التأثير النسبي للهيئات التركيبية على ثوابت تأين الأحماض المشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون بدرجات حرارية مختلفة

عادل سعيد عزوز **فداء حسن مرعي**

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

الاستلام **القبول**

٢٠٠٩ / ٠١ / ٢٧ **٢٠٠٩ / ٠٨ / ٠٥**

Abstract

The project deals with the determination of ionization constants K_a for ten acidic compounds whose nomenclatures and structures are seen in the text, derived from benzoyl acetone and dimedone by using conductivity method. These compounds are in forms of monoxime, dioxime and phenolic Schiff bases having phenolic groups in ortho, meta and para positions on the aromatic rings. The relative values of ionization constants K_r are calculated in water for the three systems mentioned at five different temperatures and showed a different relationships.

The thermodynamic parameters of ionization for acids are also estimated. This shows that the process of ionization of acidic compounds under study in water solvent is non spontaneous ($+\Delta G$), endothermic ($+\Delta H$) and is accompanied by an increase of order ($-\Delta S$) for the ionization systems.

Finally a suitable interpretations for any one of these thermodynamic parameters are given and discussed.

خلاصة

يشتمل البحث على تعيين ثوابت تأين K_a لعشرة مركبات حامضية موضحة تسمياتها وهيئاتها التركيبية في متن البحث، مشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون بطرق المواصلة الكهربائية. المركبات هي بالهيئات احادية الاوكزيم و ثنائية الاوكزيم وقواعد شيف الفينوليـة الحاوية على المجاميع الفينولية بالمواقع اورثو وميتا وبارا على الحلقة الاروماتية.

احتسبت قيم ثوابت التأين النسبية K_r في الماء لأنظمة أحادية الاوكزيم وثنائية الاوكزيم وقواعد شيف الفينولية والتي أعطت علاقات مختلفة اعتماداً على درجات الحرارة الخمسة.

وقد اشتمل البحث على دراسة ثرموديناميكية التأين والتي بينت أن عملية التأين للأحماض تحت الدراسة في مذيب الماء هي غير تلقائية ($\Delta G+$)، ماصة للحرارة ($\Delta H+$) ومصحوبة بزيادة الانتظام لأنظمة التأين ($\Delta S-$). وأخيراً أعطيت التفسيرات المناسبة لتأثير الهيئات التركيبية ودرجة الحرارة على قيم ثوابت التأين ونوقشت بإسهاب.

المقدمة

لاحظ الباحثون أن الهيئات التركيبية المختلفة تؤثر على العديد من الصفات الفيزيائية للمركبات مثل ثوابت استقرارية[١] معقدات الازوتة الناتجة من تفاعل الاوكزيمات الفينولية مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانليك المؤزوت، تكتل الفينولات مع بنزل أحادي بنزالدين انيلين[٢] والاحماض الكاربوكسيلية[٣]، فضلاً عن اطياف[٤] UV للبنزالدوكزيمات المعوضة في مواقع اورثو وقيم ثوابت التأين لقواعد شيف المشتقة من بنزل مع الامينات الاليفاتية[٥] والاروماتية[٦].

إن للحرارة تأثيرات كبيرة على تفاعلات عدة مثل تكوين معقدات[1] الازوتة والتي أثبتت بأن تفاعلاتها تكون تلقائية وباعثة للحرارة ومصحوبة بزيادة في الانتروبي للتفاعل، وعلى ثرموديناميكية تأين البنزالدوكزيمات[٧] والتي أثبتت أن تفاعلات تأينها غير تلقائية، ماصة للحرارة ومصحوبة بزيادة او نقصان بأنظمة التأين اعتماداً على درجات الحرارة وتوتومرية[٨] كيتو – اينول لمركبات بنزوين والمركبات المتشابهة.

بدراستين[10,9] سابقتين الأولى لتعيين الهيئات التركيبية للأحماض الاوكزيمية والفينولية المشتقة من بنزوايل اسيتون والداي ميدون بالطرق الفيزيائية المختلفة والتي أوضحت انها جيدة وسريعة لغرض تشخيص المركبات. الثانية فهي لتعيين pK_a بالمواصلة الكهربائية للأحماض المذكورة والتي أكدت بأن قيمة pK_a للحامض، يعتمد على الهيئة التركيبية للايميين ودرجة الحرارة، فضلاً عن عامل الإعاقة الفراغية واستوائية الجزيئة أحياناً.

الدراسة الحالية هي استمرار للدراستين الأخيرتين والتي تهتم بتأثير الهيئات التركيبية في الأحماض تحت الدراسة ودرجة الحرارة على قيم ثوابت التأين، احتسبت القيم النسبية لثوابت التأين K_r عند ثبوت درجة الحرارة ونوع المركب وبدرجات الحرارة الخمسة. الدراسة الحالية ستفتح أفاق مستقبلية لدراسات لاحقة.

الجزء العملي

جهزت جميع المواد الكيمياوية الأولية 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 الدرجات الحرارية.

احتسبت قيم K_a للأحماض الأحادية HA والثانية H_2A من العلاقتين[١٠] على الترتيب:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad \text{و} \qquad K`_a = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha}$$

α = درجة التأين للحامض والمعرفة بالعلاقة:-

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\circ}$$

C = تركيز الحامض بالمولارية

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

الأجهزة المستخدمة :-

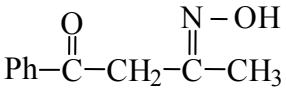
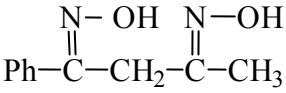
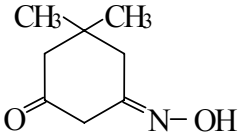
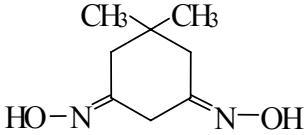
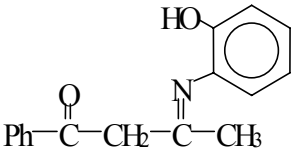
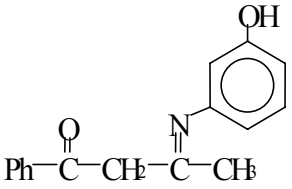
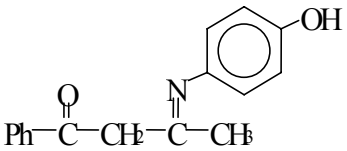
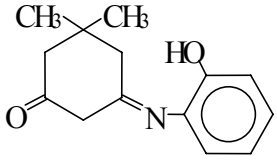
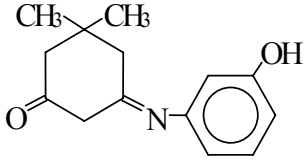
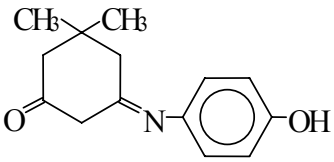
١. حمام مائي موديل L200 صنع شركة Searle.
٢. جهاز قياس المواصلة الكهربائية من نوع
Wissenschaftlich – Technisches Werekstatten D8 120 Welhim
٣. أنجزت جميع الرسومات بواسطة نظام Excel office على الحاسبة الالكترونية.

النتائج والمناقشة

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

مقارنة بين قيم ثوابت تأين الاوكزيمات المشتقة من مركبي البنزوايل اسيتون والداي ميدون:

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	

عموماً فان المقارنة لثوابت التأين تجري بثبوت درجة الحرارة ونوع المركب الحاوي اما أحادي أو ثنائي الاوكزيم والمشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون وإن قيمـة ثابـت التأين النسبي (K_r) يعرف بالعلاقة التالية:-

$$K_r = \frac{K\,\text{dimedone}}{K\,\text{benzoyl acetone}} \ldots\ldots (1)$$

حيث كانت K dimedone و K benzoyl acetone متقاربة القيم[9] نسبياً وهـي أيضاً تعتمد على درجة الحرارة كما موضحة بالجدولين (٢) و(٣).

الجدول (٢): مقارنة بين ثوابت التأين لأحادي الاوكزيم والمشتقة من الداي ميدون والبنزوايل اسيتون في مذيب الماء وبدرجات الحرارة المختلفة

$K_{relative} = \frac{K_{dimedone}}{K_{benzoyl acetone}}$	درجة الحرارة مطلقة T
1.16	293
1.14	303
1.15	313
0.91	323
0.76	333

الجدول (٣): مقارنة بين ثوابت التأين لثنائي الاوكزيم والمشتقة من الداي ميدون والبنزوايل اسيتون في مذيب الماء وبدرجات الحرارة المختلفة

$K_{relative} = \frac{K_{dimedone}}{K_{benzoyl acetone}}$	درجة الحرارة مطلقة T
١,٣	293
0.99	303
0.79	313
1.47	323
0.25	333

من الجدولين السابقين يتضح ما يلي:

١. بدرجات الحرارة (٢٩٣، ٣٠٣، ٣١٣) كانت قيم K_r النسبية أكثر قليلاً من الواحـد أي ان ثوابت التأين لأحادي الاوكزيم المشتق من الداي ميدون أكثر قليلاً من قيمة ثابـت التـأين لأحادي الاوكزيم المشتق من البنزوايل اسيتون.

٢. اما بدرجتي الحرارة (٣٢٣، ٣٣٣) مطلقة فقد توصلنا إلى عكس النتيجة السابقة أي زيـادة طفيفة لقيمة ثابت التأين لأحادي اوكزيم البنزوايل اسيتون بالمقارنة مـع الـداي ميـدون.

والحقيقة هنالك تقارب قيم ثوابت التأين لأحادي الاوكزيم لكل من الداي ميدون والبنزوايـل اسيتون، هذا الكلام ينسجم مع الصيغ التركيبية لكلا الاوكزيمين الكيتونين والمـشتقين مـن مركبات 1,3-diketones وبسلاسل مفتوحة ومغلقة. اما مسألة تغيير قيم (K_r) بتغيـرات درجات الحرارة فنرى انه وارد ومقبول بسبب تغير احد العوامل المؤثرة على الحامـضية وهو قوة الأواصر الهيدروجينية.

٣. العلاقة الرابطة ما بين (K_r) النسبية ودرجة الحرارة المطلقة لثنائي الاوكزيمين المـشتقين من الداي ميدون البنزوايل اسيتون كانت نوعا ما متشابهة ومتقاربة لما ذكـر أعـلاه فـي النقطتين السابقتين أي ان العلاقة بين (K_r) و(T) علاقة عكسية بالنسبة للجـدول (٢) امـا الجدول (٣) فتكون العلاقة متغيرة ونعتقد ان السبب هو الأواصر الهيدروجينية الضمنية اذ تتأثر قوتها بزيادة درجة الحرارة.

مقارنة بين قيم ثوابت تأين مشتقات قواعد شيف الفينولية المشتقة من البنزوايل اسـيتون والداي ميدون:

الأساس المعتمد في هذه المقارنة ثبوت درجة الحرارة وموقع المجموعـة الفينوليـة سواء كانت بمواقع اورثو و ميتا وبار وعلى الحلقة الاروماتية لمركـب الامـين الاحـادي. الجداول (٤، ٥، ٦) توضح مقارنة بين ثوابت التأين النسبية لقواعد شيف الفينولية المشتقة من مركبي الداي ميدون والبنزوايل اسيتون. ثم حساب (K_r) النسبية عند درجة الحـرارة الثابتـة ونوع الايسومر. ونلاحظ ان (K_r) باختصار هي:

K_r = K dimedone Schiff base / K benzoyl acetone Schiff base

اخذين بنظر الاعتبار ثبوت موقع المجموعة الفينولية في قاعدة شيف وبذلك نحـصل على ثلاث قيم (K_r) النسبية. بعبارة أخرى عندما تكون موقع (OH) في مواقع اورثو وميتـا وبارا على الحلقة الاروماتية لقاعدة شيف.

الجدول (٤): مقارنة بين ثوابت التأين لقواعد شيف الفينولية والمشتقة من الداي ميدون والبنزوايل اسيتون في موقع اورثو في مذيب الماء وبدرجات الحرارة المختلفة

$K_r = \frac{K_{dimedone}}{K_{benzoylacetone}}$	درجة الحرارة مطلقة T
0.48	293
0.4	303
0.39	313
0.37	323
0.32	333

الجدول (٥): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية لقواعد شيف الفينولية والمشتقة من الداي ميدون والبنزوايل اسيتون في موقع ميتا في مذيب الماء وبدرجات الحرارة المختلفة

$K_r = \frac{K_{dimedone}}{K_{benzoylacetone}}$	درجة الحرارة مطلقة T
0.29	293
0.34	303
0.39	313
0.44	323
0.48	333

الجدول (٦): مقارنة بين ثوابت التأين النسبية لقواعد شيف الفينولية والمشتقة من الداي ميدون والبنزوايل اسيتون في موقع بارا في مذيب الماء وبدرجات الحرارة المختلفة

$K_r = \frac{K_{dimedone}}{K_{benzoylacetone}}$	درجة الحرارة مطلقة T
0.16	293
0.17	303
0.18	313
0.19	323
0.19	333

وبعد الاطلاع على الأرقام كافة الواردة بالجداول (٥،٤، ٦) لقيم (K_r) النسبية وفي درجات الحرارة كافة نلاحظ ان القيم المذكورة هي اقل من الواحد. جاء هذا الكلام منسجماً مع ما ذكر سابقا في هذه الدراسة على ان قيم ثوابت التأين لقواعد شيف الفينولية المشتقة من البنزوايل اسيتون المشتقة هي أعلى من ثوابت تاين لقواعد شيف الفينولية المشتقة من الداي ميدون. والسبب بذلك وكما نعتقد يعود إلى ان اعداد[١٠] الريزوناس للايون الفينوكسيد السالب للبنزوايل اسيتون أعلى من أعداد الريزوناس للايون الفينوكسيد السالب للداي ميدون.

بعض العوامل المؤثرة على حامضية بعض الأحماض المشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون:

تأثير درجة الحرارة:

تم حساب ثوابت تأين للأحماض الاوكزيمية كافة وقواعد شيف الفينولية والمشتقة من مركبي البنزوايل اسيتون والداي ميدون وفي خمس درجات حرارية مختلفة وبالمدى المحصور بين (٢٩٣-٣٣٣) مطلقة. التي تظهر عموما زيادة قيم ثوابت التاين بزيادة درجة الحرارة. يستثنى من هذا الكلام المركبان (٢ و٣) اللذان اظهرا نقصاناً في ثوابت التأين وبدرجتي الحرارة (٣٢٣، ٣٣٣) مطلقة. ان السبب في ذلك هو رفع درجة الحرارة يعمل

على أضعاف[١١] الأواصر الهيدروجينية في مثل هذه المركبات والتي تؤثر سلبا على حامضية هذه المركبات لذلك استبعدت القيم الأخيرة من الدراسة الثرموداينمكية وان زيادة قيم ثوابـت التأين لكافة المركبات الواردة في هذه الدراسة بزيادة درجة الحرارة شجع على القيام بالدراسة الثرمودانيمكية، والمتضمنة استخراج المتغيرات الفيزيائية الهامة مثـل ΔG، ΔH، ΔS وقـد تضمنت الدراسة استخراج المتغيرات الثرمودانيمكية كافة لتفاعل التأين في خمـس درجـات حرارية بالمدى من (٢٩٣-٣٣٣) مطلقة. وقد دونت النتائج في جداول (٧-١٦).

الجدول (٧): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض ١-فينل بيوتان-١-اون-٣-اوكزيم

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta\overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta\overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta\overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+7006.38	+6955.61	+28901.40	+30345.18	-74.72	-74.72
303	+6924.61		+29566.91		-74.72	
313	+6910.09		+30299.67		-74.72	
323	+6938.48		+31075.32		-74.72	
333	+6998.47		+31882.58		-74.72	

الجدول (٨): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض بنزوايل اسيتون ثنائي الاوكزيم

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta\overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta\overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta\overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+29790.06	+29818.59	+45859.63	+46436.61	-54.84	-54.84
303	+29900.45		+46518.47		-54.84	
313	+29765.26		+46931.73		-54.84	
323	-		-			
333						

الجدول (٩): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض ٥،٥-ثنائي مثيل سايكلوهكسان-٣-اون-١-اوكزيم

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta\overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta\overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta\overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+7936.78	+7935.14	+28537.32	+29238.77	-70.30	-70.30
303	+7942.70		+29246.33		-70.30	
313	+7925.95		+29932.67		-70.30	
323	-		-		-	
333	-		-		-	

الجدول (١٠): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض ٥،٥-ثنائي مثيل سايكلوهكسان-٣،١-ثنائي اوكزيم

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta\overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta\overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta\overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+8225.11	+8207.37	+45223.11	+47730.83	-126.27	-126.27
303	+8280.67		+46541.40		-126.27	
313	+8031.52		+47554.98		-126.27	
323	+8254.55		+49040.74		-126.27	
333	+8245.02		+50293.94		-126.27	

الجدول (١١): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض بنزوايل اسيتونايادين-٢-امينو فينول

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta \overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta \overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta \overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+13947.28		+31923.75		-61.35	
303	+13682.89		+32272.90		-61.35	
313	+13891.97	+13865.98	+33095.51	+33069.51	-61.35	-61.35
323	+13984.92		+33801.99		-61.35	
333	+13822.82		+34253.42		-61.35	

الجدول (١٢): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض بنزوايل اسيتونايادين-٣-امينو فينول

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta \overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta \overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta \overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+5361.42		+31282.91		-88.46	
303	+5353.40		+32159.59		-88.46	
313	+5389.03	+5367.68	+33079.92	+33058.58	-88.46	-88.46
323	+5389.31		+33964.89		-88.46	
333	+5345.26		+34805.53		-88.46	

الجدول (١٣): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض بنزوايل اسيتونايادين-٤-امينو فينول

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta \overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta \overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta \overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+4660.77		+29561.59		-84.98	
303	+4729.96		+30480.63		-84.98	
313	+4717.36	+4696.63	+31317.89	+31297.16	-84.98	-84.98
323	+4709.42		+32159.80		-84.98	
333	+4665.66		+32965.90		-84.98	

الجدول (١٤): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض ١-(٢-هيدروكسي فنيل ايمينو)-٥،٥-ثنائي مثيل سايكلوهيكسا-٣-اون

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta \overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta \overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta \overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+6625.48		+33716.26		-92.45	
303	+6562.33		+34577.71		-92.45	
313	+6618.17	+6605.13	+35558.15	+35545.10	-92.45	-92.45
323	+6613.12		+36477.69		-92.45	
333	+6606.53		+37395.71		-92.45	

الجدول (١٥): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض ١-(٣-هيدروكسي فنيل ايمينو)-٥،٥-ثنائي مثيل سايكلوهيكسا-٣-اون

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta \overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta \overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta \overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+14826.50		+34279.68		-66.39	
303	+14758.77		+34875.88		-66.39	
313	+14741.87	+14763.98	+35522.91	+35545.02	-66.39	-66.39
323	+14737.94		+36182.91		-66.39	
333	+14754.82		+36863.73		-66.39	

الجدول (١٦): المتغيرات الثرموداينمكية لتأين حامض ١-(٤-هيدروكسي فنيل ايمينو)-٥،٥-ثنائي مثيل سايكلوهيكسا-٣-اون

درجة الحرارة المطلقة	ΔH J.mol^{-1}	$\Delta \overline{H}$ J.mol^{-1}	ΔG J.mol^{-1}	$\Delta \overline{G}$ J.mol^{-1}	ΔS J.mol^{-1}K^{-1}	$\Delta \overline{S}$ J.mol^{-1}K^{-1}
293	+8561.98	+8556.72	+34030.38	+35763.58	-86.92	-86.92
303	+8544.90		+34882.53		-86.92	
313	+8541.75		+35748.61		-86.92	
323	+8561.31		+36637.40		-86.92	
333	+8573.65		+37518.97		-86.92	

من الجداول السابقة يمكن ان نبين ما يلي:

١. احتسبت قيم ΔG كافة من المعادلة الآتية:

$$\Delta G = - RT \ln K_a \text{ ……..(2)}$$

وتظهر الجداول (7-16) ان قيم ΔG كانت جميعها موجبة، وتعتمد على الهيئة التركيبية للمركب ودرجة الحرارة وفي مديات محصورة بين (٤٧٧٣٠,٨٣-٢٩٢٣٨,٧٧) جول.مول$^{-١}$. اذ ان الاشارة الموجبة لقيم (ΔG) كافة هي المؤشر على ان تفاعلات التأين للأحماض الاوكزيمية والفينولية كافة المشتقة من مركبي البنزوايل اسيتون والداي ميدون تحصل بعملية غير تلقائية وهذه النتيجة في الحقيقة متوقعة بسبب ان المجاميع الحامضية الواردة الذكر تواً والتي احتوتها الأحماض في هذه الدراسة هي مشتقة من مركبات عضوية حاوية على أواصر تساهمية ضعيفة التأين تحتاج إلى امتصاص طاقة لإجراء عملية التأين.

٢. اما إنثالبي التأين ΔH وفي درجات الحرارة الخمسة الواردة الذكر فقد احتسبت من معادلة فانت هوف التكاملية:

$$\ln K_a = \text{constant} - \frac{\Delta H}{RT} \text{ ..... (٣)}$$

K_a : ثابت تأين الاوكزيمات وقواعد شيف الفينولية.

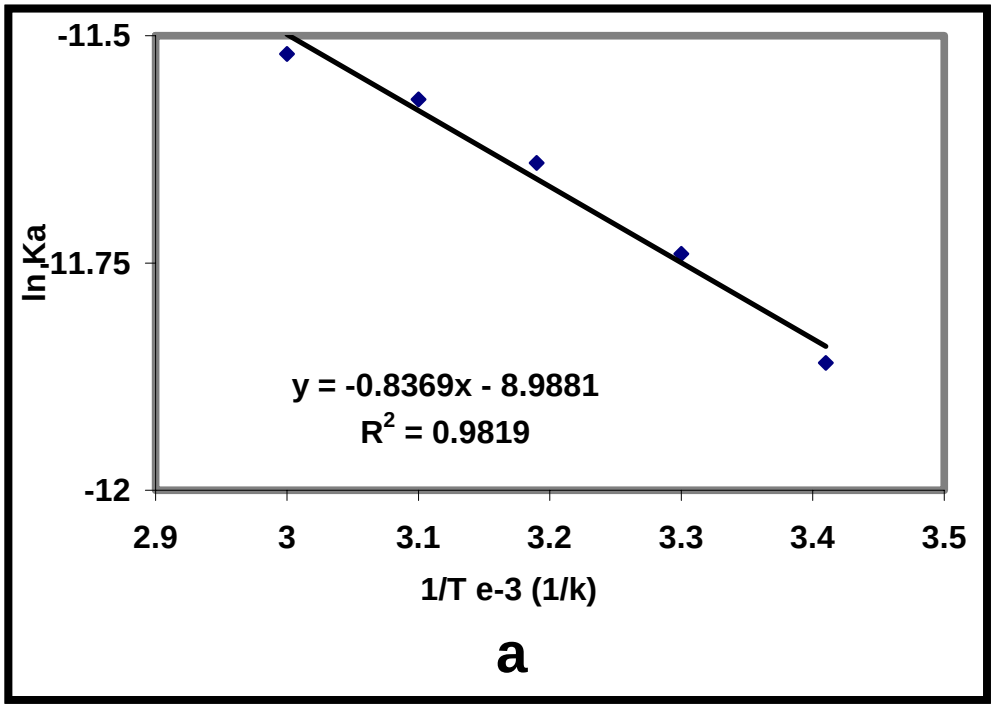
ΔH : انثالبي التأين.

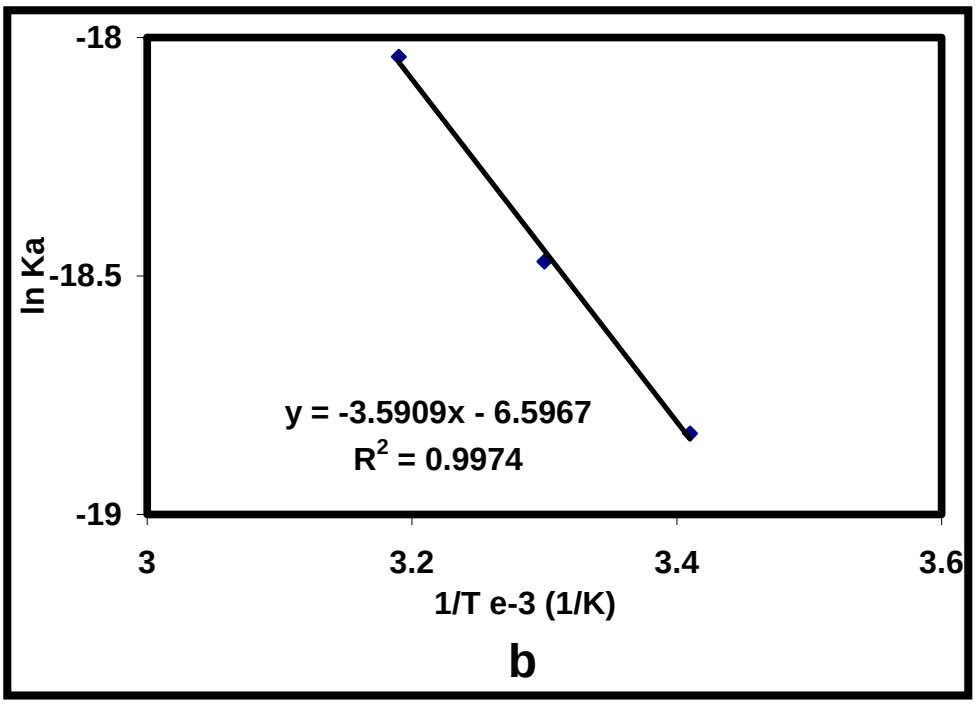
ان رسم علاقات ما بين $\ln K_a$ ضد مقلوب درجة الحرارة المطلقة وباستعمال برنامج (Excel) بالحاسوب اعطت خطوطا مستقيمة للمركبات الواردة الذكر كافة وبقيم معامل ارتباط (Correlation Coefficient) تراوحت ما بين (٠,٩٩٩-٠,٩٨٤). الشكل (١) هو نموذج في الدراسة وللحماض (١) تبين العلاقة العكسية بين $\ln K_a$ ضد مقلوب درجة الحرارة المطلقة مع المعادلة الخطية الملائمة لكل رسم. الجداول (٧-١٦) تبين ان قيم انثالبي التأين كافة موجبة وتعتمد على الهيئة التركيبية للمركب كما ان تفاعل التأين هو ماص للحرارة.

الشكل (١): العلاقة البيانية بين ln Ka ضد مقلوب درجة الحرارة المطلقة بمركب:-

a) ١-فنيل بيوتان-١-أون-٣-أوكزيم

b) بنزوايل اسيتون ثنائي أوكزيم





٣. لقد احتسبت ΔS لتفاعلات التأين من علاقة جبس ذات الصيغة:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

ان التغير في ΔS لتفاعل التأين ومن الناحية النظرية يكون فيه تحول الانتظـام إلـى حالة اللانتظام (تأين). ومن الطبيعي وجوب ان يصاحب ذلك زيادة فـي الانتروبـي للمـواد الناتجة (S_2) بالمقارنة مع المواد المتفاعلة (S_1) وبذلك فـان $S_1 < S_2$ أو ($\Delta S = S_2 - S_1$)، يجب ان تكون موجبة في الحقيقة ان ما ذكر سابقا هو مجرد كلام نظري اذا تجاهلنا تداخلات المذيب مع المواد المتفاعلة والنواتج. وبالرجوع إلى الجداول (7-16) نلاحظ ان إشـارة ΔS للمركبات كافة كانت سالبة. ان مثل هذه الإشارات تعني ان انتروبي النواتج هو اقل من المواد المتفاعلة ويحصل ذلك بسبب تداخلات المذيب بقوة مع المواد الناتجة والتـي تـسبب زيـادة انتظام جزيئات المواد الناتجة. ان حالة تداخلات الايونات الموجبة والـسالبة والناتجـة مـن عمليات تأين الحامض مع مذيبي الماء أو الكحول والحاويين على مركزين موجب وسالب في كل منهما متوقعة بسبب التجاذبات الالكتروستاتيكية بين مثل هذه الايونات مع المراكز الموجبة والسالبة في مثل هذه المذيبات. يضاف إلى ذلك ان عملية تكوين وكسر الأواصر الهيدروجينية لها تأثير متوقع على قيم ΔS وهذا يتبين من قيم ΔS في المركب الواحد ودرجـات الحـرارة كافة متطابقة وهذا يؤكد دقة الحسابات وعدم اعتماد ΔS على درجة الحـرارة وفـي المـدى الضيق المحصور بين (٢٩٣-٣٣٣) مطلقة.

وأخيراً يمكن القول بان قيم وإشارات ($\Delta S, \Delta H, \Delta G$) كانت مطابقة ومقاربة للعديـد من الدراسات[٧،١٢] البحثية الحديثة في هذا المجال.

الاستنتاجات

١. العلاقة بين ثابت التأين النسبي (K_r) لأحادي وثنائي الاوكزيم المشتق من الداي ميدون والبنزوايل اسيتون مع درجة الحرارة المحصورة ما بين (٢٩٣-٣٣٣) المطلقة تكـون على شكل منحني. أي تغير (K_r) بتغيرات درجات الحرارة والذي حتما يؤثر على قوة الاواصر الهيدروجينية في المركبات المذكورة وهذا ينسجم مع الادبيات[١١].

٢. عند مقارنة ثوابت التأين النسبية لانظمة متشابهة مثل قواعد شيف الفينولية الحاوية على (OH) في مواقع اورثو وميتا وبارا وعند ثبوت درجة الحرارة ونوع الايسومر اتضح ان قيم ثوابت التأين النسبية:

$$K_r = \frac{K_{a\ dimedone}}{K_{a\ benzoyl\ acetone.}}$$

وبكافة درجات الحرارة هي اقل من الواحد. وذلك بسبب اسـتقرارية[١٣] ايـون الفينوكـسيد السالب الناتج من قواعد شيف للبنزوايل اسيتون والذي يؤدي إلى زيادة في إعداد الرزوناس.

٣. أثبتت التجارب العملية ان رفع درجة الحرارة يصاحبه زيادة في قيمة ثابـت التـوازن لتفاعل التأين في درجات الحرارة المحصورة ما بين (٢٩٣-٣٣٣) مطلقة. يستثنى من ذلك المركبين (٢ و ٣) اللذين اعطيا نتائج معاكسة وفي درجات الحرارة المرتفعة نسبيا (٣٢٣ و ٣٣٣) مطلقة. ذلك يؤدي الى اضعاف وكسر الاواصر الهيدروجينية في مثـل هذه الدرجات وهو مطابق للادبيات[١١].

٤. اما ثرمودانيميكية التأين لكافة الاحماض الاوكزيمية او الفينولية والمشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون فقد ثبت اعتماد قيمها على الهيئة التركيبية للمركب مـع درجـة الحرارة. ان عملية التأين لأي حامض هي ماصـة للحـرارة وبعمليـة غيـر تلقائيـة والمعززة بقيم ΔH و ΔG الموجبتين. اما قيم ΔS كافة فكانت سالبة بسبب تـداخلات المذيبات المناسبة والمستعملة في الدراسة مثل الماء والكحول. وأخيراً جاءت هذه الفقرة منسجمة مع دراسات سابقة في هذا المجال[١٢].

References

1. A. S. P. Azzouz and A. N. Obed Agha, Nat. J. Chem., 2008, **30**, 251.

2. A. S. P. Azzouz, Z. Phys. Chem., 2002, **216**, 1053.

3. A. S. P. Azzouz and M. M. H. AL-Niemi, J. Edu. Sci., 2005, **71(2)**, 17.

4. A. S. P. Azzouz and S. S. Othman, J. Edu. Sci., 2000, **45**, 3.

5. A. S. P. Azzouz, M. S. Saeed and Kh. I. Al-Niemi, J. Edu. Sci., 2006, **18(4)**, 1.

6. A. S. P. Azzouz, M. S. Saeed and Kh. I. Al-Niemi, J. Edu. Sci., 2006, **18(2)**, 1.

7. A. S. P. Azzouz and N. A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 2002, **1(14)**, 20.

8. A. S. P. Azzouz, Mutah J. Res. and Stud., J. Edu. Sci., 1993, **8**, 193.

9. A. S. P. Azzouz and F. H. AL-Tai, J. Edu. Sci., 2008, **21** (1), 22.

10. A. S. P. Azzouz A. S. P and F. H. AL-Tai, J. Edu. Sci., 2008,**21**(1),1.

11. G. C. Pimental and Mecellellaw, The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, 1960, pp.169-195.

12. A. S. P. Azzouz and Kh. I. Al-Niemi, J. Edu. Sci., 2004, **16(1)**, 59.

13. P. Sykes, A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry, 5th ed., Longman, London.1963, p. 41.