

الدراسة الكيميائية الحرارية والترموديناميكية لمعقدات 8- هيدروكسي كينولات مع المعادن ثلاثية التكافؤ من الشكل $M(ox)_3$

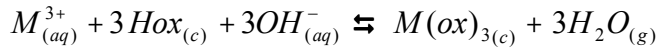
غسان التخين

قسم العلوم الأساسية - كلية الهندسة المدنية - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2009/02/22
قبل للنشر في 2009/08/04

الملخص

عُينت إنتالبيات التشكل القياسية عند $298.15 K^\circ$ لبعض المعقدات البلورية لـ 8- هيدروكسي كينولين (يكتب على الشكل HOX) مع المعادن ثلاثية التكافؤ $M(ox)_3$ حيث: $(M = Ti, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Al, Ga, In, Tl)$ بحساب قيم ΔH_r^0 للتفاعل:



وباستخدام المعطيات الكيميائية الحرارية والكيميائية الكهربائية. وإستنتجت إنتالبيات التشكل القياسية لهذه المعقدات في الحالة الغازية باستخدام القيم المرجعية وبعض التقديرات لإنتالبيات التصعد القياسية ΔH_{sub}^0 . كما إستنتجت إنتالبيات التشكل القياسية في الحالة البلورية لبعض المعقدات المميّهة $M(ox)_3 \cdot H_2O$.

من إنتالبيات التشكل القياسية في الحالة الغازية إستنتج متوسط إنتالبيات التفكك معدن- مرتبطة $\bar{D}(M-ox)$ لهذه المعقدات وقورنت مع القيم الموافقة للمعقدات الأخرى لهذه المعادن $\bar{D}(M-acac)$ حيث $acac = أسنيل أستونات Acetylacetonate$. وقد إستنتج العديد من المعطيات الكيميائية الحرارية بالرسم البياني لقيم $\bar{D}(M-ox)$ بدلالة $\bar{D}(M-acac)$ لهذه المعادن. وبينت طيوف ما تحت الأحمر (IR) للمعقدات $M(ox)_2$ و $M(ox)_3$ أن $\bar{D}(M-O) > \bar{D}(M-N)$ على أساس قيم $\bar{v}(M-ox)$.

ووجد أن قيم $\bar{D}(M-L)$ حيث $acac = L$ أو ox أكبر في المعقدات $[ML_2]$ أو $[MOL_2]$ منها في المعقدات $[ML_3]$ ، مما يبين أن متانة الرابطة $\bar{D}(M-L)$ في المعقدات $[ML_n]$ تتعلق في المقام الأول بعدد المرتبطات وليس بحالة أكسدة المعدن.

الكلمات المفتاحية: الكيمياء الحرارية، الترموديناميك الكيميائي، الروابط الكيميائي، إنتالبيات التشكل.

Thermochemical and Thermodynamical Study of Some Metal-Organic Complexes of 8-Hydroxyquinolate With Trivalent Metals $[M(ox)_3]$

Gh. AL-Takhin

Department of Basic Sciences, Faculty of Civil Engineering, University of Damascus, Syria

Received 22/02/2009

Accepted 04/08/2009

ABSTRACT

The standard enthalpies of formation at 298.15 K of some crystalline 8-hydroxyquinoline (8-hydroxyquinoline is written as Hox) complexes with metal (III) $M(ox)_3$ (where $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, or Al, Ga, In, Tl$) were determined by calculation of the value of ΔH_r^0 , of the reaction: $M_{(aq)}^{3+} + 3Hox_{(c)} + 3OH_{(aq)}^- \rightleftharpoons M(ox)_{3(c)} + 3H_2O_{(g)}$ using thermochemical and electrochemical data. The standard enthalpies of formation in the gaseous state were derived using literature values and some estimates of enthalpies of sublimation ΔH_{sub}^0 . Standard enthalpies of formation in the crystalline state of some hydrated complexes $M(ox)_3 \cdot H_2O$ were derived.

From the standard enthalpies of formation in the gaseous state the mean metal-legand dissociation enthalpies $\bar{D}(M-ox)$ were derived and compared with the corresponding values for other complexes of these metals $\bar{D}(M-acac)$, where $acac = Acetylasetonate$. Many thermochemical data were derived by plotting $\bar{D}(M-ox)$ versus $\bar{D}(M-acac)$ of these metals. The IR spectra of the complexes $M(ox)_3$ and $M(ox)_2$ based on stretching frequencies of $\bar{\nu}(M-ox)$ bands find that $\bar{D}(M-O) > \bar{D}(M-N)$.

$\bar{D}(M-L)$, where $L=acac$ or ox , is greater in $[ML_2]$ or $[MOL_2]$ than in $[ML_3]$ showing that trend in $\bar{D}(M-L)$ in $[ML_n]$ complexes primarily depends on the number of legands and not on the oxidation state of the metal.

Key words: Thermo chemistry, Chemical thermodynamic, Chemical bonds, Enthalpies of formation.

المقدمة

انتشرت الدراسة الكيميائية الحرارية والترموديناميكية للمعقدات المعدنية العضوية (*Organometallic Complexes*) بشكل واسع حديثاً، وكانت حكرًا على المعادن النموذجية، ثم بدأت الدراسة بشكل أوسع على معقدات المعادن الانتقالية بعد توافر معلومات كافية عنها من حيث الدراسة البنوية والطيفية والترموديناميكية، ولتشمل أيضاً العناصر المشعة والعناصر الترابية.

وجدت الكيمياء الحرارية وعلم الترموديناميك بحراً واسعاً لهذا العلم عن طريق إيجاد العديد من الثوابت الحرارية والترموديناميكية الخاصة بها وأهمها ما يتعلق بأنثالبيات التشكل والتصدع ومتانة الروابط بين المرتبطات العضوية وذرة المعدن. وقد تمت الدراسة الحرارية وبشكل موسع للعديد من المعقدات ذات الارتباط المباشر بين ذرة المعدن الانتقالي وذرة الكربون في المرتبطة العضوية [1-3].

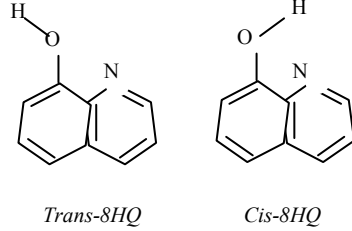
وقد امتد اصطلاح هذه المعقدات ليشمل ربطاً مباشراً بين ذرة المعدن وبين ذرات أخرى غير ذرة الكربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والفسفور... الخ. فكان لا بد من دراسة هذا النوع من المعقدات نظراً إلى المعلومات الحرارية والترموديناميكية التي يمكن أن تزودنا بها، ولأسيما دراسة الروابط التساندية التي تشكلها هذه المرتبطات مع ذرة المعدن الانتقالي التي تحوي مدارات d و f ممثلثة إلكترونياً بشكل جزئي وتكون بشكل ذرة مستقبلية للأزواج الالكترونية من الذرات المانحة. وأهمية هذه المعقدات تكمن في استخدامها حديثاً كمركبات وسيطة في العديد من التفاعلات الكيميائية والحيوية [4].

تعتمد الدراسة الحرارية بشكل عام على تفاعلات حرارية نظيفة (معروفة المنتجات والمتفاعلات بشكل كامل) وغير معقدة وذلك باستخدام المساعر الحرارية المختلفة أو بطرائق نظرية وطيفية مختلفة.

هدف البحث

درست المعقدات من الشكل $M(acac)_2$ و $M(acac)_3$ (حيث $acac =$ أسيتيل استونات *acetyl acetate*) ومركبه العضوي *Hacac* حرارياً وبشكل واسع [5, 6] وكذلك

المعدقات من الشكل $M(ox)_2$ [7]. وتفيد دراسة هذه المعدقات حرارياً في سير البحث على المعدقات $M(ox)_3$ كما سنجد. إن المعدقات $M(ox)_3$ حيث ox يرمز له في بعض المراجع بـ q أحياناً هو مرتبطة عضوية لمركب الأوكسين والذي يدعى 8- هيدروكسي كينولين وتختصر صيغته العامة بـ Hox . ويوضح الشكل (1) الصيغة المفصلة بشكليها المقرون Cis والمفروق $Trans$.



الشكل (1)

يشكل المركب العضوي Hox معدقات عديدة ومع معظم معادن الجدول الدوري، وتتشكل المعدقات المدروسة باستبدال ثلاث ذرات هيدروجين من ثلاث مرتبطات عضوية مع ذرة معدن انتقالي ثلاثي التكافؤ. وبذلك يتشكل ما يسمى بالحلقات المخيلية (*Chelate Rings*) تحوي كل حلقة رابطة نيتروجين - معدن ذات طبيعة تساندية ورابطة أوكسجين - معدن ذات طبيعة تشاركية. وبالاستعانة بالثوابت الكيميائية الحرارية والترموديناميكية جنباً إلى جنب مع الثوابت الكيميائية الكهربائية سنحصل على تفاعلات حرارية موافقة لهذه المعدقات، ومن ثم إنتالبيات تشكلها.

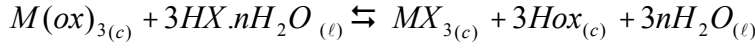
اختار الباحث في هذه الدراسة سلسلة المعادن الانتقالية الآتية وبتكافئها الثلاثي: $(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co)$. فضلاً عن ذلك، المعادن النموذجية (Al, Ga, In, Tl) بتكافئها الثلاثي وذلك نظراً لفقر المراجع الترموديناميكية بالمعلومات الكيميائية الحرارية عن هذه المعدقات.

وسندرس أيضاً المعادلات الكيميائية الحرارية الموافقة وما تعطيه من نتائج حرارية،

وكذلك المعقدات الأكثر متانة مع المرتبط العضوي وفق ترتيب النتائج الحاصلة، ومقارنة هذه النتائج مع مرتببات عضوية أخرى مشابهة. ونرجو أن تضيف هذه الدراسة الحرارية عن هذه المعقدات شيئاً إلى علم الترموديناميك وجدوله يفيد الباحثين والدارسين في المجالات العلمية المختلفة.

سير البحث

تتفاعل المعقدات من الشكل $M(ox)_3$ بسرعة في المحاليل الحمضية المختلفة وفق المخطط العام :

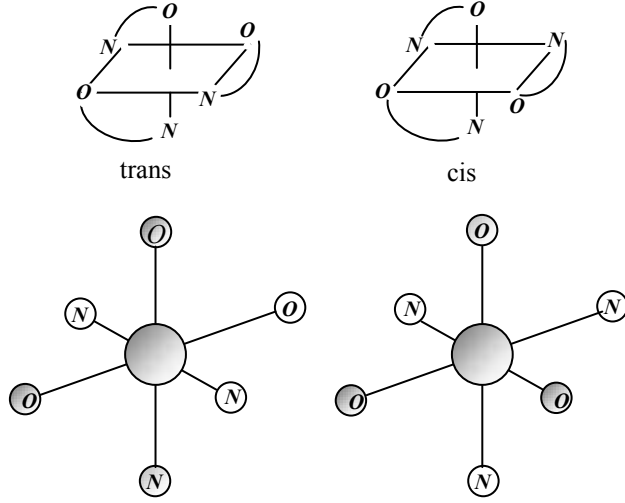


وقد درس معقد الفاناديوم $V(ox)_3$ والمعقد $V(acac)_3$ بهذه الطريقة باستخدام مسعر المحاليل [8] وأعطت هذه الطريقة التجريبية نتائج غير دقيقة من حيث القيم الناتجة. إذ إن مسعر المحاليل في بعض الأحيان يعطي تفاعلات دقتها %90 ~ وذلك لعدم تمام التفاعل [9]. ومن ثم سنتبع الطريقة الحرارية النظرية وذلك باستخدام القوانين الحرارية في حساب إنتالبيات التشكل القياسية للمعقدات $M(ox)_3$. ولاسيما أن بعض هذه المركبات مثل $Ti(ox)_3$ غير ثابت في الدرجة العادية من الحرارة [10]. ويتطلب تقنية تجريبية عالية.

لم تتعرض الطريقة التجريبية السابقة إلى أن المعقدات المذكورة يمكن أن تضم الماء وتصبح مميهة في المحلول المائي أو يمكن أن تضم جزيء HCl أو جزيء CH_3OH .. الخ باختلاف المحلات [11-15].

تترسب معظم المعقدات السابقة في المحاليل مع جزيء من الماء وبالشكل : $M(ox)_3 . H_2O$ وفقاً للدراسات الطيفية المختلفة ويمكن لهذه المعقدات المميهة أن تفقد جزيء الماء بسهولة كما تبين الدراسة في المسعر الحراري التفاضلي [11، 12، 16]. وكما ذكرنا فإن المعقدات المدروسة لها شكلان فراغيان هما الشكل المقرون *Cis* والشكل المفروق *Trans* وأثبتت الدراسة الطيفية والترموديناميكية لهذين الشكلين أنه في المحاليل المائية يكون المعقد *Cis* هو الغالب مع كسر صغير من المعقد *Trans* [17]، ويكون

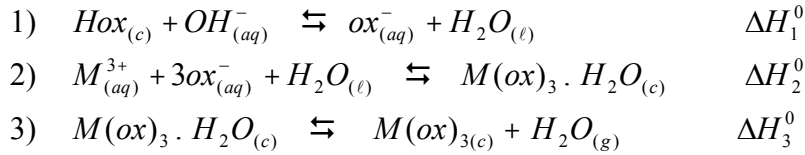
المعد *Trans* بكمية أكبر في المحاليل العضوية مثل محلول النتروبنزن [18]، ونظراً إلى أن إنتالبية التحول بينهما لا تتجاوز $2kJ$ [17]، وهي صغيرة نسبياً، فعند دراستنا سنأخذ الشكل العام $M(ox)_3$ لهذه المعقدات في المحاليل المائية (الشكل 2).



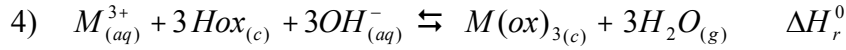
الشكل (2)

وتمكننا الطريقة الآتية من حساب إنتالبيات التشكل للمعدقات $M(ox)_3$ فضلاً عن المعقدات المميهة $M(ox)_3 \cdot H_2O$.

يتفاعل المركب العضوي Hox بسهولة مع هيدروكسيد الصوديوم وتتشكل الشاردة المميهة ox^- [19] التي تتفاعل بسهولة مع الشاردة المعدنية M^{3+} ويتشكل المعقد المميهة $M(ox)_3 \cdot H_2O$ ويدعى هذا التفاعل بتفاعل الترسيب [7،16] وتتفكك المعقدات المميهة المنتشرة بسهولة متخلية عن جزيء الماء [7، 11]. ويمكن ترتيب المعادلات الحرارية السابقة بالشكل :



والخطوة الأساسية في هذا البحث تكمن في حساب إنتالبية التشكل القياسية (ΔH_f^0) للمعدن المعدنية المدروسة. ومن ثم فإن المعادلة الحرارية المطلوبة لحساب ΔH_f^0 هي:



والتي تعطى وفقاً لقانون هيس بالعلاقة الآتية:

$$\Delta H_r^0 = 3\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$$

ونلاحظ من المعادلة (4) أن المعقدات المميهة ليست إلا معقدات وسيطة *Intermediate* سهلت استحصال المعادلة الحرارية المذكورة.

يمكن حساب ΔH_1^0 من الثوابت الحرارية الآتية [21، 22]:

$$\Delta H_f^0(Hox, c) = -83.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ و } \Delta H_f^0(ox^-, aq) = -31.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{و } \Delta H_f^0(H_2O, \ell) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_f^0(OH^-, aq) = -230.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\cdot \Delta H_f^0(H_2O, g) = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وهكذا يكون $\Delta H_1^0 = -3.83 \text{ kJ}$ ، أما ΔH_3^0 فيمكن حسابها كما يأتي: إن المعقدات المميهة المتشكلة يرتبط بها جزيء الماء بروابط هيدروجينية (وليس كما هو عليه في المعقدات الثنائية حيث تكون الرابطة تساندية مع ذرة المعدن ومن أجل جزيئين من الماء يتوضعان على محور واحد يمر من مركز المستوي الذي يحوي ذرة المعدن والمرتبطات [7]) وهذا ما توضحه الدراسة الطيفية والأشكال الفراغية المدروسة [14] وهذه الرابطة الهيدروجينية غير متوضعة وتختلف متانتها من مرجع إلى آخر وتتراوح بين قيمتين أقصاها 22 kJ/mol نصف إنتالبية التبخر للماء [22] أو $\frac{1}{10}$ من قيمة طاقة الرابطة $O-H$ في جزيء الماء [23] $47 \text{ kJ} \sim$ وتختلف القيم الدنيا ما بين $12 \rightarrow 32 \text{ kJ}$ [21] ومن ثم سنعدُّ القيمة الوسطى والمساوية إلى 30.21 kJ . تأخذ الثباتية الحرارية لهذه المعقدات المميهة (من حيث سرعة فقدانها لجزيء الماء)، كما تبينها الدراسة الحرارية بالتحليل الحراري التفاضلي (*DTA*) [11، 12، 16]، الترتيب الآتي: $Sc > Al > Cr > Co > Ga > In > Tl$ وباعتبار أن جزيء الماء يرتبط برابطتين

هيدروجينيتين مع المعقدات المدروسة فستساوي متانة جزيء الماء في معقدات الكروم $60.42 = 30.21 \times 2$ kJ (اخترنا الكروم نظراً إلى موقعه المتميز والمتوسط بين عناصر الدور الأول خاصة، وطريقة الاختيار هذه لا تؤثر بشكل محسوس في الحسابات) وتبين هذه القيمة أن متانة رابطتين هيدروجينيتين 60.42 kJ تعادل متانة رابطة تساندية لجزيء واحد من الماء في المعقدات الثنائية [7] وتتراوح بين $65 - 50$ kJ ويبين الجدول (1) متانة الروابط الهيدروجينية إلى كل معقد معدني، مع الأخذ بالحسبان التسلسل الحراري السابق وأن معقدي الغاليوم والإنديوم يضمنان $\frac{1}{2}$ جزيئاً من الماء [12].

وتجب الإشارة إلى أن الروابط الهيدروجينية غير متوضعة، حيث تتأوب رابطتان هيدروجينيتان مع ثلاث ذرات أو كسجين في المعقد.

أما بالنسبة إلى الفاناديوم والحديد والمنغنيز فلم تبين المراجع أنها تشكل معقدات مميهة وإنما تضم عدداً من جزيئات CH_3OH أو غيرها بدلاً من الماء مثلاً $2CH_3OH \cdot V(ox)_3$ [14] والحديد والمنغنيز يشكلان $CH_3OH \cdot M(ox)_3$ [15]. وقيمة الرابطة الهيدروجينية التي يشكلها الميثانول مع هذه المعقدات والتي حسبت بطريقة المناقشة السابقة نفسها تساوي 27.50 kJ ~ في كل من الحديد والمنغنيز $55 = 27.50 \times 2$ kJ في معقد الفاناديوم وهي أخفض نسبياً من تلك التي يشكلها الماء [23، 24].

أما ΔH_2^0 لتفاعل الترسيب (2) فنلاحظ أن جميع المعقدات المميهة تنتشر حرارة عند تشكلها [20] وإذا أخذنا بالحسبان أن قيم ΔH_2^0 لجميع المعقدات تتراوح بين 21.96 kJ - للمعقدات المميهة و 10.89 kJ - للمعقدات الغولية كما تبين الدراسة الترموديناميكية والحركية للعديد من المعقدات [8، 24، 25، 26، 27] فإننا نحصل على قيم ΔH_2^0 لجميع المعقدات المدروسة مع الأخذ بالحسبان أيضاً تسلسل الثباتية الحرارية وعدد جزيئات الماء في المعقد. والخطأ المرتكب في القيم الموجودة في الجدول (1) لا يتعدى حدود الخطأ التجريبي. (يتعدى الخطأ التجريبي في الدراسة الحرارية ± 30 كيلو جول أو أكثر، في القنبلة المسعرية مثلاً يتجاوز الخطأ المرتكب في حساب ΔH_1^0 أكثر

من ± 30 كيلو جول). ونلاحظ في الجدول (1) أيضاً القيم ΔH_f^0 الموافقة للمعادلات المعدنية المختلفة. (أما بالنسبة إلى معدن التيتانيوم Ti فليس هناك معلومات حرارية عن معقداته لعدم ثباته – بصورة عامة – في درجة الحرارة العادية [10] والحسابات المستخدمة في هذا البحث كما سنرى تعدُّ الأكثر ملاءمة لمثل هذا المعقد حيث لم تسجل له أي إضافة مائية أو غولية، ربما بسبب تفككه قبل تكون هذا المعقد وتشكل رابطة $O - Ti - O$ [10] مثال ذلك ومن أجل معقد الكروم نجد أن :

$$\Delta H_f^0 = 3(-3.83) + (-21.96) + (60.41) = +26.96 kJ$$

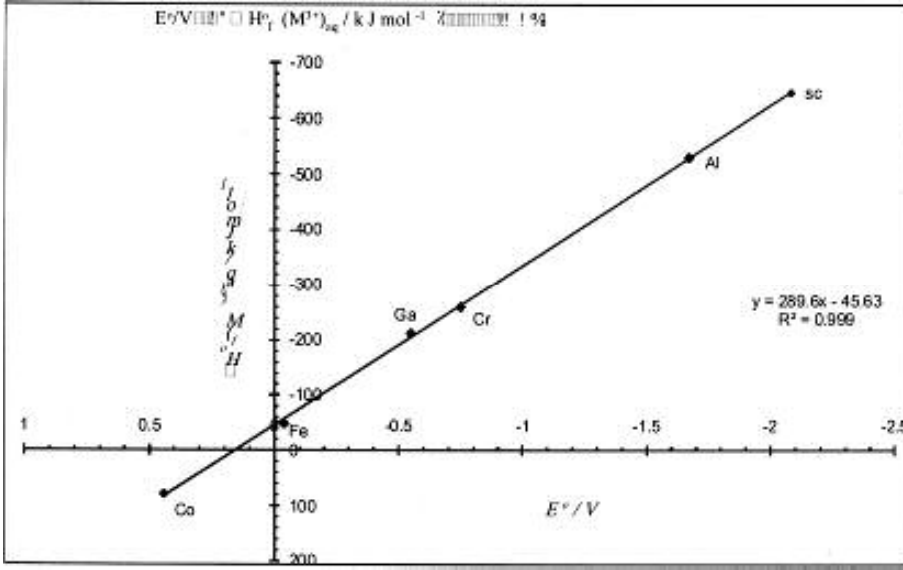
وهكذا من أجل ΔH_f^0 لباقي المعقدات المميّهة.

ويدعم هذه الحسابات قيمة ΔH_2^0 من أجل معقد الكوبالت والمساوية $12 kJ - [25]$ و $28.25 kJ - [20]$ بترسب المعقد مع جزيء من الماء، أو في دراسة معقد السفاناديوم كما سنرى لاحقاً .

الجدول (1) الإنتالبيات القياسية للتفاعلات ΔH_3^0 ، ΔH_2^0 ، ΔH_f^0 مقدرة بـ $kJ mol^{-1}$

المعدن	Sc	Cr	Co	Al	Ga	In	Tl
متوسط (T.K) لتفكك الماء	413	408	415~	438.9	385.83	368	357.47
ΔH_3^0	61.15	60.41	61.44	64.99	80.51	68.41	40.18
ΔH_2^0	22.27-	21.96-	22.33-	23.62-	29.28-	24.88-	14.64-
ΔH_f^0	27.37	26.96	27.65	29.61	39.74	32.04	14.05

إن إنتالبيات التشكل القياسية للشوارد المعدنية $\Delta H_f^0(M^{3+})_{aq}$ ليست متوافرة جميعها في المراجع الترموديناميكية وبعضها الآخر حُسب بطريقة تقريبية يكون فيها الخطأ المرتكب كبيراً. وهناك علاقة خطية بين بعض القيم المتوافرة لإنتالبيات التشكل $\Delta H_f^0(M^{3+})_{aq}$ والمحسوبة بدقة، (حيث $M^{3+} = Sc^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$)، وبين كمونات إرجاعها المسروي E^0 ومن ثم يمكن تقدير ΔH_f^0 للشوارد المعدنية الثلاثية من معادلة المستقيم وبخطاً واحد لهذه القيم إن وجد. ويوضح الرسم البياني (1) العلاقة الخطية المذكورة ومعادلة المستقيم التي حسبت فيها ΔH_f^0 لبعض الشوارد غير المتوافرة في المراجع أو التي تجاوز الخطأ في دقة قيمها ± 13 كيلو جول مثل Tl, V, Mn, Ti .



الرسم البياني (1)

وتُفسَّر العلاقة الخطية بين E^0 و ΔH^0 لتفاعل الإرجاع النصفية: $M \rightleftharpoons M^{3+} + 3e^-$ بسهولة من العلاقة الترموديناميكية الأساسية. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ حيث $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$ و $\Delta S^0 = n F \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)$ وقد أخذت قيم E^0 و S^0 للشوارد المميّهة المختلفة من المراجع [32-28] وكذلك القيم ΔH_f^0 للشوارد المعدنية المتوافرة كما ذكرنا. حُسبت قيم $\Delta H_f^0(M^{3+})_{aq}$ بدقة أكبر آخذين بالحسبان قيم S^0 العالية والمنخفضة نسبياً للشوارد المعدنية بالنسبة إلى المستقيم مثل Ti و In و Ga حيث إن بعض القيم في هذه المراجع قدرت تقديراً وبخطأ عالٍ نسبياً يتجاوز ± 15 كيلو جول الجدول (2).

الجدول (2) إنتالبيات التشكل $\Delta H_f^0(M^{3+})_{aq}$ و E^0 و S^0 للشوارد المعدنية الثلاثية المميهة المختلفة.

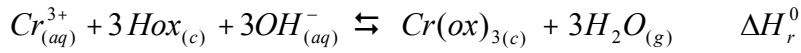
الشاردة المعدنية M^{3+}	$E^0(M^{3+}/M)$ V	$S^0(M^{3+})_{aq}$ $kJ/mol.K$	$\Delta H_f^0(M^{3+})_{aq}$ kJ/mol
Sc^{3+}	-2.08	0.246	-648.16
Ti^{3+}	-1.37	0.455	[-50.55]
V^{3+}	-0.86	0.272	[-294.75]
Cr^{3+}	-0.75	0.272	-259.83
Mn^{3+}	-0.27	0.247	[-123.84]
Fe^{3+}	-0.04	0.284	-49
Co^{3+}	+0.44	0.30	+77
Ga^{3+}	-0.55	0.350	-211.7
Al^{3+}	-1.67	0.276	-531.0
In^{3+}	-0.34	0.180	[-112.90]
Tl^{3+}	+0.74	-	[+168.73]

[] قدرت هذه القيم أو صححت بشكل بسيط من الرسم البياني مع الأخذ بالحسبان قيم S^0 العالية والمنخفضة نسبياً.

وتجب الإشارة إلى أنه يمكن تقدير أية قيمة $\Delta H_f^0(M^{3+})_{aq}$ مجهولة في الجدول الدوري من الرسم البياني الناتج في هذا البحث وبخطاً منخفض نسبياً.

- حسابات ونتائج في إنتالبيات التشكل القياسية :

لحساب إنتالبيات التشكل القياسية $\Delta H_f^0[M(ox)_3,c]$ للمعدن المدروسة، وهي النقطة الأهم في موضوع البحث، نطبق المعادلة الكيميائية الحرارية الأساسية في الحساب على معدن الكروم مثلاً:



ومن قانون هيس في إنتالبيات التشكل نجد:

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_f^0 (products) - \sum \Delta H_f^0 (reactants)$$

$$\Delta H_f^0 = \{\Delta H_f^0[Cr(ox)_3, c] + 3\Delta H_f^0(H_2O, g)\} - [\Delta H_f^0(Cr^{3+}, aq) + 3\Delta H_f^0(OH^-, aq) + 3\Delta H_f^0(Hox, c)]$$

$$26.96 = \{\Delta H_f^0[Cr(ox)_3, c] + 3(-241.8, g)\} - [(-256.03) + 3(-230.0) + 3(-83.0)]$$

$$\Delta H_f^0[Cr(ox)_3, c] = -446.47 \text{ k J mol}^{-1}$$

وهكذا من أجل بقية المعقدات. ويوضح الجدول (3) القيم المحسوبة. ونلاحظ من عملية الحساب أن إنتالبيات الشوارد تؤدي الدور الأكبر في قيم ΔH_f^0 للمعدّات المدروسة.

بعد حسابنا ΔH_3^0 لمعادلة التفكك:



من الجدول (1) يمكن الآن حساب إنتالبيات التشكل القياسية للمعدّات المميّهة

$M(ox)_3.H_2O_{(c)}$ فمن أجل معدن الكروم مثلاً نجد :

$$Cr(ox)_3.H_2O_{(c)} \rightleftharpoons Cr(ox)_{3(c)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta H_3^0$$

$$\Delta H_3^0 = \{\Delta H_f^0[Cr(ox)_{3(c)}] + \Delta H_f^0(H_2O, g)\} - \{\Delta H_f^0[Cr(ox)_3.H_2O, (c)]\}$$

$$60.41 = [(-446.47) + (-241.80)] - \Delta H_f^0[Cr(ox)_3.H_2O, (c)]$$

$$\Delta H_f^0[Cr(ox)_3.H_2O, (c)] = -748.68 \text{ k J mol}^{-1}$$

وهكذا من أجل بقية المعقدات المميّهة، ويوضح الجدول (3) القيم المحسوبة، مع الأخذ

بالحسيان أن الإنديوم والغاليوم يضمنان $1 - \frac{1}{2}$ جزيئاً من الماء.

لحساب إنتالبيات التصعد ΔH_{sub}^0 للمعدّات $M(ox)_3$ ، وجد أن هناك صعوبة في تصعد هذه المركبات عند الشروط كافة من حرارة وضغط منخفض ، إذ إن قسماً منها يتفكك في أثناء عملية التصعد (ويمكن أن يفسر ذلك بوجود قوى كبيرة ما بين الجزيئات تؤدي دوراً مهماً في عرقلة عملية التصعد [33]). وحتى الآن لا توجد معلومات عن دراسة ترموديناميكية منفصلة عن عملية تصعد كاملة لأي من هذه المعقدات. اقترح الباحثان *Mortimer* و *Birkinshaw* [34] خلال دراستهما لقياس ΔH_{sub}^0 إضافة ما بين 70-80 كيلو جولاً إلى المعقدات المشابهة لها وسهلة التصعد وهي المعقدات

$M(acac)_3$ وتتراوح قيمتها بين 120-130 كيلو جول لمختلف هذه المعقدات [2، 5، 8] ومع الأخذ بالحسبان تصعد المركبات $M(ox)_2$ ذات القيم المرتفعة نسبياً والتي تكون $200 \text{ kJ} \sim [20]$ ، هذا وإن المجال الحراري الذي تتم فيه عملية التصعد هو $[180 - 288^\circ \text{C}]$ ، مع اختلافات بسيطة لا تتجاوز 15 kJ من أجل جميع المعقدات المدروسة وأن مجال تصعد المعقد الثنائي $Co(ox)_2$ يساوي تقريباً مثيله للمعقد الثلاثي $Co(ox)_3$ [20، 35] وحيث إن $\Delta H_{sub}^0 = 205 \text{ kJ mol}^{-1}$ لمعقد الكوبالت الثنائي [20] فقد تم تقدير إنتالبيات التصعد ΔH_{sub}^0 للمعقدات المدروسة كما هو موضح في الجدول (3) والخطأ المرتكب في هذه القيم لا يتعدى حدود الخطأ التجريبي.

ملاحظة: كان من الممكن تقدير ΔH_{sub}^0 بالمقارنة مع معقدات $M(acac)_3$ كما اقترح في المرجع [34] ونحصل على النتائج نفسها تقريباً.

الجدول (3) إنتالبيات التشكل القياسية للمعقدات المدروسة بحالتها الصلبة وحالتها الغازية.

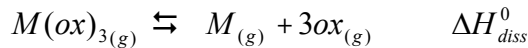
المعدن M	$\frac{\Delta H_f^0[M(ox)_3, c]}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{sub}^0[M(ox)_3]}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta H_f^0[M(ox)_3, g]}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta H_f^0[M(ox)_3, H_2O, c]}{kJ mol^{-1}}$
Sc	-834.39	203	-631.39	-1137.34
Ti	[-645.97]	217	[-428.97]	-
V	[-486.70]*	198	-288.70	-
Cr	-446.47	198	-348.47	-748.68
Mn	[-299.4]	208	[-91.4]	-
Fe	[-207.20]	202	[-5.2]	-
Co	-108.98	205	+96.05	-412.19
Al	-714.99	203	-511.99	-1021.78
Ga	-384.07	198	-186.07	-827.28
In	-294.46	195	-99.46	-725.57
Tl	-30.82	185	+154.18	-312.80

[] هذه القيم حسبت في نهاية هذا البحث و * [] من المرجع [8]

حسابات ونتائج في إنتالبيات الروابط (متانتها) مع المعدن $M - L$ حيث $(L = ox)$.

بدءاً من قيم إنتالبيات التشكل القياسية ΔH_f^0 للمعقدات في الحالة الغازية يمكننا حساب

$M - L$ اعتماداً على معادلة تحطم المعقد في الحالة الغازية:



نجد من هذا التفاعل أن إنتالبيات التفكك تساوي ثلاث روابط من الشكل $(M - ox)$ وذلك من العلاقة:

$$\Delta H_{diss}^0 = \sum \bar{D}(M - ox)$$

وباعتبار أن $\Delta H_f^0(ox, g)$ الأحدث تساوي 151.50 كيلو جول لكل مول [20] وأن إنتالبيات التبخر $\Delta H_f^0(M, g)$ لكل المعادن معروفة [2، 36]، نجد من أجل معدن الكروم مثلاً:

$$\begin{aligned} Cr(ox)_3(g) &\rightleftharpoons Cr(g) + 3ox(g) & \Delta H_{diss}^0 \\ \Delta H_{diss}^0 &= [\Delta H_f^0(M, g) + 3\Delta H_f^0(ox, g)] - \Delta H_f^0[(Cr, (ox)_3, g)] \\ \Delta H_{diss}^0 &= [(399.90) + 3(151.50)] - (-248.47) \\ \Delta H_{diss}^0 &= 1102.86 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ومن ثم فإن الإنتالبية الوسطية للرابطة $\bar{D}(Cr - L)$ لمعدن الكروم:

$$\bar{D}(M - ox) = \frac{1102.86}{3} = 367.62 \text{ kJ}$$

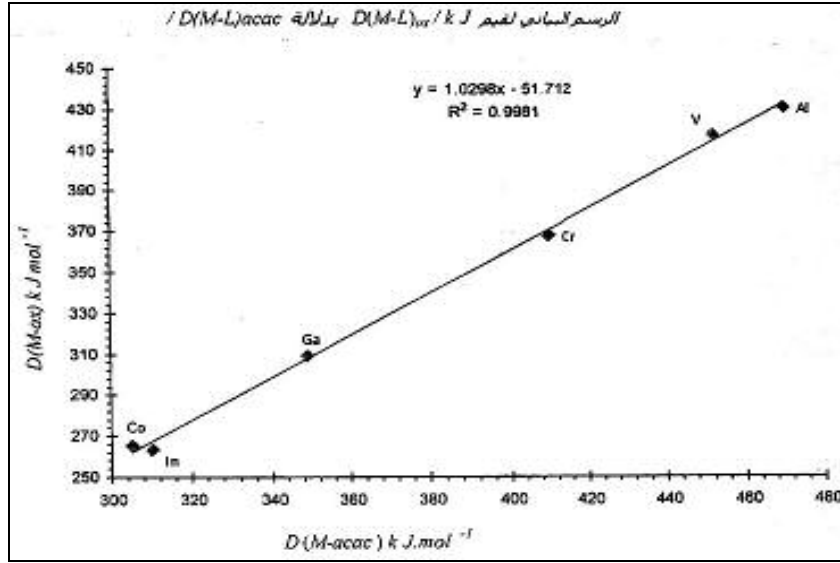
وهكذا من أجل بقية المعقدات المعدنية الأخرى. ويوضح الجدول (4) القيم الناتجة $\bar{D}(M - ox)$ لمختلف المعقدات المعدنية المدروسة.

الجدول (4) إنتالبيات الروابط $\bar{D}(M - ox)$ والروابط $\bar{D}(M - acac)$

المعدن <i>M</i>	$\frac{\Delta H_f^0 M(g)}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{diss}^0}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\bar{D}(M - ox)}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\bar{D}(M - acac)}{kJ mol^{-1}}$
<i>Sc</i>	381.60	1488.72	496.24	[532.09]
<i>Ti</i>	470.7	1354.17	[451.38]	[488.5]
<i>V</i>	514.6	1257.79	[418.26]*	[452]*
<i>Cr</i>	399.90	1102.86	367.62	410
<i>Mn</i>	279.1	825	[275]	315
<i>Fe</i>	415.3	885	[295]	335
<i>Co</i>	432.1	790.56	263.52	310
<i>Al</i>	325.70	1292.19	430.73	469.9
<i>Ga</i>	287.70	928.27	309.42	349
<i>In</i>	243.0	796.96	265.65	305
<i>Tl</i>	181.50	335.67	111.89	[151.89]

مناقشة النتائج

بالمقارنة بين قيم $\bar{D}(M-ox)$ الموجودة في الجدول (4) وبين قيم $\bar{D}(M-acac)$ في المعقدات المعدنية ثلاثية التكافؤ، نلاحظ أن إنتالبية الرابطة $\bar{D}(M-acac)$ أكبر بشكل عام من إنتالبية الرابطة $\bar{D}(M-ox)$ وبقيمة وسطية تساوي $41 kJ$ ، وتأخذ $\bar{D}(M-ox)$ التسلسل نفسه في $\bar{D}(M-acac)$ من أجل المعادن نفسها. ويرسم القيم $\bar{D}(M-acac)$ بدلالة $\bar{D}(M-ox)$ نحصل على خط بياني بشكل مستقيم تقريباً، ولهذا المستقيم أهمية كبيرة في حساب $\Delta H_f^0[M(acac)_3]$ أو $\Delta H_f^0[M(ox)_3]$ غير المتوفرة في الجداول الترموديناميكية حتى الآن، وذلك بدءاً من حساب إنتالبية الرابطة المناسبة.

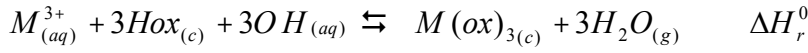


الرسم البياني (2)

ومن أجل إتمام الدراسة الحرارية للدور الأول للعناصر الانتقالية سندرس معقدات الحديد والمنغنيز والتيتانيوم ثلاثية التكافؤ بيانياً. فمن أجل الحديد والمنغنيز ومن الجدول (4) يمكن حساب $\bar{D}(M-ox)$ بيانياً فيكون $\bar{D}(Mn-ox) = 275 kJ$ وكذلك $\bar{D}(Fe-ox) = 295 kJ$ ومن معادلة التحطم للمعقد الغازي كما درسنا سابقاً نستنتج

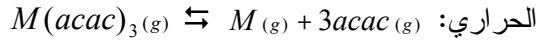
$$\Delta H_f^0[Fe(ox)_3, g] = -5.2 kJ \cdot mol^{-1} \text{ وأن } \Delta H_f^0[Mn(ox)_3, g] = -91.40 kJ \cdot mol^{-1}$$

وهي قيم منطقية إذا قورنت بقيم المعقدات الثنائية الأكبر نسبياً [6، 20] وإذا قدرنا إنتالبيية التصعد بـ 208 و 202 كيلو جول/مول لكل من المنغنيز والحديد على الترتيب نستنتج أن:
 $\Delta H_f^0[Fe(ox)_3, c] = -207.20 kJ mol^{-1}$ وأن: $\Delta H_f^0[Mn(ox)_3, c] = -299.4 kJ mol^{-1}$
 وباعتبار أن $\Delta H_f^0[V(ox)_3, c] = -486.7 kJ mol^{-1}$ [8] يمكننا الآن التأكد من قيم الجدول (1) بحساب ΔH_r^0 لهذه المعقدات والمقارنة مع القيم الأخرى في ذلك الجدول. فمن المعادلة الأساسية في حساب ΔH_r^0 :



ونستنتج أن ΔH_r^0 تساوي 35.7 + 51.35 + 68.75 كيلو جول بالنسبة إلى الفاناديوم والمنغنيز والحديد على الترتيب. ونجد أن هذه القيم تتلاءم مع ΔH_r^0 في الجدول (1)، لذلك يمكننا أن نعدّ أن ΔH_r^0 وبخطأ لا يتعدى الخطأ التجريبي من أجل معقد التيتانيوم تأخذ القيمة ما بين معقدي الفاناديوم والسكانديوم:
 $\Delta H_r^0 = \frac{35.7 + 27.37}{2} = 31.53 kJ$ وقد اخترنا ذلك لنشابه البنية الالكترونية لهذه المعقدات

من جهة ولعدم توافر معلومات حرارية نظرية أو تجريبية عن معقد التيتانيوم، ويمكن من المعادلة الكيميائية السابقة حساب $\Delta H_f^0(c)$ لمعقد التيتانيوم $Ti(ox)_3$ حيث تكون $-645.97 kJ mol^{-1}$. يمكننا الآن حساب $\Delta H_f^0(c)$ لمعقد $Ti(acac)_3$ ، نستنتج من الجدول (4) قيمة $\bar{D}(Ti - acac)$ المحسوبة بيانياً والمساوية إلى $488.53 kJ$ أن $\Delta H_f^0[Ti(acac)_3, c] = -1602.08 kJ mol^{-1}$ وكذلك بالنسبة إلى معقد السكانديوم وبطريقة الحساب ذاتها نستنتج قيمة $\bar{D}(Sc - acac)$ بيانياً وتساوي $(532.09 kJ)$ ومن ثم: $\Delta H_f^0[Sc(acac)_3, c] = -1821.88 kJ mol^{-1}$ وذلك من معادلة التحطم



$$\Delta H_f^0(acac, g) = -202.4 kJ mol^{-1} \quad \text{حيث: [6]}$$

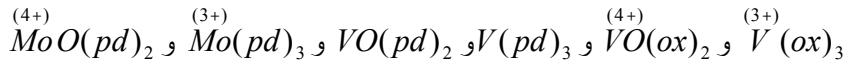
وكما لاحظنا في بداية المناقشة فإن $\bar{D}(M - acac)$ أكبر من $\bar{D}(M - ox)$ في المعقدات الثلاثية وكذلك في الثنائية وتأخذ الترتيب نفسه [7، 10] وما نلاحظه أيضاً أن

متانة الرابطة $\bar{D}(M - ox)$ أكبر في المعقدات الثنائية عما هو عليه في المعقدات الثلاثية. ويمكن أن يفسر ذلك بشكل واضح من تزايد عدد الجزيئات (ox) ذات الوزن الجزيئي العالي نسبياً، والإعاقة الفراغية المتزايدة ما بين الجزيئات [17] (على الرغم من وجود الشحنة الثلاثية الموجبة ذات السحب الالكتروني الأكبر، ولكن كما نلاحظ يتغلب عامل الإعاقة الفراغية على عامل الشحنة) وهذا ما يفسر أيضاً أن كون $\bar{D}(M - acac) > \bar{D}(M - ox)$ (الجدول 4).

يلاحظ من الدراسة الحرارية عموماً أن متانة المرتبطات الأخرى تأخذ الترتيب نفسه أيضاً من أجل شوارد المعادن الانتقالية والنموذجية الثلاثية إذ إن الذي يختلف هو المرتبطة إلى المعدن نفسه [2، 37] ويمكن أن يشد أحياناً الحديد والمنغنيز عن هذا الترتيب في العديد من المرتبطات ربما بسبب الصيغة الالكترونية التي تتمتع بها ذرة كل منها والمسببة إلى سبين عالٍ (*High-Spin*) بالنسبة إلى غيرها من العناصر الانتقالية.

نلاحظ أيضاً من قيم إنتالبيات التشكل للمعقدات أن للشاردة المعدنية الدور الأساسي في ارتفاع إنتالبيية التشكل أو انخفاضها. فمثلاً في المعادن النموذجية الثلاثية يكون للشحنة الظاهرية التي تتناسب عكساً مع نصف القطر الشاردي الأثر الأكبر في تفسير تسلسل إنتالبيية التشكل أو إنتالبيية الرابطة فنلاحظ مثلاً أن معدن الناليوم أخفضها من حيث هذه القيم. أما بالنسبة إلى المعادن الانتقالية الثلاثية فنجد أنه فضلاً عن عامل الشحنة الظاهرية يتدخل أيضاً عامل الترتيب الالكتروني في الذرات أو الشوارد كما ذكرنا، فمثلاً الكوبالت يتمتع بسبين منخفض (*Low-Spin*) عما هو عليه في *Mn* و *Fe* [31].

يتبين من دراسة قيم $\bar{D}(M - L)$ للعديد من المرتبطات أن قيمتها تعتمد على عدد المرتبطات في المعقد ML_n وليس على رقم التأكسد للمعدن فعند دراسة المعقدات الآتية:



حرارياً [8، 38] وُجد أن إنتالبيية الرابطة في المعقدات التي يكون فيها $n = 2$ في المعادن ذات رقم التأكسد الرباعي أكبر مما هو عليه في المعادن ذات التكافؤ الثلاثي، أي

أن المتانة في المعدن بالتكافؤ (+4) تشبه وبحدود الخطأ التجريبي المتانة في المعقدات الثنائية التكافؤ $M(ox)_2$ أو $M(acac)_2$.

وأخيراً لا يوجد الكثير من المعلومات الحرارية المتوافرة في أيهما الأمتن، الرابطة المشتركة ($M-O$) أم الرابطة التساندية ($M \leftarrow N$) من قبل المرتبطة، ولكن الدراسة الطيفية (IR) لهذه المعقدات [39] ومعقداتها المميّهة أثبتت أن تواتر اهتزاز الرابطة يأخذ الترتيب: $\bar{\nu}(M-O)_{ox} > \bar{\nu}(M-N)_{ox} > \bar{\nu}(M-OH_2)_{ox}$ (حيث: $\bar{\nu} \propto \sqrt{k/\mu}$) أي أن متانة رابطة المعدن إلى جزيء الماء هي الأضعف وعند فقدان الماء يلاحظ في المعقدات $M(ox)_3$ أن $\bar{D}(M-O) > \bar{D}(M-N)$ ، ولكن لم تحدد نسبة مساهمة الأوكسجين أو النيتروجين في متانة المرتبطة L إلى المعدن، وهذه الدراسة الطيفية نفسها ونتائجها تنطبق على المعقدات الثنائية $M(ox)_2$ والمميّهة منها $M(ox)_2 \cdot 2H_2O$ ولكن هذه القاعدة ليست عامة حيث تعتمد متانة الرابطة $\bar{D}(M-N)$ أو $\bar{D}(M-O)$ وأيها الأمتن، على نوع المرتبطة L . فعلى سبيل المثال ومن الدراسة الطيفية والحرارية [41، 5، 40] لمعدّد غليسينات النحاس $Cu(glycinate)_2$ بالمقارنة بالمعدّد المشابه له $Cu(acac)_2$ ، لوحظ أن إنتالبية المرتبطة L إلى النحاس في معدّد الغليسينات أكبر مما هي عليه في معدّد ($acac$) بنحو $57 kJ$ وذلك ناتج عن وجود ذرة النتروجين المانحة. وأيدت ذلك الدراسة الطيفية حيث تبين أن تواتر اهتزاز الرابطة $\bar{\nu}(Cu-N) = 439 cm^{-1}$ وكذلك $\bar{\nu}(Cu-O) = 360 cm^{-1}$ ومن ثم فإن الرابطة ($Cu-N$) أمتن من الرابطة ($Cu-O$). والمعدّد $Cu(PAPD)_2$ حيث ($PAPD = 4-phenylamino-3-Penten-2-onato$) يبين أن متانة هذه المرتبطة أضعف من $Cu(acac)_2$ لوجود إعاقة فراغية كبيرة بين المرتبطات، أما معدّد $Cu(dimethylglyoxinate)_2$ فيبين أن متانة المرتبطة أقوى عما هي عليه في $Cu(acac)_2$ نظراً إلى وجود روابط هيدروجينية داخلية تسهم في متانة المرتبطة.

وهكذا تختلف النتائج كما ذكرنا باختلاف نوع المرتبطة التي تحوي ذرة النتروجين المانحة.

REFERENCES

- 1- Cox, J. D; and Pilcher, G., Thermochemistry of organic and organometallic compounds . London (1970).
- 2- Pilcher, G.; Skinner, A.; Thermochemistry of organometallic compounds. London (1982). Jon Wiley, Sons Ltd. London .
- 3- Jones, M. N.; Pilcher, G., Thermochemistry Cambridge. The Royal Society of Chemistry (1992) 235-258 .
- 4- Hong, S.; Marks, T. J.; Acc. Chem. Res; (2004), 37, 673-686.
- 5- Pilcher, G.; Pure and Appl. Chem.; vol. 61; (1989) 855 Great Britain.
- 6- التخين، غسان، استخدام الثوابت الكهربائية والحرارية في الحسابات الترموديناميكية للمعقدات $M(acac)_2$ حيث M معدن انتقالي ثنائي ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt$) مجلة بحوث جامعة حلب العدد 30 عام (1999).
- 7- التخين، غسان، استخدام الثوابت الكهربائية والحرارية في الحسابات الترموديناميكية للمعقدات $M(ox)_2$ حيث M معدن انتقالي ثنائي ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt$). نشر هذا البحث في أعمال أسبوع العلم الأربعين تشرين الثاني عام (2000). في جامعة تشرين.
- 8- Jamea, E. H.; Pilcher, G.; Thermochemical Acta., 97 (1986) 77-84.
- 9- Martinho, J. A.; Beauchamp, J. L.; Chem. Rev. (1990), 90, 629-688.
- 10- Tailor, F. B.; Wilkins, T. A.; J. C. S. Dalton. (1973), 2, 87-90.
- 11- Wesley, W. W.; Horton, G. R.; Analytical Chemistry. Vol. 34, No. 9. (1962) 1098-1101.
- 12- Charles, R. G.; Analytical. Chemica. Acta, 31 (1964) 405-412.
- 13- Pech, L.; Bankovshis, J.; Cemme, A.; Belsky, V.; Silin, E.; and Asaks, J.; Khimiya, G. Eterotriklicheshikh Soedinenii, (2002) 789
- 14- Manos, M. J.; Tasi Opoulos, A. J.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Woolins, J. D.; Slawin, A. M. Z.; Keramidias, A. D. Z. and Kalanos, T. A.; J. Chem. Soc, Dalton Trans.; (2001). 1556-1558.
- 15- Guang Chen, Acta Crystallographica, Section E; Structure Reports, 62 (2006) 3383.
- 16- Carsini, A. Toneguzzo, F; Thompson, M.; Can. J. chem. vol. 51, (1973)
- 17- Blomquist, J; Kjäll, P; Tai-cheng sheng and widlov, A.; Spectroscopy Letter , 27(6) , 801-816(1994).
- 18- Makrlik, vanura, E.; Polish Jornal of Chemistry (written in English) (1997), 71(6), 840-843.
- 19- Vogel, A. I.; Quantitive Inorganic Analysis, 4th edn., London , Longmans (1978).
- 20- Ribeiro da Silva, M. A. V.; Agostinha, M.; Matos, R.; Goncalves, J. M.; Johonsou, P. M.; Pilcher, G.; Burkinshaw, P. M.; Mortimer, C. T. Thermochemica Acta 247 (1994) 245-263.
- 21- Glysko, V. P.; Medvedev, V. A.; Thrmal Constants of Compounds; Akademii Nauk SSSR.; Moscow, (1974).
- 22- Isaacs, E. D.; Shukla, A.; Platzman, P. M.; Hamann, D. R.; Barluellini, B.; Tulk, C. A.; J. Phys. Chem.; (2000) 403-406.
- 23- Interactive Concepts in Biochemistry (2002) Jhon Wiley and Sons publisher.
- 24- Hakem, I. F.; Boussaid, A.; Benchouk, T. H.; Bockstaller, M. R.; J. Chem. Phys, 127 (2007) 224106.
- 25- Dasilva, R. V.; Ferrao, C. C. H.; Thermochemica Acta, 139 (1989) 33-42.

- 26- Khan, G. M.; Imura, H.; Analytical Sciences; (2000) vol. 16, 115-120.
- 27- Jones, M. M.; Dandh, K. V.; Fisher, G. T.; J. Inorg. Nucl. Chem.; (1964), vol. 26 , 773-779
- 28- Laidler, K. J.; Meiser, J. H.; Sanctuary, B. C.; Physical Chemistry (2003) Printed in the U. S. A.
- 29- Dobas, D.; Electro Chemical Data, (1975), Elsevier Scientific Publishing Company.
- 30- Barrett, J.; Inorganic chemistry in Aqueous Solution (2003) The Royal Society of Chemistry.
- 31- House Croft, C. E.; Sharpe, A. G.; Inorganic Chemistry (2008) Third Edition, England, Pearsan Education Limited Edinburgh.
- 32- Johnson, D. A.; Nelson, P. G.; Inorg. Chem. (1999), 38, 4949 .
- 33- Al-takhin, G.; Skinner, H. A.; J. Chem. Soc. Dalton Trans (1983) 2323.
- 34- Burkinshaw, P. M.; Mortiner, C. T.; Chem. Soc. Dalton Trans , (1984) 75.
- 35- Hanjo, T.; Imura, H.; Shima, S.; Kiba, T.; Analytical Chemistry, vol. 50 No. 11 (1978) 1545.
- 36- CRC. , Hand book of chemistry and physics, 88, (207-2008).
- 37- Maynard, J. H.; Uddin, J.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Organometalics, vol. 25 , No. 23, (2006) 5566-5581.
- 38- Pilcher, G.; Cavell , K. J.; Garnner, C. D.; Parkes, S. J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1311.
- 39- Engelter, C.; Jackson, G. E.; Knight, C. L.; Tharntou, D. A.; Jornal of Molecular Structure, 213 (1989) 133-134.
- 40- Nakamodo, K.; Infra spectra of inorganic and coordination compounds, 2nd edn., Wiley, New York, (1970).
- 41- Carson, A. S.; Jamea, E. H.; Pilcher, G.; Akello, M. J.; Ribeiro Da Silva, M. D. C.; Ribeiro Da Silva, M. A. V.; Thermochemica Acta, 160 (1990) 267-280.

كلمة شكر

نتوجه بالشكر الجزيل إلى جامعة دمشق التي وفرت مصاريف هذا البحث، وإلى جامعة مانشستر التي أنجز فيها هذا البحث، ونخص بالشكر كلاً من البروفسور (*Daved Collison*) رئيس شعبة الكيمياء (المعدنية - العضوية) في قسم الكيمياء اللاعضوية بجامعة مانشستر، والدكتور (*Geoffrey Pilcher*) أستاذ الكيمياء الحرارية في قسم الكيمياء الفيزيائية بجامعة مانشستر لما قدماه من معلومات نظرية وتجريبية أسهمت في إنجاز هذا البحث.