

## التحليل الحراري وثوابت الديناميكا الحرارية لبعض متراكبات البيكولينات

عبد الرحيم بن عويشة<sup>(1)</sup> مرسى أمين أبو يوسف<sup>(2)</sup> صابر السيد منصور<sup>(3)</sup> فاتن المجبري<sup>(1)</sup>

### الملخص

في هذا البحث تم تحضير المتراكبات عن طريق التفاعل بين حمض البيكولينيك مع بعض الفلزات مثل الكروم - المنجنيز - النيكل ثم دراسة الإذابة لها . تم توصيف التركيب الفراغي والكيميائي لهذه المتراكبات بعدة تقنيات مثل التحليل العنصري ، قياس التوصيلية المولارية ، التحليل الحراري الوزني والتفاضلي ثم قياس ثوابت الديناميكا الحرارية . وجد من النتائج أن هذه المتراكبات بعد الإذابة تكون ثابتة نسبياً عند الظروف العادية ، ولقد أظهرت عملية الإذابة أن متراكبات الكروم لا تظهر أي تغيير في مجال التناقص ، أما متراكبات المنجنيز في الأملاح المختلفة مثل KI, Guanidiniumhydrochloride فتظهر تغيراً في ماء التبلور ، وفي جميع المتراكبات يوجد جزيء ماء زيادة . أما متراكبات النيكل فتعطي نفس التركيب في حالة KI, Guanidiniumhydrochloride .

(1) كلية العلوم ، جامعة قارونس ، بنغازي - ليبيا .

(2) كلية العلوم ، جامعة الإسكندرية .

(3) كلية العلوم ، جامعة عمر المختار ، البيضاء - ليبيا ، ص.ب. 919 .

## المقدمة

للمعادن أهمية كبرى في أيض الكربوهيدرات حيث يمكنها تسهيل تفاعل الأنسولين مع مستقبلات الأنسولين كما تلعب دوراً هاماً في رفع كفاءة الأنسولين والتحكم في جلوكوز الدم . وتتميز متراكبات البيكولينات بدرجة ثبات كبيرة ، وامتصاص عالي ووفرة حيوية كبيرة بالمقارنة بغيرها من متراكبات الفلزات . وتتخذ متراكبات البيكولينات بغرض التخسيس ولمرضى السكر ولتحسين كتلة العضلات ؛ (Ryan, 2003 ; Chowdhury, 2003 and Althuis, 2002) . تعتبر عملية إذابة البروتينات عملية معقدة تعتمد على الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للبروتين ، الرقم الهيدروجيني ، درجة الحرارة وتركيز الملح المستخدم ، كما تعتمد على ماهية الملح المستخدم هل هو كوسموتروبك أو كاتروبك . عند تركيزات منخفضة من الملح فإن ذوبانية البروتين عادة تزداد ببطء (ويطلق على هذه العملية بالإذابة) ، لكن عند تركيزات مرتفعة فإن ذوبانية البروتين تنخفض بصورة كبيرة (Ben Aweisha, 1997) . وتظهر عملية الإذابة Salting-in بسبب التغيرات في ميل مجموعات R في البروتينات للتأين. بالتالي فإن عملية الإذابة للأيونات في الوسط المائي له أهمية كبيرة في كيمياء السطوح والكيمياء البيئية والكيمياء الجيولوجية ( Tieleman, 2001 and Hile, 2001) . وتعتبر هيدرة أيونات الفلزات

عديدة التكافؤ لها أهمية كبيرة في تكوين متراكبات نوعية (Shvartsburg and Siu, 2001) . في الآونة الأخيرة تزايد الاهتمام بسلوك الإذابة لبعض المتراكبات ، لذا كانت هذه الدراسة والتي تهدف إلى تخليف متراكبات البيكولينات لفلزات الكروم والمنجنيز والنيكل ثم استخدام الإذابة في وجود أملاح guanidinhydrochloride ، KI ، بغرض زيادة ذوبانية هذه المتراكبات وإمكانية امتصاصها في الجسم إذا ما استخدمت كدواء ، بالإضافة إلى معرفة التركيب الفراغي لهذه المتراكبات وفحصها باستخدام عدة تقنيات منها التحليل العنصري ، قياسات التوصيلية المولارية ، التحليل الحراري الوزني والتفاضلي ثم قياس ثوابت الديناميكا الحرارية .

## المواد وطرق البحث

### 1- المواد المستخدمة

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة ذات درجة نقاء عالية ومنها  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ،  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ، acid ، 2-picolinic ،  $\text{KI}$  ،  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ، Guanidine hydrochloride . ويتم تحضير متراكبات كل من الكروم والنيكل والمنجنيز طبقاً للطرق الموضحة في المراجع ( Goher et al, 1992 and Ismail, 2006) وباختصار سيتم الإشارة إلى تحضير متراكبات النيكل طبقاً لهذه الطرق .

**تحضير متراكب  $[\text{Ni}(\text{pic-O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$** 

يتم تحضير متراكب بيكولونات النيكل بإذابة 2.38 جم من كلوريد النيكل في 25 مل من الماء المقطر منزوع الأيونات ثم إذابة 2.46 جم من حمض البيكونيك في 10 مل من حمض الهيدروكلوريك 1 مولاري مع قليل من هيدروكسيد البوتاسيوم 3 مولاري ، يتم تسخين المخلوط السابق تحت مكثف حتى تتكون المادة الصلبة . بالتبريد تنفصل البلورات الزرقاء وتفصل بالترشيح والتجفيف تحت تفريغ في وجود السليكا جل ويكون الناتج عبارة عن بيكولونات النيكل  $[\text{Ni}(\text{pic-O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  .

**تحضير متراكب**

$[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{KI}$   
يؤخذ 50 مل من محلول يوديد البوتاسيوم (0.83 جم ، 5 مل مول) تضاف إلى النيكل أحادي الماء  $\text{Ni}(\text{pic-O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1.6 جم ، 5 مل مول) ، يتم تسخين المخلوط الأزرق الناتج حتى الغليان تحت تكثيف ، فيتم إذابة المادة الصلبة جزئياً حيث لا يتغير اللون . أما الجزء غير المذاب فيكون نوعين من الرواسب الأول أزرق فاتح والثاني بنفسجي فاتح . يتم تبخير الجزء الذائب حتى يبدأ في التبلور عندها يتم التبريد حتى درجة حرارة الغرفة ، يتم الترشيح لفصل البلورات الزرقاء وتجفيفها تحت تفريغ في وجود سليكا جل ، يكون الناتج عبارة عن  $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .

**تحضير متراكب**

$[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Guan}$   
يؤخذ 50 مل من جانيد هيدروكلوريك (0.96 جم ، 10 مل مول) وتضاف إلى متراكب بيكولونات النيكل أحادي الماء  $\text{Ni}(\text{pic-O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1.6 جم ، 5 مل مول) ، ثم يسخن المخلوط الأزرق الناتج حتى الغليان تحت تكثيف حتى يتم ذوبان كترائب البيكولونات ليعطي محلول أزرق اللون . يتم تبخير المحلول حتى يبدأ في التبلور ثم يترك ليبرد حتى درجة حرارة الغرفة ، وتفصل البلورات الزرقاء بالترشيح وتجفف كما سبق ، وتكون العينة الناتجة عبارة عن  $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .

**تحضير متراكب**

$[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pic-H})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{KI}$   
تضاف 50 مل من محلول يوديد البوتاسيوم (2.49 جم ، 15 مل مول) إلى محلول بيكولونات النيكل أحادي الماء  $\text{Ni}(\text{pic-O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1.6 جم ، 5 مل مول) ثم يسخن المخلوط الناتج حتى الغليان تحت تكثيف حتى يتم ذوبان متركب البيكولونات جزئياً ، أما الجزء غير الذائب بنفسجي اللون فيفصل بالترشيح ويبرد ويجفف كما سبق ، وتكون العينة الناتجة عبارة عن  $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pic-H})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .

**2- الأجهزة المستخدمة**

جميع العينات المحضرة في هذه الدراسة تم استخدام عدد من التقنيات المختلفة مثل :

- أ- التحليل العنصري للكربون والهيدروجين والنيتروجين لجميع المتراكبات بشركة رأس لانوف لتصنيع النفط والغاز (الجمهورية) ومركز التحاليل الدقيقة بجامعة القاهرة (مصر) .
- ج- التحليل الحراري الوزني TGA والتفاضلي DTA باستخدام جهاز Shimadzu بمركز التحاليل الدقيقة بجامعة القاهرة (مصر) .

- ب- قياسات التوصيلية باستخدام جهاز قياس التوصيلية الرقمي موديل CMD 4320 وباستخدام مذيبات DMSO, acetone nitrile : water بقسم الكيمياء- جامعة قاريونس (الجمهورية) .
- 1- التحليل العنصري يعرض الجدول (1) نتائج التحليل العنصري لمتراكبات بيكولونات الكروم والمنجنيز والنيكل ، ويتضح من الجدول التقارب الشديد بين

جدول 1 نتائج التحليل العنصري وقياسات التوصيل الإلكتروني للعينات تحت الدراسة

Complex	M.Wt	C% Calc (Found)	H% Calc (Found)	N% Calc (Found)	Conductance $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$
mer-[Cr(pic-O) <sub>3</sub> ].H <sub>2</sub> O	436.32	49.55 (49.44)	3.23 (2.53)	9.63 (9.58)	13.61
fac-[Cr(pic) <sub>3</sub> ].H <sub>2</sub> O	436.32	49.55 (49.44)	3.23 (3.60)	9.63 (9.92)	14.73
[Mn(pic) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	335.17	43.00 (42.76)	3.60 (2.50)	8.36 (8.28)	20.95
[Mn(pic) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	353.18	40.81 (41.06)	3.99 (3.91)	7.93 (7.94)	1.971
[Ni(pic-O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	320.93	44.91 (45.56)	3.14 (6.64)	8.73 (8.94)	3.09
[Ni(pic) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	374.97	38.44 (39.21)	4.3 (4.61)	7.47 (7.69)	1.19
[Ni(pic) <sub>2</sub> (pic-H)H <sub>2</sub> O].2H <sub>2</sub> O	480.07	45.03 (44.60)	3.99 (3.19)	8.75 (9.17)	4.16

القيم المحسوبة نظرياً والقيم العملية الناتجة من التحليل . كما يتضح أن نسبة الفلز إلى الجانند تكون 1 : 2 في متراكبات الكروم والمنجنيز وتأخذ التركيب  $[M(L)_2xH_2O]nH_2O$



و  $[M(L)_2(L-H)xH_2O]nH_2O$  كما تكون نسبة 3 : 1 في متراكبات النيكل حيث يكون التركيب الكيميائي لها هو  $[M(L)_3]H_2O$  حيث M هو الفلز و L هي اليجاند (البيكولينات) بينما تشير n, x إلى عدد جزيئات الماء التناسقي وماء التبلور .

## 2- قياسات التوصيلية

يتم قياس التوصيلية للمحاليل غير المائية للتمكن من إيجاد الصيغة المناسبة للمترابكات ، ويوضح الجدول رقم 1 قياسات التوصيلية لمحلول المترابك بتركيز 0.001 مولاري في مذيبات DMSO أو الماء : استيتونيتريل . ويتم التوصيلية باستخدام المعادلة التالية :

$$\Delta m = K / C$$

حيث K التوصيلية النوعية ، و C هو تركيز المترابك

ويتضح من قياسات التوصيلية كما بالجدول أنها تكون في المدى 1 – 20 والتي تدل على أن هذه المترابكات تتميز بعدم توصيلها الإلكتروني (Ismail, 2006 and Mohamed et al, 2005) ، ولهذا فإنه يمكن القول بأن الشحنة السالبة على البيكولينات تعادل الشحنة الموجبة على النيكل مما يجعل المحصلة الكلية للشحنة تساوي صفراً .

## 3- نتائج التحليل الحراري وثوابت الديناميكا الحرارية :

تشمل هذه الدراسة قياسات الثبات الحراري للمترابكات المحضرة بعد عملية الإذابة ،

ولأنه من الصعب التمييز بين الماء المترابط تناسقياً مع الفلز وماء التبلور فتم اللجوء إلى دراسة التحليل الحراري لهذه المترابكات . ولقد كانت هناك عدة دراسات على الانحلال الحراري لكاربوكسيلات اليريدين مع كثير من الفلزات مثل النحاس والنيكل والزنك والكاديوم والكوبلت والمنجنيز والحديد مع حمض البيكولونيك ، النيكوتينيك ... الخ ، وذلك باستخدام التحليل الوزني والتفاضلي ( Ellis et al, 1971 and Kleinstein, 1974 ) . وتوجد طريقتان يشيع استخدامهما في حساب ثوابت الديناميكا الحرارية هما :

Coats-Redfernand (CR) and Horowitz-Metzger (HM) وتم استخدام هاتين الطريقتين في هذه الدراسة .

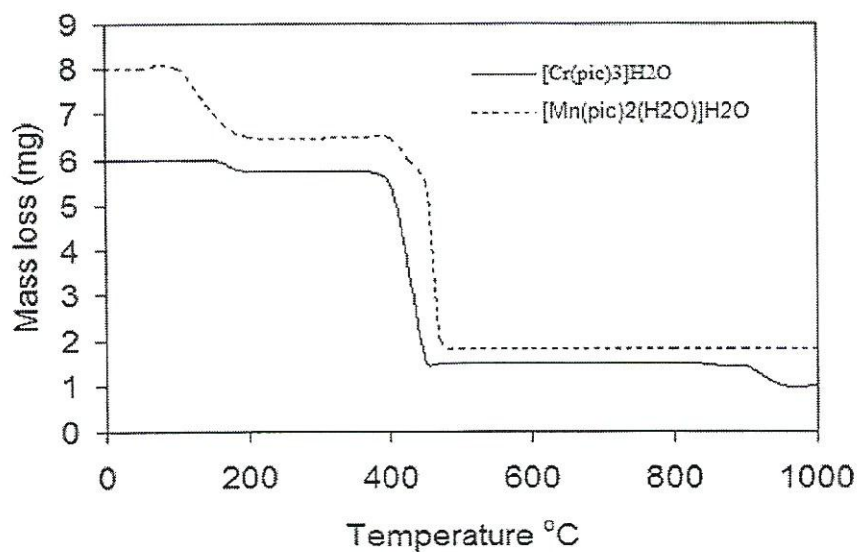
التحليل الحراري الوزني لمترابك الكروم :

يوضح الشكل 1 منحنيات التحليل الحراري لمترابك  $[Cr(pic)_3].H_2O$  ويظهر من المنحنى أن المترابك ينحل حرارياً خلال ثلاث مراحل ، المرحلة الأولى تبدأ عند 55 وتنتهي عند 150م° نتيجة لفقد 3.45% (نظرياً 3.13%) وتكوين المترابك  $[Cr(pic)_3]$  وذلك بفقد مول واحد من الماء . وتحدث المرحلة الثانية عند 430-340 م° وتؤدي إلى تكوين المركب  $CrC_7H_4NO_4$  عن طريق فقد 44.48% من وزنه (نظرياً 45.84%) ، أما المرحلة الثالثة (440-470 م°) فيفقد فيها المركب 34.48% من وزنه (نظرياً 34.58%) ليصبح

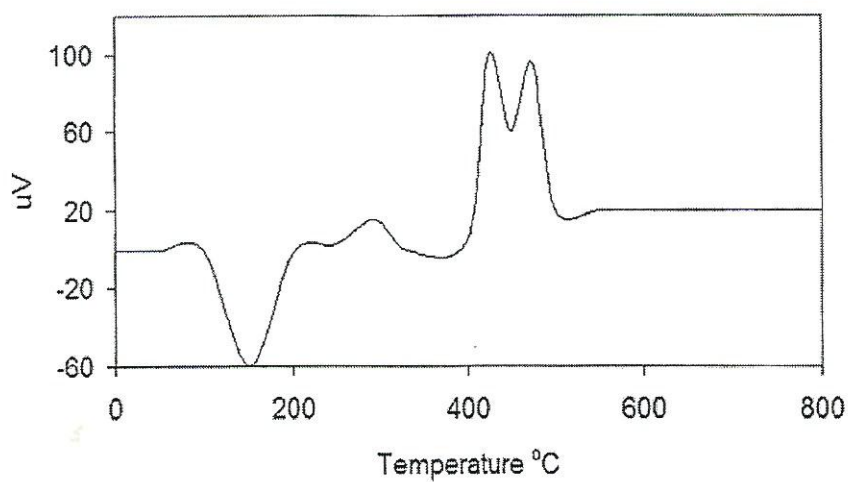
المركب في الصورة  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (17.24% وحسابياً) : يعرض الجدول 2 ثوابت الديناميكا الحرارية من حيث التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^*$  (17.42%).

جدول 2 ثوابت الديناميكا الحرارية للمترابكات

Steps	$E^*$ $\text{KJmol}^{-1}$	$\Delta S^*$ $\text{KJmol}^{-1}$	$\Delta H^*$ $\text{KJmol}^{-1}$	$\Delta G^*$ $\text{KJmol}^{-1}$	A ( $\text{S}^{-1}$ )
<b>[Cr(pic)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O</b>					
step 1 : 55-150 C°	81 (68)	-50 (-114)	88 (65)	97 (108)	$1.9 \cdot 10^{10}$ ( $8.8 \cdot 10^6$ )
step 2 : 340-430 C°	294 (270)	160 (131)	289 (264)	181 (176)	$3.2 \cdot 10^{21}$ ( $9.3 \cdot 10^{19}$ )
step 3 : 440-470 C°	487 (472)	386 (387)	481 (465)	199 (183)	$2.2 \cdot 10^{33}$ ( $2.5 \cdot 10^{33}$ )
<b>[Mn(pic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>					
step 1 : 40-120 C°	59 (88)	-72 (-68)	57 (85)	80 (107)	$1.2 \cdot 10^9$ ( $1.8 \cdot 10^9$ )
step 2 : 140-300 C°	144 (136)	72 (37)	140 (132)	109 (116)	$5.4 \cdot 10^{16}$ ( $8 \cdot 10^{14}$ )
step 3 : 350-550 C°	347 (305)	198 (158)	341 (299)	198 (185)	$3.2 \cdot 10^{23}$ ( $2.7 \cdot 10^{21}$ )
<b>[Ni(pic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]2H<sub>2</sub>O</b>					
step 1 : 50-140 C°	50 (44)	-124 (-151)	47 (41)	91 (95)	$2.3 \cdot 10^6$ ( $9.1 \cdot 10^4$ )
step 2 : 150-250 C°	171 (136)	77 (27)	167 (132)	130 (118)	$1.1 \cdot 10^{17}$ ( $2.8 \cdot 10^{14}$ )
step 3 : 350-450 C°	59 (142)	-19 (-64)	154 (137)	166 (178)	$1.2 \cdot 10^{12}$ ( $5.7 \cdot 10^9$ )
step 4 : 500-550 C°	46 (34)	-232 (-92)	40 (28)	209 (95)	$1.1 \cdot 10^6$ ( $2.4 \cdot 10^8$ )
<b>[Ni(pic)<sub>2</sub>(pi-H)<sub>2</sub>O]2H<sub>2</sub>O</b>					
step 1 : 200-320 C°	78 (77)	-123 (-153)	74 (72)	139 (154)	$3.8 \cdot 10^6$ ( $10.5 \cdot 10^4$ )
step 2 : 325-360 C°	401 (369)	381 (338)	396 (364)	161 (156)	$1.1 \cdot 10^{33}$ ( $6.2 \cdot 10^{30}$ )
step 3 : 380-450 C°	151 (125)	-59 (-91)	145 (120)	186 (182)	$1.1 \cdot 10^{10}$ ( $2.3 \cdot 10^8$ )
step 4 : 455-550 C°	479 (432)	373 (324)	473 (426)	198 (187)	$4.9 \cdot 10^{32}$ ( $1.4 \cdot 10^{30}$ )



شكل 1 التحليل الحراري الوزني لمركبات الكروم والمنجنيز

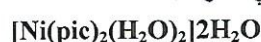


شكل 2 التحليل الحراري التفاضلي لمركب  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$

فقد جزئيين من الماء في خطوتين أحدهما ماصة للحرارة عند 155 °م والثانية طارده للحرارة عند 340 °م . أما المرحلة الثالثة (350-550 °م) فيتم فيها فقد 65.28% من الوزن (نظرياً 64.55%) بسبب جزئيين من اليحاندات في مرحلتين طارديتين للحرارة عند 438 و 472 °م كما يظهر في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي وذلك بسبب إعادة الترتيب أو تحولات الطور تاركه أكسيد المنجنيز MnO (المتبقي 19.19% والمحسوب نظرياً 20.10%).

الجدول 2 يوضح قيم ثوابت الديناميكا الحرارية وتعكس القيم المرتفعة لطاقة التنشيط في مرحلتي التكسير الثانية والثالثة الثبات الحراري للمترابك ، بينما في المرحلة الأولى فيظهر الثبات الحراري من خلال القيم السالبة للإنتروبي والتي تدل على أن تفاعلات التكسير تسير بمعدل بطيء (Mohamed et al, 2002).

#### التحليل الحراري الوزني لمترابك



يوضح الشكل 2 نتائج التحليل الحراري للمترابك ، من هذه النتائج يمكن ملاحظة أن مترابك  $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ينحل حرارياً خلال أربعة مراحل : المرحلة الأولى عند 50-140 °م ويفقد فيها المترابك 9.81% من وزنه (النسبة المحسوبة نظرياً 9.6%) والتي تعود إلى فقد جزئيين من ماء التبلور . المرحلة الثانية تظهر عند 150-250 °م

والإنتروبي الفعال  $\Delta S^*$  والإنتالبي الفعال  $\Delta H^*$  وطاقة التنشيط  $\Delta E^*$  بالإضافة إلى ثابت أرهينيوس A طبقاً لطريقتي CR و HM (Ellis et al, 1974) ، وأهم ما يمكن استنتاجه من هذه النتائج هو معرفة الثبات الحراري للمترابك والذي يظهر من ارتفاع قيم طاقة التنشيط لعملية التكسير الحراري في المرحلتين الثانية والثالثة ، أيضاً من جدول 2 يمكن استنتاج أن التغير في الإنتروبي  $\Delta S^*$  لعملية تكوين المترابك الفعال من المتفاعلات الأولية تأخذ قيمة سالبة والتي تدل على أن المترابك الفعال أكثر انتظاماً من المتفاعلات (Sharaby, 2005 and Mohamed and Soliman, 2005).

#### التحليل الحراري الوزني والتفاضلي لمترابكات المنجنيز

يظهر شكل 2 نتائج التحليل الحراري الوزني والتفاضلي لمترابكات المنجنيز ، واعتماداً على الصيغة المقترحة للمترابك يمكن الربط مراحل التكسير والنقص في الوزن كما يلي :

مترابك المنجنيز ذات التركيب الكيميائي  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ينحل حرارياً خلال ثلاث مراحل ، الأولى عند 40-120 °م يفقد فيها المركب 5.15% (نظرياً 5.09%) بسبب فقد ماء التبلور خارج الفؤاخ التناسقي . والمرحلة الثانية تظهر عند 140-300 °م بفقد يصل إلى 10.38% (نظرياً 10.19%) بسبب فقد جزئيين من الماء المترابط تناسقياً . ويظهر منحنى التحليل الحراري التفاضلي



بنسبة فقد 8.72% (المحسوب نظرياً 9.6%) والتي تعود إلى فقد جزيئين من ماء الترابط . ويفقد المتراكب في المرحلة الثالثة والتي تظهر عن 350-450 م° حوالي 39.25% من وزنه نتيجة فقد جزيئين من الريددين (المحسوب نظرياً 39.47%) تاركاً المتراكب في صورة أكسالات النيكل والتي تنحل في المرحلة الرابعة عند 500-550 م° لتفقد حوالي 23.83% من وزنها لتبج على صورة أكسيد النيكل NiO . وهذه القيم تتوافق تماماً مع المحسوب نظرياً من الصيغة المقترحة للمتراكب .

يظهر الجدول 2 الثوابت الترموديناميكية للمتراكب ، وأهم ما يمكن استخلاصه من هذه النتائج هو مدى الثبات الحراري للمتراكب والذي يظهر من قيمة التغير في الإنتروبي كما يظهر من كبر قيم طاقة التنشيط في المرحلة الثانية .

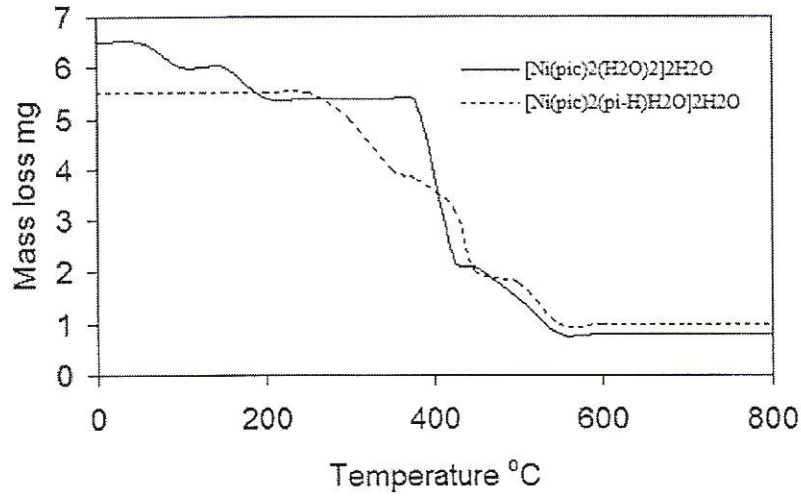
التحليل الحراري الوزني لمتراكب  $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pi-H})\text{H}_2\text{O}].2\text{H}_2\text{O}$  يوضح الشكل 3 نتائج التحليل الحراري الوزني للمتراكب  $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pi-H})\text{H}_2\text{O}].2\text{H}_2\text{O}$  ومن الشكل يتبين أن هذا المتراكب ينحل حرارياً خلال أربعة مراحل أيضاً ، المرحلة الأولى تظهر عند 200-320 م° وفيها يفقد المتراكب حوالي 10.71% من وزنه (حسابياً 11.25%) نتيجة لفقد جزيئات الماء المترابط تناسقياً بالإضافة إلى ماء التركيب . المرحلة الثانية عند 325-360 م° يفقد المتراكب فيها حوالي يفقد المتراكب فيها حوالي 25.71% من وزنه

(حسابياً 25.6%) نتيجة فقد جزيئي البوكلونات . في المرحلتين الثالثة والرابعة يفقد المتراكب في كل منهما 25.71% (حسابياً 25.41%) من وزنه عند 380-450 م° ، 455-550 م° بسبب فقد أيون البوكلينيتو تاركاً أكسيد النيكل بنسبة 12.16% (حسابياً 15.56%) . يظهر الجدول رقم 2 الثوابت الترموديناميكية للمتراكب ، ويمكن ملاحظة الثبات الحراري للمتراكب من ارتفاع قيم طاقة التنشيط لمراحل الانحلال الثانية والرابعة ، بينما في المرحلتين الأولى والثالثة فيعود الثبات الحراري إلى القيم السالبة للتغير في الإنتروبي .

#### الخلاصة

يتضح من النتائج السابقة أن ذوبانية المتراكبات تحت الدراسة تختلف من جزئية الذوبانية (مثل المتراكب  $[\text{Cr}(\text{pic-O})\text{H}_2\text{O}]$  و  $[\text{Ni}(\text{pic})_2]\text{H}_2\text{O}$  في يوديد البوتاسيوم) إلى تمام الذوبانية (مثل  $[\text{Mn}(\text{pic-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  و  $[\text{Ni}(\text{pic})_2]\text{H}_2\text{O}/\text{Gaun}$ ) . أظهرت نتائج التحليل العنصري أن نسبة الليجاند إلى الفلز تكون 1 : 2 (لمتراكبات المنجنيز والنيكل) بينما تكون بنسبة 1 : 3 لمتراكبات الكروم . وبقياس التوصيلية تبين أن جميع هذه المتراكبات غير الكثرونية . من نتائج التحليل الحراري ظهر أن متراكبات الكروم والمنجنيز تنحل حرارياً خلال ثلاثة مراحل تاركة أكسيد الكروم  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  وأكسيد المنجنيز  $\text{MnO}$  عند

حرارة أكبر من 550°م . بينما تنحل مترابكات النيكل خلال أربعة مراحل تاركة أكسيد النيكل عند درجة حرارة أكبر من 550°م . كما يظهر الثبات الحراري لهذه المترابكات من خلال ارتفاع قيم طاقة التنشيط والقيم السالبة للإنتروبي .



شكل 3 التحليل الحراري الوزني لمترابكات النيكل

---

## Thermal analysis study and thermodynamical parameters of some picolinate complexes

Abd-Elrahim Ben-Aweisha<sup>(1)</sup>Morsy A. Abu- Yousset<sup>(2)</sup>Saber E. Mansour<sup>(3)</sup>

Fatin M.

EIMagbari

---

### Abstract

In the present work, the complexes were synthesized by the interaction between the picolinic acid with some metal ions [Cr(III), Mn(II) and Ni(II)], then salted-in. The geometrical structures and the chemical formula of the complexes were characterized by several techniques; such as, elemental analysis, molar conductivity, thermal analysis, and thermodynamical parameters. The complexes after salting-in were fairly stable under normal atmospheric condition. Salting-in of chromium picolinate complex shows no change in the coordination sphere. The salting-in of bis- picolinate manganese (II) complex in different simple salts, KI and Guanidinium hydrochloride, gives change in water of crystallization after several days; in all cases the complexes contains one extra water molecule. While in the case of Nickel picolinate it gives the same structure with Guanidinium hydrochloride and KI.

Keywords. Metal picolinate; Thermal analysis; Thermodynamical parameters; Salting-in.

---

<sup>(1)</sup>Chemistry Department, Faculty of Science, Garyounis University. Libya.

<sup>(2)</sup> Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria University, Egypt.

<sup>(3)</sup> Chemistry Department, Faculty of Science, Omer-Elmoukhtar University. Libya.

### المراجع

- Althuis MD, Jordan NE, Ludington EA, Wittes JT (2002), Glucose and insulin responses to dietary chromium supplements: a meta-analysis. *Am JCZin Nutr*; 76:148-155.
- Ben-Aweisha, AA (1997), PhD thesis, University of Wales.
- Chowdhury S, Pandit K, Roychowdury P, Bhattacharya B. (2003), Role of chromium in human metabolism, with special reference to type 2 diabetes. *JAPI*; 51:701-705.
- Ellis, VM, Vagg, RS and Watton, EC (1974), *Australian Journal of Chemistry*, 27, 1191.
- Goher, MAS, Abo-youssef, MAM, Mautner, FA and Popttsch, A (1992), *polyhedron*, 11(17),2137-2141.
- Hille, B (2001), *Ionic Channels of Excitable Membranes*, 3<sup>ed</sup>, Sinauer Associates Inc.: Sunderland, MA.
- Ismail, TMA (2006), *Journal coordination chemistry*, 59(3), 255-270.
- Kleinstein, A and Webb, GA (1971), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33,405-412.
- Mohamed, GG, Omar, MM and Hindy, AMM (2005), *Spectrochimica Acta*, 62A,1140-1150.
- Mohamed, GG, Soliman, AA and El-awgood, MA (2005), *pectrochimica Acta*, 62A, 1095-1101.
- Ryan GJ, Wanko NS, Redman AR, Cook CB. (2003), Chromium as adjunctive treatment for type 2 diabetes. *Ann Pharmacother*; 37:876-885.
- Sharaby, CM (2005), *Spectrochimica Acta*, 62A, 326-334.
- Shvartsburg, AA and Siu, KWM (2001), *Journal of the American Chemical Society* 123, 10071.
- Tieleman, DP, Biggin, PC, Smith, GR and Sansom, MSP (2001), *Quarterly Reviews of Biophysics*, 34, 473.