جميع نتائج القياسات الحرارية تتفق مع المصدر [Musa, 2010]. نلاحظ من خلال نتائج (DSC) إن المركب (DMAB) عانت من تغير بالطور واضح من خلال قمة واحدة سالبة عند درجة الحرارة (184°C) ، وامتصت كمية من الحرارة (-787mJ) ، ومن منحنى المعقد (M1) نلاحظ عدة تغيرات في الطور ، وظهور عدة قمم ومن ضمنها القمة السالبة عنده (100°C) ، وامتصاص كمية الحرارة (-84mJ)، ونلاحظ عند نهاية المنحنى صعوده بشكل مفاجئ دلالة على تلف المادة، إن ظهور أكثر من قمة في منحنى المعقد بالمقارنة مع منحنى المركب (DMAB) دلالة على إن التعقيد يقلل من الاستقرار الحراري للمركب (DMAB) .

الاستنتاجات : Conclusions

- ١- من دراسة التوصيل الحراري كدالة لدرجات الحرارة للنماذج المحضرة، وجد بأن قيم التوصيل الحراري تزداد زيادة طفيفة مع ارتفاع درجات الحرارة عند المدى الحراري المحصور بين (293-328 K) .
- ٢- من دراسة السعة الحرارية للنماذج المحضرة ، وجد بان قيمتها تزداد بزيادة درجة الحرارة ضمن المدى الحراري المحصور بين (293-328 K) ، ثم تبدأ بالتناقص عند الدرجة الحرارية (313 K) .
- ٣- من دراسة الانتشار الحراري للنماذج المحضرة قيد الدراسة ، وجد بان قيمته تزداد زيادة طفيفة مع ارتفاع درجات الحرارة عند المدى الحراري نفسه .
- ٤- من خلال نتائج مسعر المسح التفاضلي (DSC) تبين ان المركب (DMAB) يمتلك استقرار حراري عالي ، وان التعقيد يقلل من الاستقرار الحراري .

References : المصادر

- Abed Alrzag, Krgea Amged, 2000 "Thermodynamic" Musal University ,Iraq.
- Adediji, J., Obaleye, F., Adediran, J., Adebayo, G. and Olayinka, E ., 2009, "Copper(II) Complexes with Ligands Derived from 4-Amino-2,3- dimethyl-1-phenyl 3-pyrazolin-5-one: Synthesis and commercial application" African Journal of Biotechnology , 21 : 5891-5896.
- AL-Khafaji Yahya F. O., 2010, Preparation and Spectral study of New Complexes of Some Transition Metal with Schiff Base Ligands M.Sc. Thesis , Department of Chemistry, Collage of Science, Babylon University , Iraq.
- Brenda L ., FLoris I ., Fritz R . and Javier M ., 2008 "Coordination Modes of a Schiff Base Pentadentate Derivative of 4-Aminoantipyrine with Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Metal Ions: Synthesis, Spectroscopic and Antimicrobial Studies" Bulletin of Insectology , 61 : 1: 1-4 .
- Brown, G.H. and Wolken, J.J. , 1979 " Liquid Crystal in Biological Structure" Academic press , London , 2nd Edition.
- Bueche. J and Hecht. E, 1997 " Schaum's Outline College Physics " 9th. Edition ,Mc Graw-Hill companies.
- Guenter Ahlers , David S . Cannell , Lars Inge Berge and Shinichi Skurai , 1994 "Thermal Conductivity of the Nematic Liquid Crystal 4-N-Pentyl-4cyanobiphenyl" Phys. Rev .E Jour. , 1: 49.
- Kamnev, A. 1998 " Designing, Synthesis and Spectral Characterization of Schiff Base Transition Metal Complexes" Doklady Biophysics, 360: 48–51.
- Kiyohi Torizuka and Hiroyuki Tajima, 2005 " Technique for Thermal Conductivity Measurements for Organic Materials Over a Wide Temperature Range" AIP Journals, 5 : 277-281 .
- Manjula S., Khana S. and Ahmed A., 2007, " Metal Complexes of Schiff Bases: Preparation, Characterization, and application in pollution " Science Asia , 33: 455-460.
- Musa K. A. , 2010, "Preparation and Study Some of Electrical and Thermal Properties of a Nematic Liquid Crystal Material Prepared from Schiff Bases and Some its Complexes" M.Sc.Thesis, Physics Department, Collage of science ,Babylon university , Iraq.
- Osovole, A. 2008 " Preparation and Medicine Application of Complexes Derived from Schiff base" E-Journal of Chemistry , 5 : 1: 130-135 .
- Walker James. S., 2002 “ Physics ” USA.
- Raman N. , Fathima S. Syed Ali and Raja J. Dhaveethu , 2008 "Designing, Synthesis and Spectral Characterization of Schiff Base Transition Metal Complexes: DNA cleavage and antimicrobial activity studies" Serb. Chem. Soc. , 73 :1063–1071.
- S'erway and Beichner, 2002, "Physics for Scientists and Engineers" 5th. Edition, USA.