

حساب المتغيرات الحركية لتنشيط تكوّن أصباغ الآزو الإيمينية المُشتقة من تفاعل معوضات أورثو-٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزليدين أنيلين مع ملح الصوديوم لحامض ألسلفانيليك المؤزوت

محمد محمود حسين النعيمي

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

٢٠١١ / ٠٢ / ١٧

الاستلام

٢٠١٠ / ١١ / ٢٢

Abstract

The kinetics of formation of azo dyes formed by reactions of Schiff's bases, with various ortho substituents on the primary amine parts of imines with diazotized sulphanilic acid sodium salt at pH7.

The optimum ratio of concentrations of dyes' reactants were (1: 10: 2.5) for (Schiff's base: reagent: base) respectively. Experimentally, it was proved that, dyes formation followed a pseudo first order kinetic with respect to imines.

The kinetics of dyes formation were studied at optimal conditions for the dyes and at a range of temperatures (10-50 °C). This investigation included contains the evaluations of rate constants (k), half lives ($t_{1/2}$) and thermodynamic parameters of activation, namely, (E_a , ΔH^* , ΔS^* and ΔG^*). The values of these parameters were discussed and interpreted.

الخلاصة

درست حركية تكوين أصباغ الآزو الناتجة من تفاعل قواعد شيف ألكاوية على معوضات مختلفة في الموقع أورثو على حلقة الأمين الأولي للإيمين مع ملح الصوديوم لحامض ألسلفانيليك المؤزوت عند الدالة الحامضية pH7.

كانت النسب المثلثية لتراكيز مكونات الأصباغ هي (1: 10: 2.5) ل (قاعدة شيف: الكاشف: القاعدة) على التوالي. تمت متابعة حركية تكوين الأصباغ عملياً. وأثبتت الدراسة بأنها من الرتبة الأولى الكاذبة نسبةً إلى الإيمينات.

درست حركية تكوين ك ل صبغة عند الظروف المثلى لها وعند مدى من الدرجات الحرارية المحصورة بين (10-50) م. ومنها تم حساب ثابت السرعة (k) وعمر النصف ($t_{1/2}$) وألوال الأثيرموداينميكية للتنشيط (E_a ، ΔH^* ، ΔS^* ، ΔG^*)، وتمت مناقشتها مع اعطاء التفسير المناسب لكل منها.

المقدمة

تعد أملاح الدايازونيوم⁽¹⁻²⁾ المحضرة من تفاعل الأمينات الأولية المشتقة من معوضات الأزيين مع حامض النتروز بمعاملة نترت الصوديوم مع محلول الأمين في حامض الهيدروكلوريك عند (0-5) م من المركبات المهمة في تصنيع العديد من المركبات العضوية، ومنها أصباغ الأزو الإيمينية.

قام الباحث Bourne⁽³⁾ وجماعته بدراسة حركية تفاعلات الإقتران الأزوتي بين 1 - نفثول وحامض السلفانيليك المؤزوت في محلول قلوي عند درجة حرارة الغرفة، والتي أستخدمت فيما بعد على نطاق واسع لوصف الخلط الدقيق (micromixing) بين مفاعلات مختلفة. تمت دراسة المزيج الناتج عملياً بالتحليل الطيفي الفوتومتري، وتأثيره على التحليل وحركية تفاعل الإقتران مع ملاحظة حدوث تفاعل جانبي ثانوي وهو (عدم تكوّن صبغة bisazo عند استخدام زيادة أو وفرة من أيونات الدايازونيوم).

في عام 1990م قام الباحثان Cortas⁽⁴⁾ و Wakid بتقدير النترت اللاعضوي في مصل الدم والبول بطريقة حركية إختزال الكادميوم. إذ قُدر النترت الناتج من أزوتة السلفانيلاميد والإقتران مع النفثايل أثيلين ثنائي الأمين في محلول منظم عند (pH 9.7). تُبع هذا الإختزال بدراسة حركية تفاعلات الرتبة الأولى الكاذبة لزمن تراوح بين (75-90) دقيقة. وأخيراً إستنتج أن أفضل نسبة للأختزال كانت (85%) بعد مرور ساعتين.

كما قام الباحثان Ritter⁽⁵⁾ و Berman بتقدير التايروسين Tyrosine كميّاً بطريقة التحلل الضوئي الخلوي Cytophotometric Analysis بعد تحسين طريقة الإقتران الأزوتي لمجموعة الهايدروكسيل الأروماتية للتايروسين ودراسة خواصها الكيميائية لكونها هي التي تكوّن الصبغة الموجودة في منطقة حساسة جداً بالقرب من شبكية العين البشرية. أكدت النتائج ان التفاعل اعلاه يخضع لقانون بير - لامبرت عند التراكيز الطبيعي للتايروسين والموجودة فعلاً في خلايا شبكية العين.

أمّا ألباحث Olakunle⁽⁶⁾ وجماعته فقد قاموا بدراسة حركية التفكك الحراري لأيون (4-كاربوكسيل - ٦،٢- ثنائي ناييتو بنزين دايازونيوم) (CDNBD) وذلك بتقدير الكميات القليلة من هذا الأيون بعد كل فترة زمنية بوساطة كاشف قياسي كنموذج لإزدواج مجموعتي أزو. (diazo) هذا بالإضافة الى تقدير ثابت سرعة عملية التفكك الحراري بيانياً.

قامت مجموعة أخرى من الباحثين⁽⁷⁾ بدراسة حركية لتفاعلات الدستزة (diazotization)

رقم المركب	رمز المركب	إسم المركب	لون المركب	الصيغة التركيبية للمركب
------------	------------	------------	------------	-------------------------

للبنزوتريازول بأعتبره مركباً عضوياً مهماً في التطبيقات الصناعية الرئيسية . إذ أكدت النتائج بأن المعادلة الحركية للتفاعل أعلاه هو من الرتبة الأولى بالنسبة الى كل من أورثو فينيلين ثنائي الأمين وحامض النتروز، وأن ثابت السرعة هو دالة لدرجة الحرارة.

في عام (1990) قام (Velich)⁽⁸⁾ وجماعته بدراسة حرارية وحركية لتفاعلات أملاح البنزين دايازونيوم (benzene diazonium) المعوض مع [1-(4-sulpho phenyl)-3-methyl pyrazolin-5-one] مستعملاً لذلك طريقة الحقن الحراري المباشر (DIE) وكانت نتائج الدراسة الحركية مشجعة.

أما دراستنا الحركية الحالية هذه فهي استمرار لدراستنا⁽⁹⁾ ألثيرموداينميكية السابقة، والتي كانت تُعنى بتعيين ثوابت إستقرار معقدات الأزوتة ل تفاعل من نوع (ألباغت - المُستقبل). إذ تشمل الدراسة الحالية على حركية تفاعل بعض معوضات الأورثو أنيلين للمركب (٤،٢ - ثنائي هايدروكسي بنزليدين أنيلين) ألواهة للإلكترونات مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت المُستقبل للإلكترونات، مع حساب الدوال الثيرموداينميكية للتشيط لأصباغ الأزو المتكونة من الأيمين ألباغت والكاشف المُستقبل عند pH7 بالإضافة الى حساب رتبة التفاعل المذكور وثابت معدل سرعته (k) مع بيان تأثير درجة الحرارة على متغيّرات التشيط (E_a ، ΔH^* ، ΔS^* ، ΔG^*).

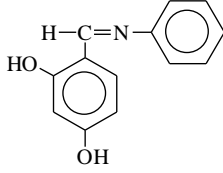
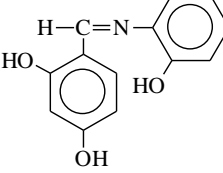
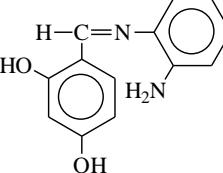
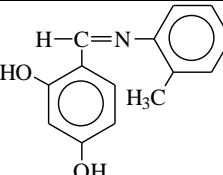
الجزء العملي

إن المواد الكيميائية المستعملة خلال البحث مجهزة من شركات Fluka السويسرية و BDH البريطانية و PRS الإسبانية وهي : هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيل أمين الهايدروكلورايد و أورثو أمينو فينول و أورثو فنيلين ثنائي الأمين و أنيلين و أورثو توليدين. حُضرت المركبات كافة بطريقة قياسية مشابهة لدراسة⁽¹⁰⁾ سابقة.

أ - تحضير المحاليل:

١ - قواعد شيف:

حُضرت قواعد شيف ١ لأربعة قيد الدراسة وفق الطريقة المعروفة في الأدبيات^(2,10) وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة من ٤،٢ - ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد مع الأمين المناسب بوجود أقل كمية ممكنة من الإيثانول ولغرض تكوين محلول آيزوتروبي. أجدول (1) يوضح أسماء ورموز وألوان والصيغ التركيبية لقواعد شيف المحضرة . من هذه المركبات حُضرت محاليل بتراكيز ($10^{-3}M$) في خليط كحولي مائي، نسبة الإيثانول فيه 10%. الجدول (1): أرقام وأسماء ورموز وألوان والصيغ التركيبية لمركبات قواعد شيف المحضرة.

1.	DHBA	2,4-dihydroxy benzylidene aniline	بني داكن	
2.	DHB-o-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-o- hydroxy aniline	بني	
3.	DHB-o-AA	2,4-dihydroxy benzylidene-o- amino aniline	رمادي	
4.	DHB-o-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-o- methyl aniline	بني	

٢ محلول الكاشف المؤزوت:

حُضِر الكاشف المؤزوت بتركيز ($2 \times 10^{-3} M$) من ملح الدايازونيوم المشتق من حامض السلفانيليك بطريقة قياسية⁽¹⁾، وأُستخدِمَ أنياً في كل مرة.

٣ محلول القاعدة:

حُضِرَت المحاليل ($0.1 M$) من كاربونات الصوديوم كقاعدة بطرائق قياسية^(10,11)، وأُستعملت هذه المحاليل لضبط⁽⁹⁾ الدالة الحامضية للأصباغ عند القيمة المطلوبة وهي pH7. إذ تمّ عملياً إضافة حجوم مختلفة من محلول كاربونات الصوديوم للكاشف والإيمين لحين الحصول على الدالة الحامضية المطلوبة لأنّ المتوقَّع هو أنّ قسماً من ملح الكاربونات Na_2CO_3 يتحوّل إلى حامض الكاربونيك وذلك بسبب وجود حامض HCl مع محلول الكاشف. بذلك يتولّد مزيج من حامض الكاربونيك الضعيف مع ملحه والذي يعمل كمحلول منظم لضبط الدالة الحامضية.

ب - تحضير الأصباغ:

حُضِرَت الأصباغ كافة عند الظروف المثلى، وذلك بخلط كميات مناسبة من الكاشف والقاعدة مع (0.2 ml) من ($10^{-3} M$) من قاعدة شيف، وكما مبين في الجدول (2)، الذي يوضّح الظروف المثلى النهائية لأصباغ الأزو الناتجة من مفاعلة الإيمينات كافة قيد الدراسة مع ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت وبدرجة حرارة (20) م° وعند دالة حامضية pH7. ومن الجدير ذكره هنا أنّه بسبب عدم إستقرارية⁽¹⁾ ملح الدايازونيوم في درجات الحرارة

العالية (< 5 م)، فإنه يتم خلط المكونات الثلاثة للقاعدة والكاشف والأص بغة ثم يوضع بعد ذلك المزيج في حمام مائي مثبت مسبقاً عند الدرجة الحرارية المختارة.

الجدول (2): الظروف المثلى النهائية لأصباغ الآزو المتكونة كافةً بدرجة حرارة (20) م وعند دالة حامضية pH7.

ج- الدراسة الحركية:

تُبْتُ خليط المحاليل المذكورة أعلاه في كل مرة عند درجة حرارة المختارة وضمن المدى

رمز المركب	أفضل تسلسل إضافة	أفضل طول موجي (nm.)
DHBA	0.5 ml of 0.1M (Na ₂ CO ₃)+ 2.0 ml of 10 ⁻³ M (Reagent)+ 0.2ml of 10 ⁻³ M (DHBA).	430
DHB-o-HA	0.5 ml of 0.1M (Na ₂ CO ₃)+ 0.2 ml of 10 ⁻³ M (DHB-o-HA)+ 2.0 ml of 10 ⁻³ M (Reagent).	422
DHB-o-AA	0.2 ml of 10 ⁻³ M (DHB-o-AA)+ 2.0 ml of 10 ⁻³ M (Reagent)+ 0.5 ml of 0.1M (Na ₂ CO ₃).	430
DHB-o-MA	2.0 ml of 10 ⁻³ M (Reagent)+ 0.5 ml of 0.1M (Na ₂ CO ₃)+ 0.2 ml of 10 ⁻³ M (DHB-o-MA)	422

المحصور بين (10-50) م. إذ حضرت محاليل الأصباغ وفق أفضل تسلسل إضافة و كما موضح في الجدول (2).

تمت متابعة إمتصاصية كل صبغة متكونة حركياً عند أفضل طول موجي لها ولغاية إنتهاء التفاعل أو وصول قيمتها إلى الحد الأقصى (λ_{max}). طُبِّقت المعادلة الحركية لتفاعل الرتبة الأولى، وتم حساب كل من ثابت السرعة (k)، وعمر النصف ($t_{1/2}$) إضافة إلى متغيرات التنشيط الأخرى.

الأجهزة المستخدمة

- 1) جهاز المطياف الفوتومتري احادي المسار صنع شركة Cecil موديل CE 1011/1000. كما استخدمت خلايا كوارتز ذات أبعاد 3x1x1 سم³. قيست جميع المحاليل ضد المحلول الصوري بعد تثبيت درجات الحرارة في مسعر حراري.
- 2) أستعمل حمام مائي موديل (L 200) نوع (Memmert) صنع شركة (Searle) للسيطرة على درجات حرارة المحاليل (10، 20، 30، 40، 50) م.

٣) جهاز قياس ألدالة الحامضية pH-meter موديل (PW-9421) صنع شركة (Philips).
أستخدم (بالإستعانة بكاربونات الصوديوم) لضبط ألدالة الحامضية للأصباغ كافة عند
.pH7

النتائج و المناقشة

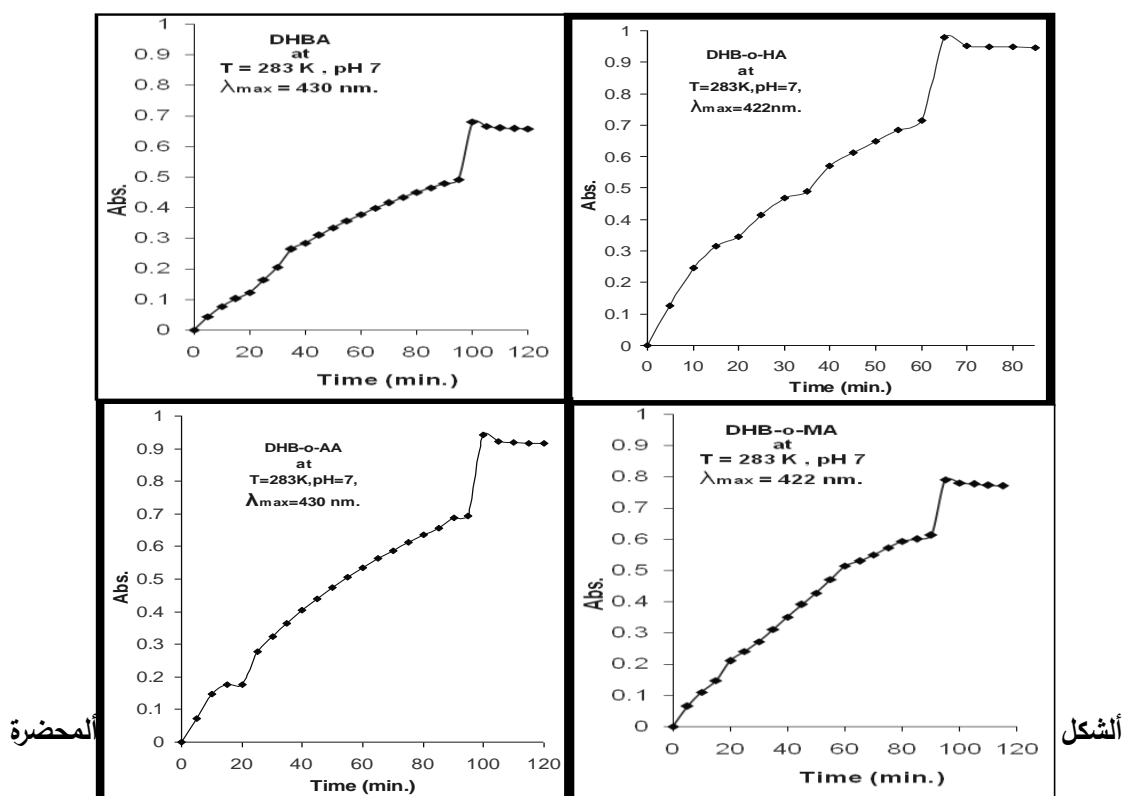
إعتمد الباحث على أفضل الظروف المثلى لتكوين اصباغ الآزو والمشملة على حجم الكاشف، تركيز القاعدة ، تسلسل الإضافة ، وعند أفضل طول موجي (λ_{max}) للصبغة وكما مذكور بدراستنا السابقة⁽¹²⁾. إذ أكدنا فيها أن طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لصبغة الآزو المتكونة من تفاعل كل من قاعدة شيف المبيّنة في الجدول (1) مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت قد أظهر حزم طيفية عند قيمة λ_{max} ، وكما بيّنا ذلك في الجدول (2). هذه النتائج تؤكد عدم وجود تداخلات طيفية بين أصباغ الآزو و المواد المتفاعلة. وعليه فقد إستندت هذه الدراسة الطيفية الحركية على نموذج معادلة المرتبة الأولى الحركية في متابعة تكوين أصباغ الآزو ، وذلك من خلال متابعة امتصاصية الأصباغ إلى زمن تجاوز (100) دقيقة. وكما موضح بالجدول (3)، والشكل (1).

الجدول (3): متابعة امتصاصية الصبغة المشتقة من DHB-o-AA مقابل زمن (120) دقيقة عند درجة

حرارة (10) م° و $\lambda_{max} = 430 \text{ nm}$.

$\ln \{A_{\infty}/(A_{\infty}-A_t)\}$	$A_{\infty}/(A_{\infty}-A_t)$	$A_{\infty}-A_t$	Abs.	Time (min.)
0	1	0.942	0	0
0.078	1.082	0.871	0.071	5
0.17	1.185	0.795	0.147	10
0.207	1.23	0.766	0.176	15
0.208	1.231	0.756	0.177	20
0.35	1.419	0.664	0.278	25
0.42	1.522	0.619	0.323	30
0.49	1.633	0.577	0.365	35
0.56	1.751	0.538	0.404	40
0.629	1.877	0.502	0.44	45
0.7	2.013	0.468	0.474	50
0.77	2.161	0.436	0.506	55
0.839	2.315	0.407	0.535	60
0.911	2.486	0.379	0.563	65
0.979	2.661	0.354	0.588	70
1.049	2.855	0.33	0.612	75
1.121	3.068	0.307	0.635	80
1.189	3.282	0.287	0.655	85

1.315	3.723	0.253	0.689	90
1.331	3.783	0.249	0.693	95
	∞	0	0.942	100
			0.922	105
			0.919	110
			0.917	115
			0.916	120



المحضرة

الشكل

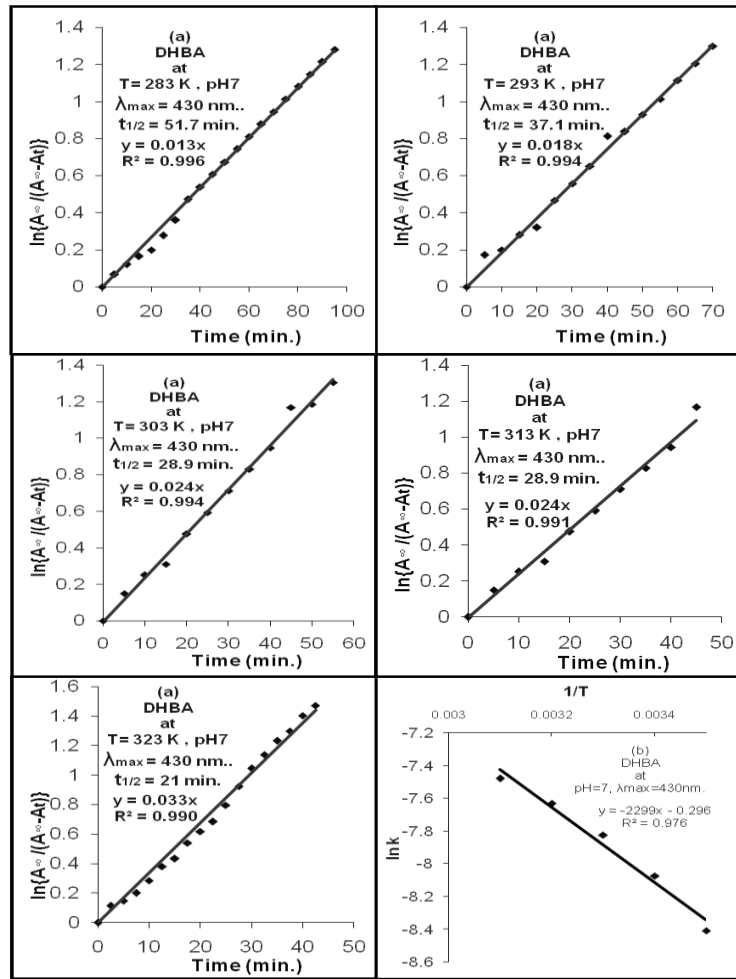
يوضح الشكل (1) وجود علاقة طردية بين إمتصاصيات الأصباغ الناتجة من التفاعل مع الزمن. كما يُلاحظ حصول زيادة مفاجئة بالإمتصاصيات المذكورة بعد مرور (80) دقيقة على تكوين الأصباغ المشتقة من DHBA، DHB-o-AA، DHB-o-MA و بعد مرور (50) دقيقة على تكوين الصبغة المشتقة من DHB-o-HA، ومن ثم وصول الإمتصاص إلى حالة الإستقرار لوبما قد يعود لإكتمال تكوّن الصبغة وإنهاء التفاعل. والأخير لا يؤثر على قيم (λ_{max}) للأصباغ المتكوّنة بعد هذه الأزمان، وذلك لإنهاء التفاعل، وهذا ما يؤكّده قيم أنصاف أعمار تفاعلاتها ألمبيّنة في الأشكال (2-5)(a). بنفس الطريقة تمّت متابعة إمتصاصية تكوين الأصباغ قيد الأبحاث كافة وعند درجات حرارية أخرى مختلفة (20، 30، 40، 50) م°. إستعملنا في هذه الدراسة الطريقة التكاملية في متابعة حركية تفاعلات الأصباغ. وعند تطبيق معادلة الرتبة الأولى الكاذبة الآتية على أنتائج الحركية ألمستحصلة كافة:

$$\ln \{ A_{\infty} / (A_{\infty} - A_t) \} = k_1 \cdot t \text{ -----(1)}$$

وذلك برسم $\ln \{ A_{\infty} / (A_{\infty} - A_t) \}$ بيانياً مقابل الزمن (بالدقيقة) حصلنا على خطوط مستقيمة جيّة عند أدرجات أحرارية كافّة وبقيم (R^2) محصورة بين (0.998 – 0.843) ذات إنحدارات مُسرّوية إلى ثوابت سرع (k) تفاعلاتها، تدل الأخيرة على أن تفاعل تكوين الأصباغ هو من الرتبة الأولى الكاذبة نسبةً إلى الأيمينات . ومنها تم حساب ثوابت سرع الأصباغ المتكوّنة كافة ، وعند أدرجات أحرارية ألدروسة ، وألتي مكنتنا من حساب قيم أنصاف أعمارها ($t_{1/2}$) ألتي حُسبت من المعادلة ألتانية ألتية، وكانت محصورة بين (51.7-14.8) دقيقة.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 \text{ -----(2)}$$

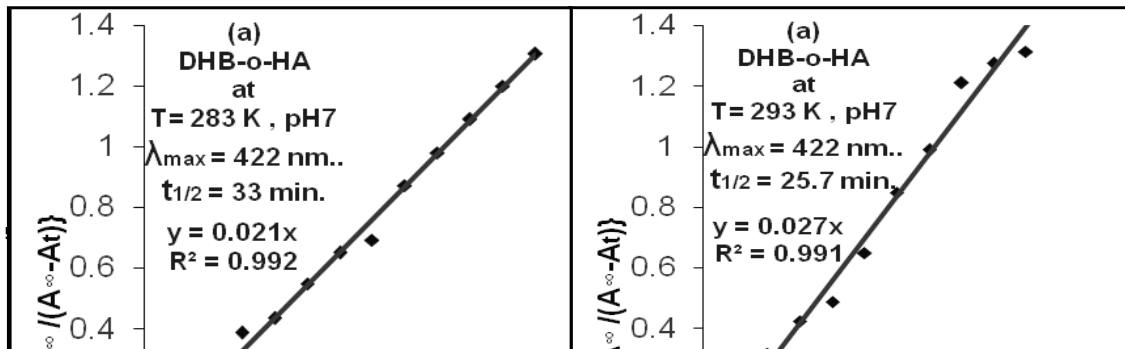
جاءت هذه النتائج مطابقة لدراسات ^(4,5) سابقة حول حركية تفاعل تكوين الأصباغ . وكما مُبيّن في الأشكال (2 - 5) (a).



الشكل (2):

أ - ألعلاقة بين $\ln \{ A_{\infty} / (A_{\infty} - A_t) \}$ مقابل الزمن (دقيقة) للصبغة أالمشتقة من DHBA عند pH7 بدرجات حرارية مختلفة.

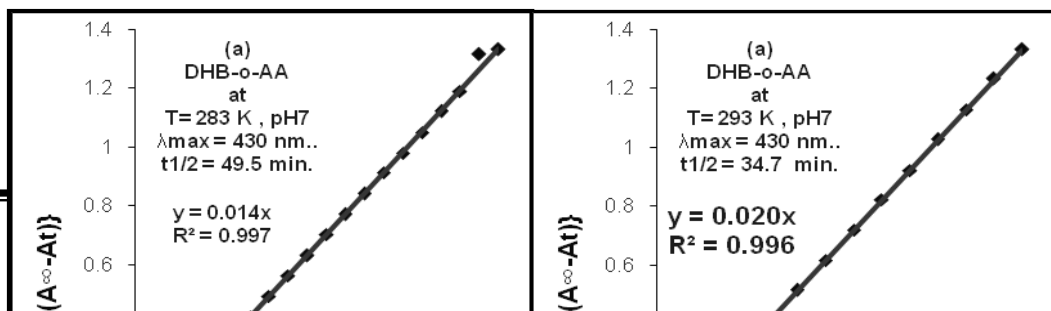
ب - ألعلاقة $\ln k$ ضد T^{-1} لصبغة الآزو أالمشتقة من DHBA عند pH7.



الشكل (3):

أ - علاقة بين $\ln \{A_{\infty} / (A_{\infty} - A_t)\}$ مقابل الزمن (دقيقة) للصبغة المشتقة من DHB-o-HA عند pH7 بدرجات حرارية مختلفة.

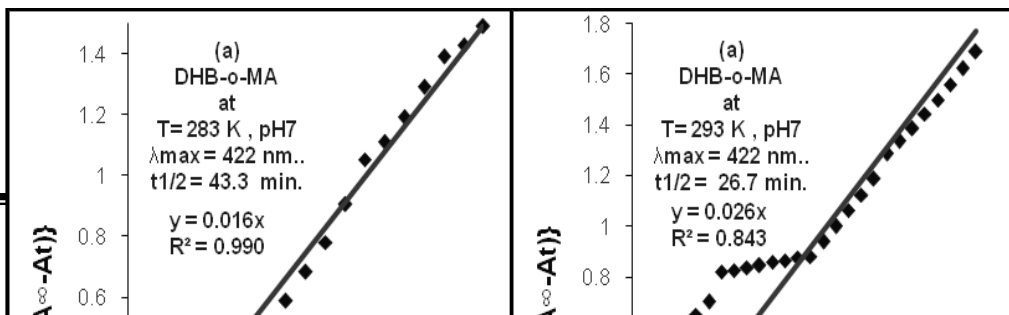
ب - علاقة $\ln k$ ضد T^{-1} لصبغة الأزو المشتقة من DHB-o-HA عند pH7.



أشكال (4)

أ - العلاقة بين $\ln \{A_{\infty} / (A_{\infty} - A_t)\}$ مقابل الزمن (دقيقة) للصبغة المشتقة من DHB-o-AA عند pH7 بدرجات حرارية مختلفة.

ب - علاقة $\ln k$ ضد T^{-1} لصبغة الأزو المشتقة من DHB-o-AA عند pH7.



أشكال (5)

أ - علاقة بين $\ln \{A_{\infty} / (A_{\infty} - A_t)\}$ مقابل الزمن (دقيقة) للصبغة المشتقة من DHB-o-MA عند pH7 بدرجات حرارية مختلفة.

ب - علاقة $\ln k$ ضد T^{-1} لصبغة الأزو المشتقة من DHB-o-MA عند pH7. يتبين من الأشكال (2 - 5) (b) أنه عند تطبيق معادلة أرهينيوس الحركية بصيغتها التكاملية الآتية:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \text{ -----(3)}$$

وذلك برسم $\ln k$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة (T^{-1}) تم الحصول على خطوط مستقيمة جيئة وبقيم (R^2) محصورة بين (0.980-0.907). يدل الأخير على أنّ هُ زيادة درجة الحرارة يزداد ثابت سرعة التفاعل لكافة الأصباغ المدروسة ، والذي يؤدي حتماً إلى نقصان أنصاف أعمارها. إذ حُسبت قيم عوامل التردد (A) من أخذ الدوال الأسية للمقاطع المستحصلة من الأشكال المذكورة أعلاه ، وكانت محصورة بين (2.1656-0.4426)، وحُسبت طاقات تنشيطها (E_a) من حاصل ضرب القيم السالبة لإنحدراتها (-slopes) في قيمة ثابت الغاز (R)، فكانت محصورة بين (21.525-16.8275) كيلوجول.مول⁻¹. هذا بالإضافة الى أنّنا تمكّنا من الأشكال المذكورة تواءماً حساب المتغيرات الحركية لتنشيط تكوين الأصباغ كافة قيد البحث وعند الدرجات الحرارية المدروسة كافة و عند دالة حامضية pH7 من المعادلات الحركية الآتية:

$$\Delta H^* = E_a - RT \text{ -----(4)}$$

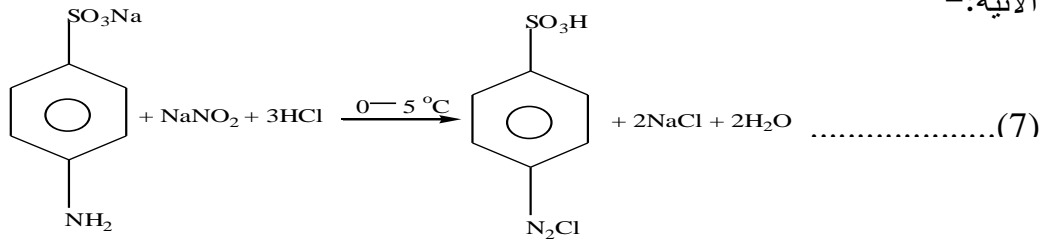
$$\Delta S^* = R \{ \ln A - \ln (\bar{K} T / h) - 1 \} \text{ -----(5)}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \text{ -----(6)}$$

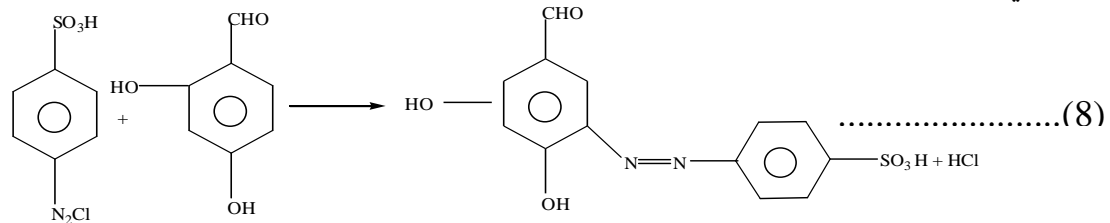
إذ تُستعمل (K) ثابت بولتزمان وقيمته ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)، h تُمثّل ثابت بلانك وقيمته ($6.6262 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)، لذلك حصلنا على الجدول (4) الذي يُبيّن أعلى إمتصاصيات لتلك وبين الأصباغ المدروسة (A_∞)، وأزمان إنتهاء تكوينها (t_∞)، وثوابت سرع تكوينها (k)، وأنصاف أعمارها ($t_{1/2}$).

إنّ تفاعل تكوين الصبغة يحدث وفق المراحل (13,14) الآتية:-

١. تحوّل ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك إلى حامض السلفانيليك المؤزوت وفق المعادلة الآتية:-



٢. تفاعل إقتران (Coupling) حامض السلفانيليك المؤزوت مع المركبات قيد الدراسة وكما يأتي:-



إذ يلاحظ أنّ مجموعة الآزو تقترن في الموقع بارا (para) (14) بالنسبة إلى المجموعة الفينولية، وفي حالة إشغال الموقع المذكور ، فهناك احتمالية ارتباط مجموعة الآزو في الموقع أورثو (ortho)، وبدرجة أقل.

الجدول (4): ثوابت سرعة تكوين أصباغ ألأزو كافة قيد البحث مع متغيرات تنشيطها عند درجات حرارية مختلفة.

رمز المركب	درجة الحرارة (K)	t_{50} (min.)	A_{50}	ثابت السرعة k (min. ⁻¹)	عمر النصف ($t_{1/2}$) (sec. ⁻¹)	عامل التردد A (sec. ⁻¹)	طاقة التنشيط E_a (KJ.mol. ⁻¹)	ΔH^* (KJ.mol. ⁻¹)	ΔS^* (J.mol. ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^* (KJ.mol. ⁻¹)
DHBA	283	100	0.681	0.0134	51.7	+0.7436	+19.1139	+16.761	-255.256	+88.999
	293	75	0.631	0.0187	37.1			+16.678	-255.545	+91.553
	303	60	0.582	0.0240	28.9			+16.595	-255.824	+94.109
	313	50	0.533	0.0291	23.8			+16.512	-256.094	+96.669
	323	45	0.484	0.0339	20.5			+16.429	-256.356	+99.232
DHB-o-HA	283	65	0.979	0.0218	31.8	+0.4426	+16.8275	+14.475	-249.897	+87.931
	293	60	0.923	0.0270	25.7			+14.392	-250.186	+90.528
	303	40	0.856	0.0340	20.4			+14.308	-250.463	+93.128
	313	35	0.801	0.0440	15.7			+14.225	-250.737	+95.731
	323	30	0.744	0.0470	14.8			+14.142	-250.995	+98.336
DHB-o-AA	283	100	0.942	0.0141	49.2	+2.1656	+21.5250	+19.172	-246.363	+88.893
	293	70	0.897	0.0204	34.0			+19.089	-246.651	+91.358
	303	55	0.871	0.0269	25.8			+19.006	-246.930	+93.826
	313	45	0.843	0.0334	20.8			+18.923	-247.200	+96.296
	323	35	0.816	0.0402	17.2			+18.840	-247.462	+98.770
DHB-o-MA	283	95	0.791	0.0166	41.8	+1.4157	+19.9578	+17.605	-259.563	+88.326
	293	70	0.547	0.0263	26.4			+17.522	-259.852	+90.826
	303	85	0.600	0.0356	19.5			+17.439	-260.131	+93.329
	313	80	0.611	0.0400	17.3			+17.356	-260.401	+95.836
	323	75	0.639	0.0447	15.5			+17.272	-260.662	+98.344

الجدول (4) يُبيّن ما يأتي:

- (1) إن ثوابت سرعة تكوين الأصباغ كافة قيد الدراسة هي من الرتبة الاولى الكاذبة ، وتزداد بإزدياد درجات الحرارة في المدى المحصور بين (283-323)°م. هذه الزيادة كانت متطابقة مع دراسات حركية لتفاعلات مختلفة في الأدبيات (15).
- (2) عند مقارنة ثوابت سرعة تكوين الأصباغ الإيمينية كافة عند أي درجة حرارية تبين بأنّ الأصباغ المشتقة من الإيمينات المعوضة (DHB-o-،DHB-o-AA،DHB-o-HA) MA أسرع من الصبغة المشتقة من الإيمين غير المعوض (DHAB)، وكانت وفق التسلسل الآتي: DHB-o-HA > DHB-o-MA > DHB-o-AA > DHAB وهذا يدلّ على أنّ المجاميع المُعَوِّضة (ألهايدروكسيل، وألمثيل، وألأمين) في الموقع أورثو

- تزيد من سرعة تفاعلات أصباغها المتكوّنة عند مختلف الدرجات الحرارية وعند $pH7$ ، على العكس بالضبط من أنصاف أعمارها $(t_{1/2})$ ، والتي كانت ذات تسلسل معاكس بالضبط. إنّ السبب في هذا التسلسل قد يعود إلى تأثيرين الأول هو حثّي بسبب قابليّة الدفع الإلكتروني للمجاميع المعوّضة، والثاني هو التأثير الفراغي الذي يمكن أن تُحدثه هذه المجاميع، فضلاً عن قابليّة مجاميع الهايدروكسيل وأمين على تكوين أوامر هايدروجينية. إنّ هذه العوامل يمكنها أن تُؤثّر بصورة مجتمعة بحيث تعزّز إحداها الأخرى أو تُعكس إحداها الأخرى، وإنّ مُحصلة هذه التأثيرات هو مانتج عنه تأثير السرعة المذكور أعلاه. إذ لم يُلاحظ نمط معيّن تتغيّر فيه سرعة التفاعل تبعاً لأي نوع منها كما لو كان منفرداً.
- (٣) كانت قيم إنتالبيات تنشيط تكوين الأصباغ كافة قيد البحث (ΔH^*) ، عند الدرجات الحرارية الخمسة المدروسة موجبة، دلالة على ان تفاعل تكوين المعقد المنشط للتفاعل هو ماص للحرارة، ويكون تأثيرها محدود ضمن المدى المدروس من درجة الحرارة. جاءت هذه الدراسة متفقة مع دراسات حركية (16-17) سابقة.
- (٤) تدل قيم (ΔS^*) السالبة عند مختلف الدرجات الحرارية المدروسة على أن المعقدات المنشطة المتكونة كافة هي أكثر إنتظاماً من المواد المتفاعلة، ويكون تأثيرها قليل جداً بزيادة درجة الحرارة.
- (٥) دلّت قيم (ΔG^*) الموجبة عند الدرجات الحرارية الخمسة المدروسة على أن تفاعل تكوين المعقدات المنشطة هو غير تلقائي.

الاستنتاجات

- (١) تعتمد قيم ثوابت سرعة تكوين الأصباغ كافة المشتقة من الإيمين غير المعوّض والإيمينات الثلاثة الأخرى المعوّضة بالموقع أورثو على نوع المعوض، وعلى عامل الأعاقبة الفراغية وقوة دفع الألكترونات، هذا بالإضافة إلى قدرة المجاميع على تكوين أوامر هايدروجينية.
- (٢) كانت قيم أنصاف أعمار تفاعلات تكوين الأصباغ المدروسة بالضبط معاكسة لقيم ثوابت سرعة تكوينها، الموضحة في الفقرة السابقة. هذا يدلّ على أنّ التفاعل الأسرع يكتمل بزمن أقل.
- (٣) تتناسب قيم متغيرات التنشيط $(\Delta E^*، \Delta H^*)$ للأصباغ المتكونة كافة عكسياً مع ثوابت سرعة تكوينها.
- (٤) تُعزى قيم (ΔS^*) السالبة إلى إشتراك جزيئات الماء أو الإيثانول في الخطوة المحددة لسرع تكوين الأصباغ المدروسة عند الدرجات الحرارية الخمسة، وهذا بالإضافة إلى تكوين المعقد

المنشّط وسرعان تحويله إلى الصبغة المتميئة . جاء السبب الأخير متفقاً^(18,19) مع القيم السالبة لـ (ΔS^*) الموجودة في الجدول (4).
 (٥) تزداد ثوابت سرعة تكوين الأصباغ المدروسة بإزدياد درجات الحرارة . وهذا الكلام ينسجم مع العديد من التفاعلات الحركية^(15,19).

References:

- 1) Hdzbecher Z., Divis L., Kral M., Sucha L. and Vlacil F., "Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis", Ellis, Horwood Ltd., Chichester, 91, 900-914, (1976).
- 2) Vogel A. I., "A Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis", 3rd ed., Longmans, Green and Co. Ltd., London, 702-703, 622-623., (1964).
- 3) Bourne J. R., Hilber C. and Tovstiga G., Chemical Engineering Communications, 37, Issue 1-6, 293-314, (1985).
- 4) Cortas N. K. and Wakid N. W., American Association for Clinical Chemistry, Clinical Chemistry, **36**, 1440-1443, (1990).
- 5) Ritter C. and Berman J., Journal of Histochemistry & Cytochemistry, USA, New York, **70**, (1963).
- 6) Olakunle S. Idowu, Abiola O. Kotawole, Olajire A. Adegoke, Adedigbo A. Fasanmade and Ajibola A. Olanilyi, Journal of AOAC International, **88** (4), 1108-1113, (2005).
- 7) Shayegh F., Hair F. & Shahri S. M. K., Petroleum & Coal, **51**(1), 13-17, (2009).
- 8) Velich V., Janosova M. & Malikova H., Dyes & Pigments, **12**(3), 163-172, (1990).
- 9) Azzouz A. S. and AL-Niemi M. M. H., Nat. J. Chem., **36**, 700-719, (2009).
- 10) Azzouz A. S. P. and AL-Niemi M. M. H., J. Edu. Sci., **22** (1),1, (2009).
- 11) Finally A. and Kitchener J. A., "Practical Physical Chemistry", 6th ed., Longman green, London, (1963).
- 12) Azzouz A. S. P. and AL-Niemi M. M. H., J. Edu. Sci., **22** (2),1, (2009).
- 13) Azzouz A. S. and Sulyman I. Z., J. Edu. Sci., **16**, 125, (2004).

- 14) Sidney, Siggia and Gordon J. Honna, "Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups", John Wiley, 4th ed., New York, 63-93, (1979).
- 15) Change R., "Physical Chemistry with Application to Biological Systems", 1, Macmillan, London, (1977).
- 16) AL-Dilami S. K., Azzouz A. S. P. and Kashmola B. D., Iraqi J. Chem., **15**, 288, (1990).
- 17) Azzouz A. S. P., Abdullah K. A. and AL-Niemi Kh. I., Mutah J. Res. and Stud., **10**,77, (1995).
- 18) Streitwieser A. and Heathcock Jr. C. H., "Introduction to Organic Chemistry", 2nd ed., Macmillan, New York, (1981).
- 19) Martin A., "Physical Pharmacy", 4th ed., Laa and Febiger, Philadelphia, London, (1993).