تأثير مذيبات الايثانول والماء على ثوابت تأين الأحماض المشتقة من أحماض البنزوايل أسيتون والداي ميدون

عادل سعيد عزوز فداء حسن مرعي

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

الاستلام ٢٧ / ٠١ / ٢٠٠٩ القبول ٠٣ / ٠٦ / ٢٠٠٩

Abstract

The project deals with the determination of ionization constants K_a for ten acidic compounds derived from benzoyl acetone and dimedone by conductivity method in water and ethanol solvents. These acids are in forms of monoxime, dioxime and phenolic Schiff bases.

The calculated relative constants K_r for each acid are obtained by dividing the ionization constant in ethanol by its value in water and at constant temperatures. The K_r values collected have less than unity. A direct linear plots are obtained between pK_a for any acid versus the dielectric constant of ethanol at the five different temperatures. The results are discussed in detail.

خلاصة

يشتمل البحث على تعيين ثوابت التأين K_a لعشرة مركبات حامضية مشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون بالمواصلة الكهربائية في مذيبي الماء والايثانول. الأحماض هي بالهيئات احادية الاوكزيم وثنائية الاوكزيم وقواعد شيف الفينولية.

احتسبت قيم ثوابت التأين النسبية K_r من حاصل قسمة ثابت التأين للحامض في الايثانول على قيمته في الماء وبثبوت درجات الحرارة وكانت القيم المستحصلة هي اقل من الواحد. عند رسم علاقات بين pK_a ضد العزل الكهربائي للأيثانول وبدرجات الحرارة الخمسة اعطت خطوط مستقيمة وبعلاقات خطية طردية ونوقشت بإسهاب.

المقدمة

لقد لاحظ الباحثون وجود تأثيرات مختلفة للمذيبات على العديد من التفاعلات الكيميائية مثل تكسير[1] الأدوية، السلفنة[2] للبنزين وتفاعل ١، ٣- للاضافة[3] بين ستايرين ورباعي سيانيد الاثيلين و التحلل[4] للأثين كلورو فورمات والتأثير النظائري الحركي[5] للأيثل نترو استين. وقد قام عزوز وجماعته[6] مؤخراً بدراسة تأثير المذيبات غير القطبية مثل ثنائي كلورو ايثان او ميثان والقطبية مثل ايثانول والاسيتون على دراسة التوتومرية نوع اينول ⇌ كيتو ولثمانية ايمينات مختلفة الهيئات والتركيب ومحظرة من تفاعل ٢- هيدروكسي ١- نفثال الدهايد مع امينات أولية مناسبة وخلصت الدراسة على أن ثابت توازن التوتومرية في الايمينات ويعتمد على الهيئة التركيبية للايميين ونوع المذيب المستعمل. كما توصلت دراسة[٧] أخرى لتأثير المذيب على تكتل الأحماض الكابوكسيلية والتي أكدت أن استبدال المذيب من غير قطبي كما في البنزين إلى قطبي كما في النتروبنزين يمنع التكتل بالأحماض المذكورة ويكون المونومر فيها فقط.

البحث الحالي هو استمرار لدراستين[9,8] الأولى لتعيين الهيئات التركيبية للأحماض الاوكزيمية والفينولية المشتقة من بنزوايل اسيتون والداي ميدون بالطرق الفيزيائية المختلفة والتي أوضحت انها جيدة وسريعة لغرض تشخيص المركبات. اما الثانية فهي لتعيين قيم pK_a بالمواصلة الكهربائية للأحماض المذكورة والتي أكدت على ان قيمة pK_a للحامض، يعتمد على الهيئة التركيبية للايميين ودرجة الحرارة، فضلاً عن عامل الإعاقة الفراغية واستوائية الجزيئة أحياناً.

الدراسة الحالية هي استمرار للدراسة الاخيرة والتي تضمنت دراسة المذيبات مثل الماء والايثانول على قيم pK_a للأيمينات الحامضية المشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون. كما توضح الدراسة علاقة pK_a للأحماض مع ثابت العزل الكهربائي للايثانول بدرجات حرارية مختلفة.

الجزء العملي

جهزت جميع المواد الكيمياوية الاولية والمذيبات المستخدمة في البحث من شركتي Fluka و BDH وقد استخدمت مباشرة من دون عملية تنقية إضافية.

حضرت كافة الأحماض العضوية المشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون كما أشير إلى ذلك بدراسة[٨] سابقة.

استعملت طريقة التوصيل الكهربائي في حساب ثوابت تأين K_a للأحماض الاوكزيمية والفينولية في الماء وكما أشير إلى ذلك بدراسة[٩] سابقة وبدرجات حرارية خمسة محصورة بين

(٢٩٣-٣٣٣) مطلقة. كما أعيدت نفس القياسات في هذه الدراسة بالايثانول وبنفس الـ درجات الحرارية.

احتسبت K_a للأحماض الاحادية HA والثانية H_2A من العلاقتين[١٠] (١ و ٢) على الترتيب :

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad .....(1)$$

و

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

α = درجة التأين للحامض والمعرفة بالعلاقة:-

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\circ} \quad .....(3)$$

C = تركيز الحامض بالمولارية

$\Lambda_\circ$, Λ = التوصيل المكافئ للحامض عند أي تركيز وعند التركيز اللانهائي على الترتيب

الأجهزة المستخدمة :-

١. حمام مائي موديل L200 صنع شركة Searle.
٢. جهاز قياس المواصلة الكهربائية من نوع
Wissenschaftlich – Technisches Werekstatten D8 120 Welhim
٣. نفذت جميع الرسومات بواسطة نظام Excel office على الحاسبة الالكترونية

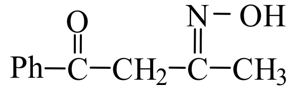
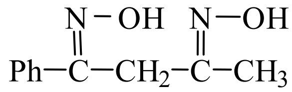
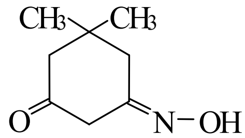
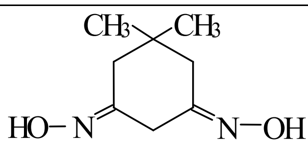
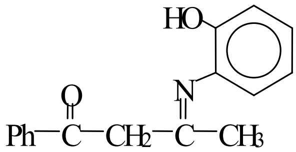
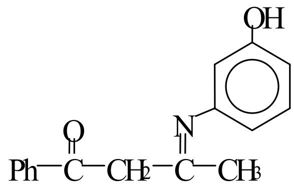
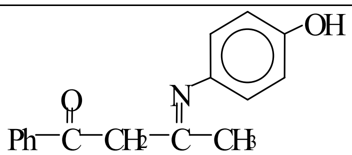
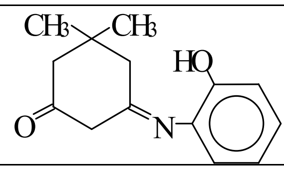
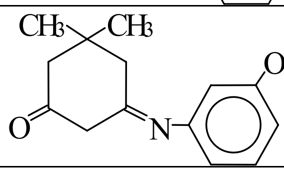
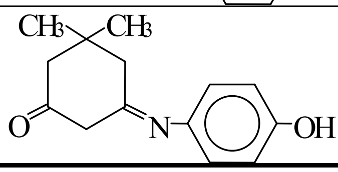
النتائج والمناقشة

الجدول (١) يوضح الأسماء والصيغ التركيبية للمركبات المحضرة وأرقامها.

تأثير المذيب:-

لقد أثبتت خلاصة الدراسات[١٤] ان أفضل مذيب يستعمل فـي تعيـين ثابـت التـأين للمركبات المختلفة الحامضية أو القاعدية هو الماء، وذلك بسبب القيمة العالية لثابـت العـزل الكهربائي له بالمقارنة مع المذيبات الأخرى.

الجدول (١): الأسماء والصيغ التركيبية للمركبات المحضرة وأرقامها

اسم المركب	رقم المركب	الصيغة التركيبية
1-phenyl butane-1-one-3-oxime	1	
Benzoyl acetone dioxime	2	
5,5-Dimethyl Cyclohexane-3-one-1-oxime	3	
5,5-Dimethyl Cyclohexane-1,3-dioxime	4	
Benzoyl acetonylidene-2-amino phnol	5	
Benzoyl acetonylidene-3-amino phenol	6	
Benzoyl acetonylidene-4-amino phenol	7	
1-(2-hydroxy phenyl imino)-5,5-dimethyl cyclohexa-3-one	8	
1-(3-hydroxy phenyl imino)-5,5-dimethyl cyclohexa-3-one	9	
1-(4-hydroxy phenyl imino)-5,5-dimethyl cyclohexa-3-one	10	

وبالاستناد إلى العلاقة التالية:

$$F = \frac{q_1 q_2}{D r^2} \text{ ..... } (4)$$

اذ ان:

F = طاقة التأين.

q_1, q_2 = شحنتا الايونين الموجب والسالب في الحامض.

D = ثابت العزل الكهربائي للوسط.

r = المسافة بين الايونين الموجب والسالب.

يتضح من المعادلة (٤) ان العلاقة الرابطة بين طاقة التأين وثابت العزل الكهربائي علاقة عكسية وذلك يوضح سهولة تأين الأحماض أو القواعد العضوية في الماء. ومن المشاكل التي تواجه استعمال الماء كمذيب غالبا هو صعوبة إذابة المركبات العضوية الحامضية والقاعدية، لذلك لجأ الباحثون إلى إضافة الكحول إلى الماء أثناء تعيين ثابت التأين أي من اجل إذابة المركب العضوي. إذ أن الخطأ النسبي الذي يسببه الكحول في قيمة (K_a) يكون تقريبا ثابتا في جميع الدراسات لذلك يمكن إهماله فهو لا يؤثر على نمط واتجاه تغيير النتائج. الجداول (٢-١١) توضح ثوابت تأين الأحماض العضوية في ١٠٠% ايثانول وبتراكيز مختلفة.

الجدول (٢): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (١) في الايثانول

التركيز equiv.lit^{-1}×10^3	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^2.equiv^{-1}.	Λ_o ohm^{-1}.cm^2.equiv^{-1}.	α	K_a×10^9	K_a`×10^9
1.5	293	0.293	388.99	0.00075	0.844	6.82720
1		0.65		0.00167	2.793	
0.7		1.2		0.00308	6.66	
0.4		1.85		0.00475	9.06800	
0.1		4.7		0.01208	14.771	
1.5	303	0.4	439.17	0.00091	1.243	7.7014
1		0.77		0.00175	3.067	
0.7		1.42		0.00323	7.326	
0.4		2.3		0.00523	10.99800	
0.1		5.5		0.01252	15.873	
1.5	313	0.553	510.58	0.00108	1.751	8.9180
1		0.93		0.00182	3.318	
0.7		1.75		0.00342	8.215	
0.4		3		0.00587	13.864	
0.1		6.7		0.01312	17.442	
1.5	323	0.71	589.41	0.0012	2.162	9.76960
1		1.11		0.00188	3.541	
0.7		2.071		0.00351	8.654	
0.4		3.7		0.00627	15.824	
0.1		8		0.01357	18.667	
1.5	333	0.89	666.17	0.00133	2.656	11.3182
1		1.28		0.00192	3.693	
0.7		2.51		0.00376	9.933	
0.4		4.5		0.00675	18.348	
0.1		9.8		0.01471	21.961	

الجدول (٣): التوصيلات المكافئة ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٢) في الايثانول

التركيز equiv. lit^{-1}×10^{3}	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	Λ_{0} ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	α	K_a×10^{14}	K_a\`×10^{14}
3	293	0.42	360.01	0.00066	1.0	60.725
2		0.44		0.00122	2.9	
1.4		1.34		0.00372	40.5	
0.8		3.3		0.00916	198.5	
3	303	0.34	388.79	0.00087	2.3	105.325
2		0.62		0.00159	6.4	
1.4		1.68		0.00432	63.4	
0.8		4.3		0.01105	349.2	
3	313	0.44	413.65	0.00106	4.2	157.55
2		0.8		0.00193	11.5	
1.4		2.08		0.00502	99.6	
0.8		5.2		0.01257	514.9	
3	323	0.7	540.65	0.00129	7.7	262.925
2		1.3		0.0024	22.1	
1.4		3.1		0.00573	148.3	
0.8		8.1		0.01498	873.6	
3	333	1	678.75	0.00147	11.4	395.475
2		2		0.00294	40.7	
1.4		4.5		0.00662	228.9	
0.8		11.6		0.01709	1300.9	

الجدول (٤): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٣) في الايثانول

التركيز equiv. lit^{-1}×10^{3}	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	Λ_{0} ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	α	K_a×10^{9}	K_a\`×10^{9}
1.5	293	0.41	361.57	0.00113	1.91700	8.38360
1		0.526		0.00145	2.105	
0.7		1		0.00276	5.347	
0.4		1.75		0.00484	9.4150	
0.1		5.5		0.01521	23.1340	
1.5	303	0.528	417.2	0.00126	2.3840	11.0060
1		0.69		0.00165	2.72600	
0.7		1.48		0.00354	8.803	
0.4		2.25		0.00539	11.6830	
0.1		7.1		0.01701	29.434	
1.5	313	0.66	447.52	0.00147	3.246	23.63560
1		1		0.00223	4.984	
0.7		2.23		0.00498	17.447	
0.4		3.9		0.00871	30.61200	
0.1		11		0.02457	61.88900	
1.5	323	0.91	542.02	0.00167	4.1900	43.5300
1		1.7		0.00313	9.827	
0.7		3.9		0.00719	36.449	
0.4		6.9		0.01273	65.65600	
0.1		17		0.03136	101.5280	
1.5	333	1.2	656.94	0.00182	4.977	57.3186
1		2.9		0.00441	19.534	
0.7		5.4		0.00821	47.573	
0.4		9		0.01369	76.0060	
0.1		24		0.03653	138.503	

الجدول (٥): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٤) في الايثانول

التركيز equiv. $lit^{-1}\times10^{3}$	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ $ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}$.	Λ_{0} $ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}$.	α	$K_a\times10^{14}$	$K_a`\times10^{14}$
3	293	0.433	328.12	0.00131	8.1	14.46
2		0.6		0.00182	9.6	
1.4		0.8		0.00243	7.84	
0.8		1.25		0.00380	14.1	
0.2		4		0.01219	29.3	
3	303	0.63	364.79	0.00172	18.3	24.82
2		0.81		0.00222	17.5	
1.4		1.1		0.00301	21.4	
0.8		1.625		0.00445	22.6	
0.2		5.1		0.01398	44.3	
3	313	0.9	406.04	0.00221	38.9	45.88
2		1.14		0.00280	35.2	
1.4		1.6		0.00394	48.1	
0.8		2.3		0.00566	46.6	
0.2		6.3		0.01551	60.6	
3	323	1.1	478.97	0.00229	43.3	76.44
2		1.7		0.00354	71.2	
1.4		2.3		0.00480	87.1	
0.8		3.5		0.0073	100.3	
0.2		8.16		0.01703	80.3	
3	333	1.79	509.69	0.00351	156.2	148.98
2		2.3		0.00451	147.4	
1.4		3		0.00588	160.3	
0.8		4.33		0.00849	158.00	
0.2		10		0.01961	123	

الجدول (٦): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٥) في الايثانول

التركيز equiv. $lit^{-1}\times10^{3}$	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ $ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}$.	Λ_{0} $ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}$.	α	$K_a\times10^{11}$	$K_a`\times10^{11}$
1.5	293	0.206	943.91	0.00021	6.6	48.78
1		0.285		0.00030	9.000	
0.7		0.47		0.00049	16.8	
0.4		1.05		0.00111	49.3	
0.1		3.8		0.00402	162.2	
1.5	303	0.3	1080.25	0.00027	10.9	55.44
1		0.41		0.00037	13.6	
0.7		0.62		0.00057	22.7	
0.4		1.25		0.00115	52.9	
0.1		4.54		0.0042	177.1	
1.5	313	0.4	1195.82	0.00033	16.3	64.54
1		0.55		0.00045	20.2	
0.7		0.8		0.00066	30.5	
0.4		1.45		0.00121	58.6	
0.1		5.3		0.00443	197.1	
1.5	323	0.5	1240.07	0.0004	24.00	72.12
1		0.668		0.00053	28.1	
0.7		0.914		0.00073	37.3	
0.4		1.525		0.00122	59.6	
0.1		5.7		0.00459	211.6	
1.5	333	0.6	1294.36	0.00046	31.7	81.74
1		0.81		0.00062	38.4	
0.7		1.074		0.00082	47.1	
0.4		1.7		0.00131	68.7	
0.1		6.1		0.00471	222.3	

الجدول (٧): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٦) في الايثانول

التركيز equiv. lit^{-1}×10^{3}	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	Λ_{o} ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	α	K_a×10^{10}	K_a`×10^{10}
1.5	293	0.280	847.55	0.00033	1.63	11.094
1		0.46		0.00054	2.91	
0.7		0.614		0.00072	3.63	
0.4		1.5		0.00176	12.41	
0.1		5		0.00589	34.89	
1.5	303	0.33	966.74	0.00034	1.73	13.94
1		0.56		0.00057	3.25	
0.7		0.780		0.00080	4.48	
0.4		2.25		0.00232	21.57	
0.1		6		0.0062	38.67	
1.5	313	0.41	1164.08	0.00035	1.83	15.372
1		0.73		0.00068	3.84	
0.7		0.95		0.00081	4.59	
0.4		2.9		0.00249	24.86	
0.1		7.5		0.00644	41.74	
1.5	323	0.5	1311.53	0.00038	2.16	17.484
1		0.85		0.00064	4.09	
0.7		1.2		0.00091	5.8	
0.4		3.5		0.00266	28.37	
0.1		9.2		0.00069	47.000	
1.5	333	0.56	1413.07	0.00039	2.28	21.158
1		0.94		0.00066	4.35	
0.7		1.54		0.00108	8.17	
0.4		4.2		0.00297	35.38	
0.1		10.5		0.00743	55.61	

الجدول (٨): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٧) في الايثانول

التركيز equiv. lit^{-1}×10^{3}	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	Λ_{o} ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	α	K_a×10^{10}	K_a`×10^{10}
1.5	293	0.32	601.76	0.00053	4.21	11.076
1		0.4		0.00066	4.35	
0.7		0.668		0.00111	8.63	
0.4		1.1		0.00182	13.27	
0.1		3		0.00498	24.92	
1.5	303	0.44	792.24	0.00055	4.53	14.226
1		0.58		0.00073	5.33	
0.7		0.92		0.00116	9.43	
0.4		1.75		0.0022	19.4	
0.1		4.5		0.00568	32.44	
1.5	313	0.5	892.2	0.00056	4.7	17.118
1		0.71		0.00079	6.24	
0.7		1.1		0.00123	10.6	
0.4		2.15		0.0024	23.09	
0.1		5.7		0.00638	40.96	
1.5	323	0.56	942.6	0.00059	5.22	21.512
1		0.82		0.00086	7.4	
0.7		1.2		0.00127	11.3	
0.4		2.57		0.00272	29.67	
0.1		6.9		0.00732	53.97	
1.5	333	0.65	1057.96	0.00061	5.58	24.728
1		0.93		0.00083	7.57	
0.7		1.4		0.00132	12.21	
0.4		2.95		0.00278	30.99	
0.1		8.65		0.00817	67.29	

الجدول (٩): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٨) في الايثانول

التركيز equiv. lit^{-1}×10^{3}	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	Λ_o ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	α	K_a×10^{9}	K_a\`×10^{9}
1.5	293	0.28	309.321	0.0009	1.216	7.99587
1		0.52		0.00168	2.8270	
0.7		0.775		0.00250	4.385	
0.4		1.475		0.00476	9.10638	
0.1		4.6		0.01487	22.4450	
1.5	303	0.35	339.781	0.00103	1.5920	9.97840
1		0.64		0.00188	3.554	
0.7		0.9		0.00264	4.891	
0.4		1.8		0.00529	11.253	
0.1		5.7		0.01677	28.602	
1.5	313	0.46	394.15	0.00116	2.02	12.8116
1		0.79		0.002	4.008	
0.7		1.18		0.00299	6.276	
0.4		2.4		0.00608	14.877	
0.1		7.5		0.01902	36.877	
1.5	323	0.59	455.62	0.00132	2.617	14.2630
1		0.965		0.00216	4.675	
0.7		1.4		0.00314	6.923	
0.4		3		0.00673	18.239	
0.1		8.7		0.01952	38.861	
1.5	333	0.72	502.12	0.00143	3.071	17.6376
1		1.2		0.00238	5.677	
0.7		1.7		0.00338	8.024	
0.4		3.67		0.0073	21.472	
0.1		11.1		0.0221	49.944	

الجدول (١٠): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (٩) في الايثانول

التركيز equiv. lit^{-1}×10^{3}	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	Λ_o ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	α	K_a×10^{9}	K_a\`×10^{9}
1.5	293	0.386	308.706	0.00125	2.346	9.053
1		0.61		0.00197	3.888	
0.7		0.942		0.00305	6.53	
0.4		1.68		0.00544	11.092	
0.1		4.54		0.01425	20.599	
1.5	303	0.0453	340.903	0.00132	2.617	10.6686
1		0.7		0.00205	4.211	
0.7		1.185		0.00347	8.457	
0.4		2.210		0.00621	15.522	
0.1		5.08		0.0149	22.536	
1.5	313	0.55	382.58	0.00143	3.071	12.29196
1		0.84		0.00219	4.806	
0.7		1.4		0.00365	9.359	
0.4		2.6		0.00679	18.567	
0.1		6.08		0.01589	25.6568	
1.5	323	0.67	453.74	0.00147	3.246	13.728
1		1.1		0.00242	5.870	
0.7		1.7		0.00374	9.828	
0.4		3.35		0.00738	21.947	
0.1		7.5		0.01652	27.7490	
1.5	333	0.75	494.44	0.00151	3.425	15.50428
1		1.3		0.00262	6.882	
0.7		2		0.00404	11.471	
0.4		3.95		0.00798	25.677	
0.1		8.5		0.01719	30.0664	

الجدول (١١): التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (١٠) في الايثانول

التركيز equiv. lit^{-1}×10^{3}	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	Λ_{o} ohm^{-1}.cm^{2}.equiv^{-1}.	α	$K_a \times 10^9$	$K_a` \times 10^9$
1.5		0.30		0.00097	1.412	
1		0.55		0.00178	3.174	
0.7	293	1.00	308.588	0.00324	7.372	10.55420
0.4		1.90		0.00615	15.222	
0.1		4.90		0.01587	25.591	
1.5		0.50		0.00142	3.028	
1		0.69		0.00196	3.849	
0.7	303	1.20	350.796	0.00342	8.215	12.4004
0.4		2.30		0.00655	17.161	
0.1		6.00		0.0171	29.749	
1.5		0.58		0.00157	3.703	
1		0.80		0.00217	4.719	
0.7	313	1.40	368.472	0.00379	10.093	14.4400
0.4		2.60		0.00705	20.022	
0.1		6.70		0.01818	33.663	
1.5		0.75		0.00171	4.393	
1		1.00		0.00229	5.244	
0.7	323	1.70	436.130	0.00389	10.592	16.3580
0.4		3.30		0.00756	22.861	
0.1		8.50		0.01948	38.7	
1.5		0.85		0.00180	4.868	
1		1.10		0.00233	5.428	
0.7	333	2.00	471.820	0.00423	12.525	17.6152
0.4		3.65		0.00773	23.901	
0.1		9.50		0.02013	41.354	

والجداول (12-21) تبين مقارنة بين ثوابت التأين النسبية للمركبات المحضرة في الماء والايثانول وفي درجات حرارية مختلفة.

$$K_r` = \frac{K_{a\ ethanol}}{K_{a\ water}} \quad ...... (5)$$

الجدول (١٢): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لاحادي الاوكزيم والمشتقة من البنزوايل اسيتون في مذيبي الماء والايثانول

$K`_r = \frac{K_{ethanol}}{K_{water}} \times 10^3$	درجة الحرارة مطلقة T
0.97	293
0.96	303
1.02	313
0.98	323
1.14	333

الجدول (١٣): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لثنائي الاوكزيم والمشتقة من البنزوايل اسيتون في مذيبي الماء والايثانول

$K`_r = \frac{K_{ethanol}}{K_{water}} \times 10^5$	درجة الحرارة مطلقة T
٩,١١	293
11.02	303
10.711	313
32.95	323
77.66	333

الجدول (١٤): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لاحادي الاوكزيم والمشتقة من الداي ميدون في مذيبي الماء والايثانول

$K`_r = \frac{K_{ethanol}}{K_{water}} \times 10^3$	درجة الحرارة مطلقة T
1.03	293
1.21	303
2.34	313
5.09	323
7.59	333

الجدول (١٥): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لثنائي الاوكزيم والمشتقة من الداي ميدون في مذيبي الماء والايثانول

$K`_r = \frac{K_{ethanol}}{K_{water}} \times 10^6$	درجة الحرارة مطلقة T
16.70	293
26.21	303
39.63	313
65.21	323
115.49	333

الجدول (١٦): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لقواعد شيف الفينولية المشتقة من البنزوايل اسيتون في موقع اورثو في مذيبي الماء والايثانول

درجة الحرارة مطلقة T	$K`_r = \frac{Ka_{ethanol}}{Ka_{water}} \times 10^3$
293	0.23
303	0.20
313	0.22
323	0.21
333	0.19

الجدول (١٧): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لقواعد شيف الفينولية المشتقة من البنزوايل اسيتون في موقع ميتا في مذيبي الماء والايثانول

درجة الحرارة مطلقة T	$K`_r = \frac{Ka_{ethanol}}{Ka_{water}} \times 10^3$
293	0.42
303	0.49
313	0.51
323	0.54
333	0.61

الجدول (١٨): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لقواعد شيف الفينولية المشتقة من البنزوايل اسيتون في موقع بارا في مذيبي الماء والايثانول

درجة الحرارة مطلقة T	$K`_r = \frac{Ka_{ethanol}}{Ka_{water}} \times 10^3$
293	0.21
303	0.26
313	0.29
323	0.34
333	0.37

الجدول (١٩): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لقواعد شيف الفينولية المشتقة من الداي ميدون في موقع اورثو في مذيبي الماء والايثانول

درجة الحرارة مطلقة T	$K`_r = \frac{Ka_{ethanol}}{Ka_{water}} \times 10^2$
293	0.82
303	0.91
313	1.10
323	1.13
333	1.30

الجدول (٢٠): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لقواعد شيف الفينولية المشتقة من الداي ميدون في موقع ميتا في مذيبي الماء والايثانول

$K`_r = \frac{Ka_{ethanol}}{Ka_{water}} \times 10^2$	درجة الحرارة مطلقة T
1.17	293
1.10	303
1.04	313
0.98	323
0.94	333

الجدول (٢١): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية ($K`_r$) لقواعد شيف الفينولية المشتقة من الداي ميدون في موقع بارا في مذيبي الماء والايثانول

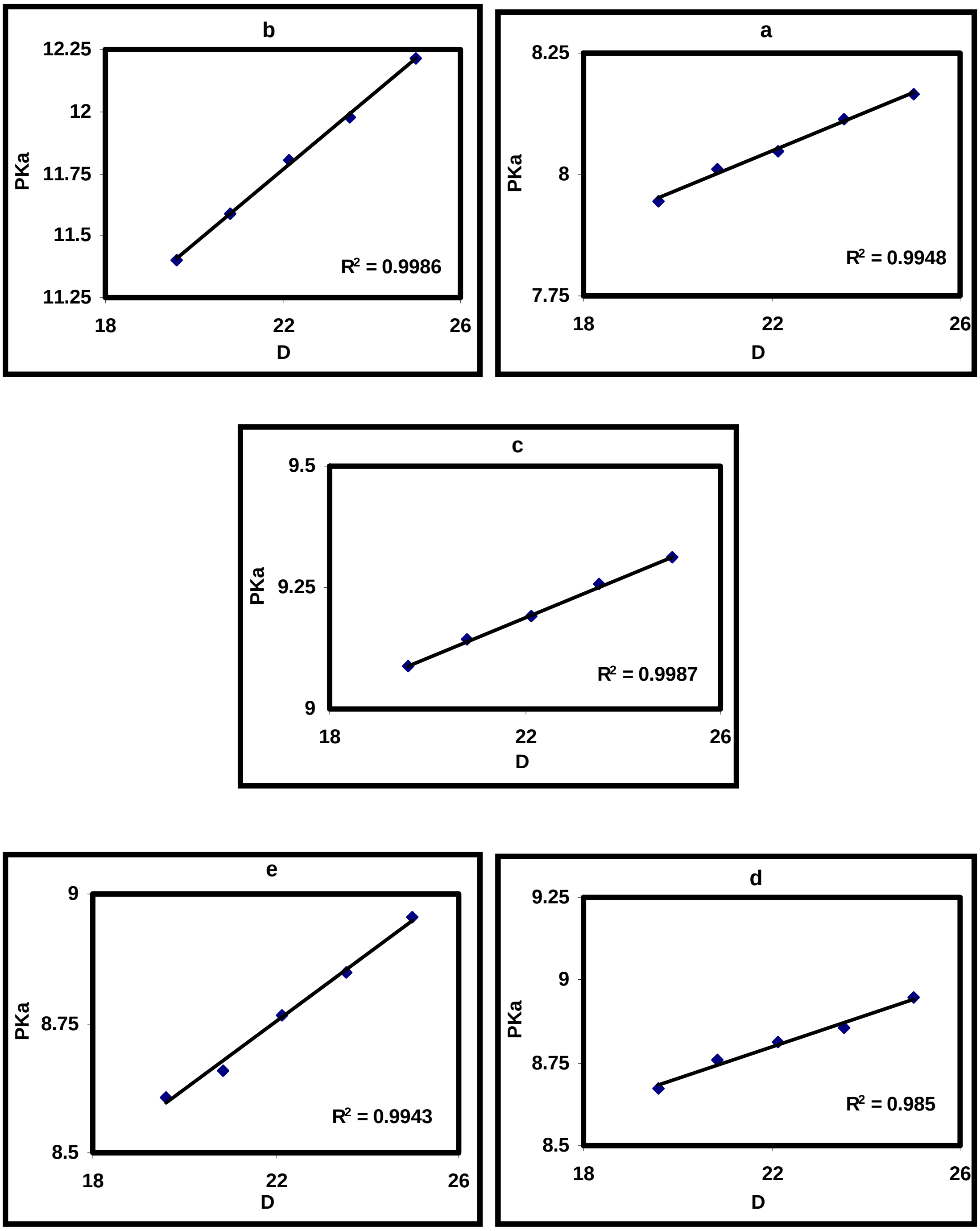
$K`_r = \frac{Ka_{ethanol}}{Ka_{water}} \times 10^2$	درجة الحرارة مطلقة T
1.23	293
1.28	303
1.34	313
1.39	323
1.35	333

وقد احتسبت $K_r`$ بعد تثبيت درجة الحرارة والصيغة التركيبية للحامض. وتؤكد هـذه الدراسة على ان جزئيات الكحول تعمل علـى تـذويب[١٤] (Solvation) الايـون الـسالب للأحماض بدرجة اكبر من تذويب الحامض الأصلي بعبارة أخرى ان عدد جزيئات الكحـول المحيطة بالايون السالب هي أكثر من الجزيئة غير المتأينة اما قيم ثوابت العـزل الكهربـائي (D) للايثانول ١٠٠% وبدرجة الحرارة المطلقة (T) فقد احتسبت من العلاقة[١٥] (6):

وبعد تحويرها بدرجات حرارية مختلفة تتحول إلى:

$$\log D = 1.3979 - 0.00264\,(t - 20) \quad .... (٦)$$

ان رسم علاقة بين pK_a ضد ثابت العزل الكهربائي (D) وبدرجات حرارية مختلفـة يعطي الشكلان (٢، ٣) والتي منها تتبين العلاقة الطردية الرابطة بين pK_a وثابـت العـزل الكهربائي المحسوبين بدرجات حرارية مختلفة. بعبارة أخرى ان تغير المذيب من الماء إلـى الكحول الاثيلي أدى إلى تخفيض قيم ثوابت التأين أو زيادة قيم (pK_a) للأحمـاض المختلفـة وهذا ينسجم تمام مع ما تم ذكره أعلاه.



الشكل (1): يوضح العلاقة البيانية بين pK_a ضد ثابت العزل الكهربائي في

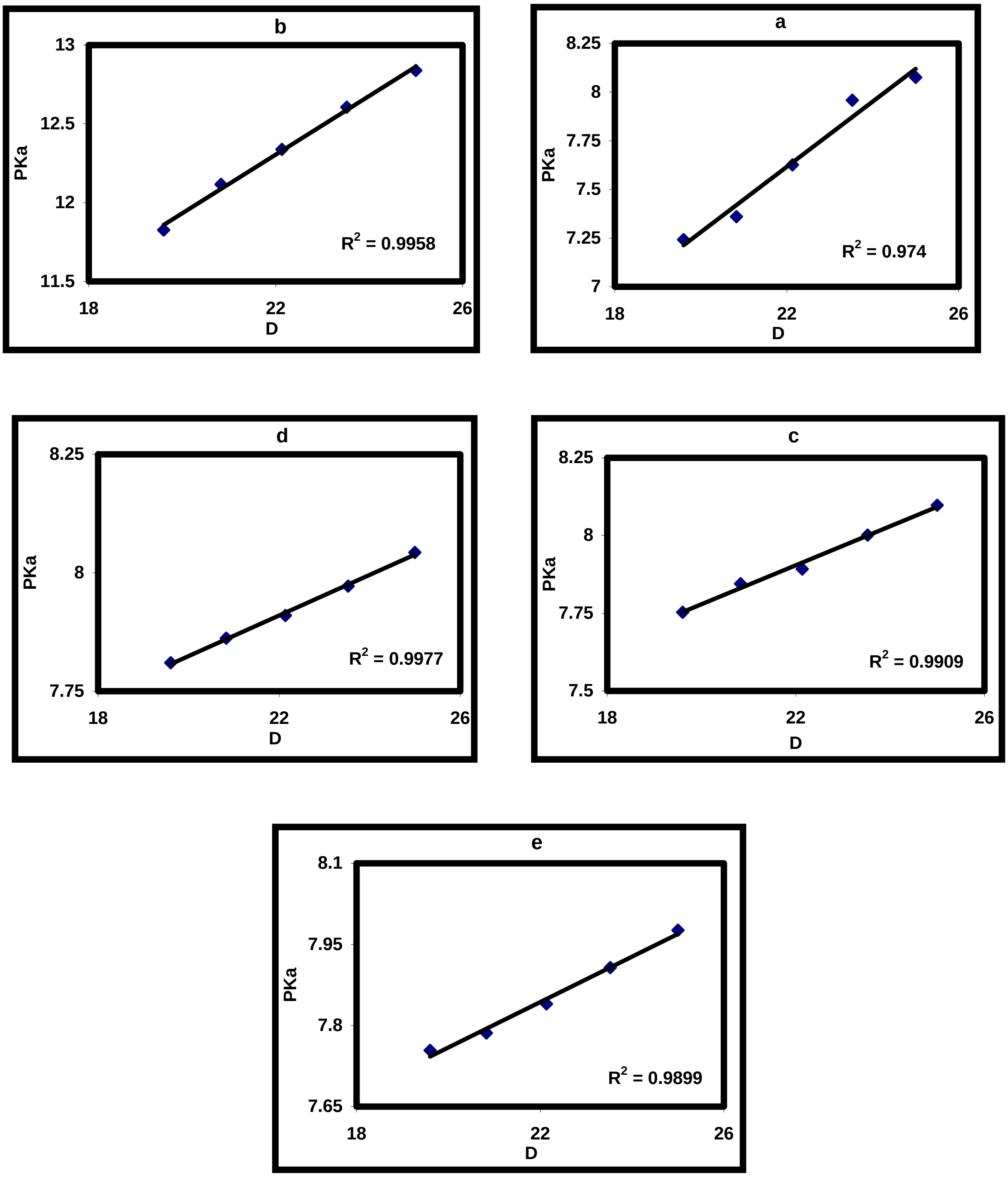
a) للحامض (١)

b) للحامض (٢)

c) للحامض (٥)

d) للحامض (٦)

e) للحامض (٧)



الشكل (٢): يوضح العلاقة البيانية بين pK_a ضد ثابت العزل الكهربائي في

a) ٥،٥–ثنائي مثيل سايكلوهيكسان-٣-أون–١–أوكز يم

b) ٥،٥–ثنائي مثيل سايكلوهيكسان-1, ٣–ثنائي أوكز يم

c) ١–(٢–هيدروكسي فنيل أيمينو)–٥،٥–ثنائي مثيل سايكلوهيكسا–٣–أون

d) ١–(٣–هيدروكسي فنيل أيمينو)–٥،٥–ثنائي مثيل سايكلوهيكسا–٣–أون

e) ١–(٤–هيدروكسي فنيل أيمينو)–٥،٥–ثنائي مثيل سايكلوهيكسا–٣–أون

الاستنتاجات

١. أثبتت النتائج ان حامضية كافة المركبات الواردة في هذه الدراسة قد انخفضت بعد تغيير الماء إلى الكحول الاثيلي وفي الدرجات الحرارية الخمس وقد اعزي السبب في ذلك إلى ان ثابت العزل الكهربائي للكحول اقل من الماء، وبذلك تصعب عملية تأين المركبات واستنادا إلى المعادلة الآتية:

$$F = \frac{q_1 q_2}{Dr^2}$$

٢. أكدت نتائج تأثير المذيب على حامضية المركبات زيادة تذاوب الايونات السالبة والناتجة عن عملية تأين الأحماض. ذلك يعني ان عدد جزيئات الكحول المحيطة بالايون السالب هو أكثر من عدد جزيئات الكحول المحيطة بالحامض المتعادل ذلك لربما يؤدي إلى قلة استقرارية الايون السالب الوارد أعلاه وبالتالي يعزز سبب انخفاض الحامضية الوارد ذكره في الفقرة السابقة. عززت هذه النتائج برسم علاقة ما بين pK_a وثابت العزل الكهربائي (D) والمحسوبين بدرجات حرارية مختلفة وجاءت النتائج مطابقة تماماً.

References

1. A. Martin, Physical Pharmacy, 4th ed., Lea and Febiger, London, 1993, pp.298-371.
2. L. Melander, Nature, 1949, **163**, 599.
3. W. F. Bayne, Tetrahedron, 1970, 2263.
4. A. Queen, Can. J. Chem., 1967, **45**, 1619.
5. F. H. Westheimer, Chem. Rev., 1961, **61**, 265.
6. A. S. P. Azzouz, A. A. A. Rahman and A. G. Taki, Nat. J. Chem., 2007, **26**, 217.
7. A. S. P. Azzouz and M. M. H. AL-Niemi, J. Edu. Sci., 2008, **21**, 1.
8. A. S. P. Azzouz and F. H. AL-Tai, J. Edu. Sci., 2008 (Accepted).
9. A. S. P. Azzouz A. S. P and F. H. AL-Tai, J. Edu. Sci., 2008 (In press).
10. D. A. Macinnes, The Principle of Electrochemistry, Dover, NewYork, 1961, pp.342-344.
11. G. C. Pimental and Mecellellaw, The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, pp.169-195.
12. A. S. P. Azzouz and N. A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 2002, **1**, 20.
13. A. S. P. Azzouz and Kh. I. Al-Niemi, J. Edu. Sci., 2004, **14**, 90.
14. R. F. Cookson, Chem.Rev.,1974, 74,5.
15. G. Akerlof, J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 4133.