

## دراسة حركية وميكانيكية أكسدة بعض الاسترات بواسطة برمنكنات البوتاسيوم في الوسط الحامضي

إبراهيم يونس محمد

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

2013 / 04 / 15

الاستلام

2013 / 03 / 04

### Abstract:

In this study, the kinetics and mechanism of oxidation of some esters (ethyl, butyl and methyl benzoate) by potassium permanganate in acid medium were established and this study showed that reaction rate law is depended to permanganate ion concentration only at high concentration of ester according to following equation:

$$r = k [\text{KMnO}_4]$$

( $\bar{k}$ ) rate constant of pseudo first order reaction where:  $k = \bar{k}_2[\text{ester}]$

The value of  $\bar{k}$  is calculated from Aplot of  $(\ln a/a-x)$  against the time. Arrhenis plot  $(\ln k)$  against  $(1/Tk^\circ)$  allowed us to determine the value of  $(E_a, A, \Delta H^\#, \Delta G^\#, \Delta S^\#)$ . Addition the  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  increase the rate constant increase. this results are in accordance with the mechanism proposed of oxidation reaction.

### الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة حركية وميكانيكية أكسدة الاسترات (أثيل وبيوتيل وبنزائل اسيتات) بواسطة برمنكنات البوتاسيوم العامل المؤكسد في الوسط الحامضي، وأظهرت الدراسة أن قانون سرعة التفاعل يعتمد على تركيز ايون البرمنكنات فقط عند استخدام تراكيز عالية من الاستر وفق المعادلة الآتية:

$$r = \bar{k} [\text{KMnO}_4]$$

حيث أن  $k$  تمثل ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى الكاذبة عندما:  $k = k_2[\text{ester}]$   
وتم حساب قيمة  $k$  من رسم العلاقة بين  $(\ln a/a-x)$  مقابل الزمن, واعتمادا على معادلة  
ارهنينوس رسمنا العلاقة ما بين  $(\ln k)$  مقابل  $(1/Tk^\circ)$  حيث تم إيجاد قيم كل من  
 $(E_a, A, \Delta H^\#, \Delta G^\#, \Delta S^\#)$  إضافة إلى ذلك لاحظنا انه كلما زاد تركيز الحامض زادت سرعة  
تفاعل الأكسدة وهذا ما تم تأكيده عمليا من خلال النتائج التي حصلنا عليها والتي عززت  
الميكانيكية التي اقترحت للتفاعل.

### المقدمة:

تعتبر الاسترات  $(R-CO-OR^-)$  احد مشتقات الحوامض الكربوكسيلية فقد تكون إما  
اليفاتية أو اورماتية مشبعة أو غير مشبعة، والاسترات من المركبات القطبية وذلك بسبب احتوائها  
على مجموعة الكربونيل، وتكون درجة غليانها مقاربة أو أوطئ بقليل من درجة غليان  
الالديهيدات والكيونونات التي تحتوي على وزن جزيئي مقاربا لها. للاسترات الطيارة رائحة مميزة  
وغالبا ما تستعمل في تحضير العطور والمطيبات الصناعية<sup>(1)</sup>.

تعتبر برمنكنات البوتاسيوم من العوامل المؤكسدة القوية والتي لها القابلية على التفاعل  
مع الكثير من المجاميع الفعالة وأهمها الكحولات والالديهيدات والاكزيمات والحوامض الامينية,  
كما أن لايون البرمنكنات تطبيقات خاصة تعتمد على استخدامها في الأوساط الحامضية  
والقاعدية والمتعادلة التي تتفاوت فيها قابليتها على الأكسدة في الأوساط المختلفة<sup>(24)</sup>. إن  
لتفاعلات الأكسدة بواسطة ايون البرمنكنات أهمية نظرية وتكنولوجية<sup>(9,8,7,3)</sup> كبيرة لان خلال  
عملية الأكسدة يتضح أن  $(Mn(VII))$  في البرمنكنات تختزل في الأوساط الحامضية والقاعدية  
وحتى في الوسط المتعادل، إلا أن الميكانيكية في الوسط المتعادل لا تعتمد على تركيز الاستر  
فقط وإنما تعتمد أيضا" على طبيعة الوسط (المذيب) المستعمل<sup>(10)</sup>.

لقد لاقت الدراسات الحركية للأكسدة المركبات العضوية بواسطة ايون البرمنكنات  
 $(MnO_4^-)$  اهتماما كبيرا<sup>(2)</sup>, إذ يعد ايون البرمنكنات عاملا مؤكسدا للعديد من المركبات  
الكيميائية العضوية واللاعضوية. فقد وجدت دراسات<sup>(3)</sup> في أكسدة العديد من المركبات العضوية  
منها دراسة حركية أكسدة ايثيل-2-كلوروبروبانوات لسهولة أكسدتها بايون البرمنكنات، وأشارت  
دراسة تفاعل أكسدة اثيل-3-كلوروبروبانوات<sup>(4)</sup> بواسطة أيون البرمنكنات على أن هذا التفاعل  
من الرتبة الأولى بالنسبة لكل من العامل المؤكسد والاستر وأوضحت تأثير كلا من درجة الحرارة  
وتركيز الحامض. هنالك دراسات أخرى حديثة في أكسدة المركبات العضوية بايون البرمنكنات  
إلا أن عدد قليل منها اهتمت بدراسة حركية أكسدة الاسترات<sup>(6,5)</sup>.

أما عند أكسدة (المثيل، الاثيل، n-بروبيل، ايزوبروبيل، n-بيوتيل) اسيتات إلى حامض  
الخليك والديهيد متناظر في الوسط الحامضي من HCl وعند 40م° جاءت من خلال دراسة  
حركيتها وكان التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للعامل المؤكسد ورتبة كسرية بالنسبة لكل من

الحامض والاستر<sup>(22)</sup>. استخدمت تقنية التوقف والتدفق (the stopped-flow) في دراسة حركية أكسدة الثنائي اثيل فورمات والثنائي اثيل مالىوات بايون البرمنكنات إذ وجد أن التفاعل من الرتبة الأولى لكل من العامل المؤكسد والاستر<sup>(23)</sup>.

دراسة أخرى جاءت أيضا" في حركية أكسدة الاسترات (ثنائي مثيل فثالات وثنائي اثيل فثالات وثنائي بيوتيل فثالات وايزوبيوتيل كلوروفورمات واثيل فورمات) بواسطة ايون البرمنكنات وفي الوسط الحامضي وقد طبقت فيها القانون الأتي في إيجاد سرعة التفاعل<sup>(14-11,3)</sup>:

$$-d \text{ Mn(VII)}/dt=k[\text{ester}][\text{KMnO}_4]_{\text{total}} \dots\dots\dots(1)$$

أما عن أكسدة المركبات اللاعضوية بواسطة برمنكنات البوتاسيوم فقد درس تفاعل أكسدة  $(\text{Mn}(\text{oAc})_2)^{(15)}$  بهذا العامل المؤكسد والتي تتم بعدت خطوات (الخطوة الأولى: هي تحلل الهكسامين بوجود حامض الهيدروكلوريك إلى الفورمالديهايد والثانية: تفاعل الأخير مع برمنكنات البوتاسيوم يختزل البرمنكنات إلى  $\text{Mn}^{+2}$  على شكل  $\text{MnCl}_2$  وحامض الفورميك كنتاج من أكسدة الفورمالديهايد، كلوريد المنغنيز هذا بدوره يتفاعل مع بيكاربونات أو كربونات الصوديوم معطيا كربونات المنغنيز وبوجود حامض الخليك يتحول الكربونات إلى  $(\text{Mn}(\text{oAc})_2)$  والذي يتأكسد ببرمنكنات البوتاسيوم إلى  $(\text{Mn}(\text{oAc})_3)$  ونواتج أخرى).

هناك عوامل مؤكسدة تستعمل لأكسدة الاسترات مثل  $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  داكرومات البوتاسيوم، فعند أكسدة مثيل بيوترات وجد أن حركية الأكسدة وعند التراكيز المختلفة من هذا الاستر لا تتم إلا بالوسط الحامضي<sup>(20-16,9,6)</sup>.

توجد ميكانيكيتين في أكسدة الاسترات وهما<sup>(14,12,11,3)</sup>:

- 1- تحلل الاستر إلى الكحول ومن ثم أكسدة الكحول.
- 2- الأكسدة المباشرة للاستر.

لكن لا يوجد شيء قاطع وحاسم لإسناد هاتين الطريقتين.

### الجانب العملي:

#### 1) المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

- أ- محلول برمنكنات البوتاسيوم ذات تركيز  $(4.82 \times 10^{-4} \text{ M})$  من شركة Fluka.
- ب- محلول حامض الاوكزاليك المائي  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ذات تركيز  $(4.82 \times 10^{-4} \text{ M})$  من شركة Fluka لضبط تركيز برمنكنات البوتاسيوم.
- ج- محلول حامض الكبريتيك  $(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ذات تركيز  $(1.83 \text{ M})$  من شركة BDH.
- د- محاليل الاسترات المستخدمة بعد التنقية ذات تركيز  $(4.82 \times 10^{-3} \text{ M})$  من شركة BDH.

Butyl acetate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}_3$
Ethyl acetate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$
Benzyl acetate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$

#### 2) الأجهزة المستخدمة:

- أ- مقياس الدالة الحامضية (pH-Meter) نوع (9420) المنشأ Philips.
- ب- حمام مائي (Water Bath-ultra thermostat circulator) نوع (Gerhard) المجهز بضابط لتثبيت درجة الحرارة لغاية (+2).
- ج- جهاز الأشعة المرئية (Cecil-CE1021,1000 Series) لتتبع التغير الحاصل في تركيز برمنكنات البوتاسيوم داخل مزيج التفاعل.

### (3) خطوات العمل:

- أ- يتم تنقية الاستر المراد دراسة حركية أكسدته بالتقطير قبل القيام بالقياسات الحركية له.
- ب- يحفظ محلول برمنكنات البوتاسيوم المحضر ومحلول حامض الكبريتيك بعيدا عن الضوء.
- ج- يأخذ (10ml) من محلول البرمنكنات و(10ml) من محلول الاستر ويوضعان بمعزل عن بعضهما داخل الحمام المائي لمدة نصف ساعة حتى الوصول إلى الدرجة الحرارية المطلوبة.
- ح- لمنع الاستر من التحلل إلى الكحول يضاف إليه (2ml) من محلول حامض الكبريتيك (1.83 M.) قبل مزجه مع محلول البرمنكنات.
- د- بعد مزج الاستر مع محلول البرمنكنات يتم متابعة التفاعل من خلال متابعة اختفاء أيون البرمنكنات مع مرور الزمن عن طريق قياس امتصاصية نموذج من المزيج عند فترات زمنية معينة وعند الطول الموجي (525nm) والذي يمثل التركيز المتبقي أيون البرمنكنات المتبقي (a-x).
- و- يتم متابعة (75-85%) من التفاعل.

### مناقشة النتائج:

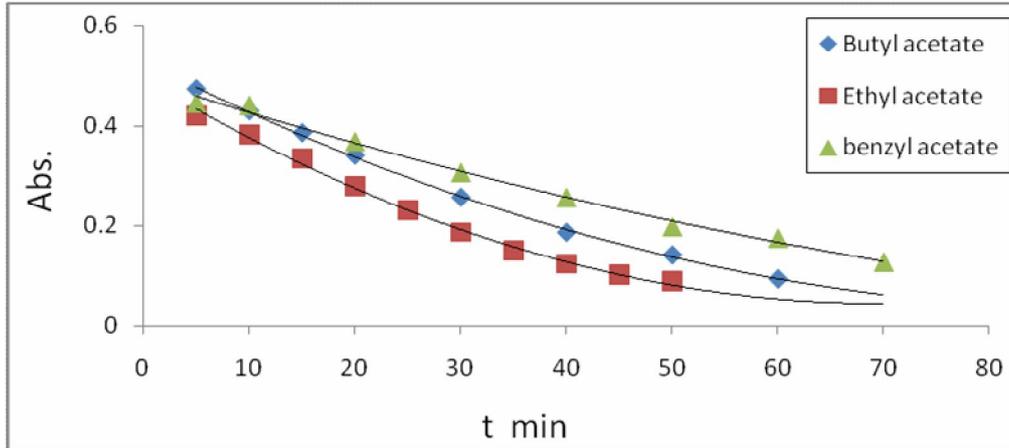
تمت متابعة امتصاصية المزيج (أيون البرمنكنات  $4.82 \times 10^{-4} M$  مع الاستر  $4.82 \times 10^{-4} M$ ) مع مرور الزمن عند  $\lambda_{max} = 525 nm$  وكما موضح في الجدول الآتي:

الجدول(1): يوضح قيم الامتصاصية مع الزمن عند 30 °م.

t min	A <sub>525nm</sub> ethyl acetate	A <sub>525nm</sub> butyl acetate	A <sub>525nm</sub> Benzyl acetate
5	0.422	0.473	0.474
10	0.383	0.430	0.442
20	0.279	0.341	0.369
30	0.187	0.257	0.307
40	0.123	0.187	0.257
50	0.088	0.142	0.198

ومن رسم العلاقة بين التركيز المتبقي من ايون البرمنكنات مقابل الزمن حصلنا على المنحني التناقصي نحو الأسفل وهذا يثبت تناقص تركيز ايون البرمنكنات (a-x) حيث انه يتناسب مع الامتصاصية وكما في الشكل الآتي:

الشكل(1): يوضح منحني العلاقة بين التركيز المتبقي من ايون البرمنكنات (الامتصاصية) مع الزمن للاسترات المدروسة عند 30 م°.

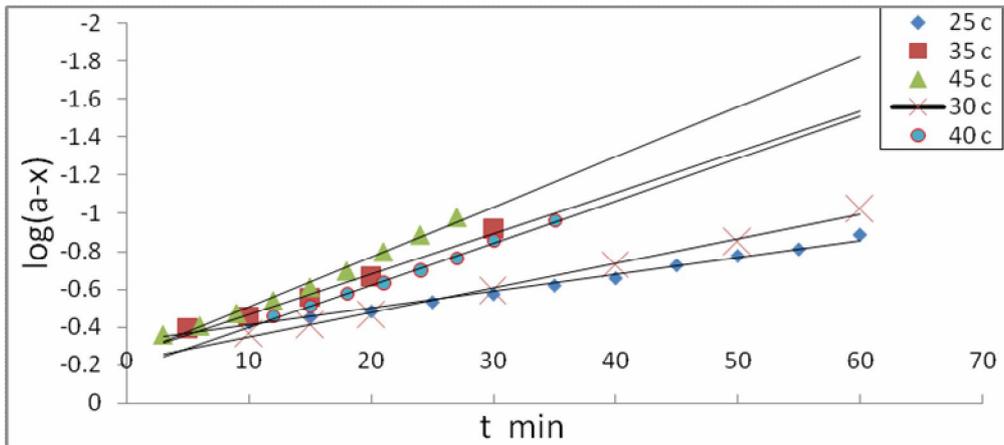


لاحظنا أن التفاعل يعتمد على تركيز ايون البرمنكنات فقط من خلال رسم العلاقة بين لوغاريتم الامتصاصية مقابل الزمن بتطبيق معادلة الرتبة الأولى:

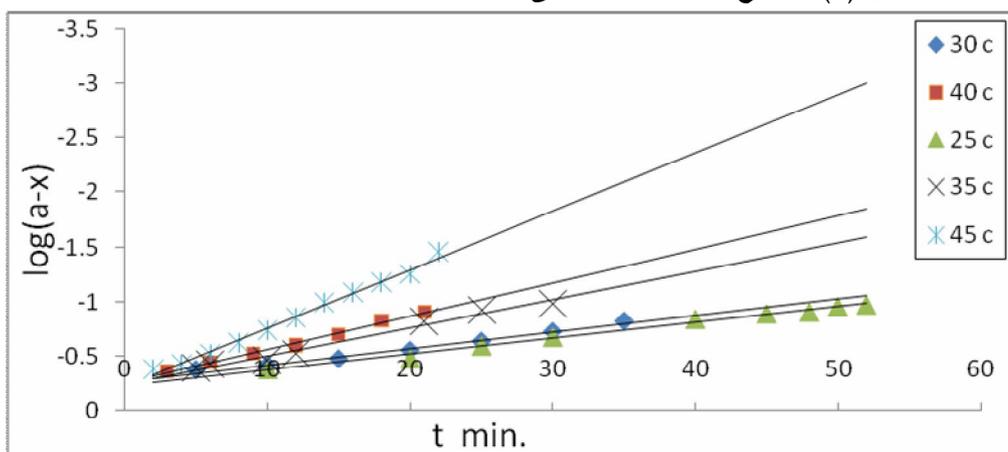
$$\text{Log}(a-x) = \log a - k.t \quad \dots\dots\dots(2)$$

وكما موضح في الأشكال الآتية:

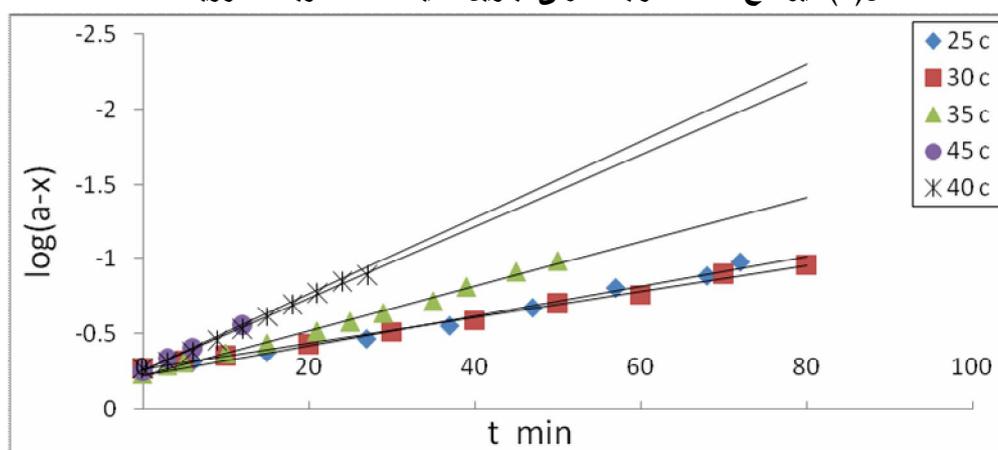
الشكل (2): يوضح علاقة الرتبة الأولى لبيوتيل اسيتات عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (3): يوضح علاقة الرتبة الأولى لاثيل اسيتات عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (4): يوضح علاقة الرتبة الأولى لبنزائل اسيتات عند درجات حرارية مختلفة.



من الأشكال (2,3,4) تم حساب قيم ثوابت سرعة التفاعل لأكسدة الاسترات المدروسة عند درجات حرارية مختلفة تراوحت بين (298-318K) حيث حصلنا على خط مستقيم ميله يمثل  $(-k/2.303)$  وكما مبين في الجدول الآتي:

الجدول (2): يوضح قيم ثوابت سرعة تفاعل أكسدة الاسترات عند درجات حرارية مختلفة.

T k°		298	303	308	313	318
Benzyl acetate	$k \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	3.07	3.46	5.37	9.21	9.60
	$R^2$	0.992	0.993	0.995	0.998	0.997
Butyl acetate	$k \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	3.84	4.99	6.14	9.60	10.36
	$R^2$	0.990	0.994	0.982	0.985	0.993
Ethyl acetate	$k \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	4.99	5.76	6.53	11.52	20.35
	$R^2$	0.983	0.985	0.993	0.993	0.992

نلاحظ في الجدول (2) بأن قيم ثوابت سرعة تفاعل أكسدة اثيل اسيتات أعلى من قيم ثوابت سرعة تفاعل أكسدة البيوتيل اسيتات، أما البنزائل اسيتات فان سرعة اكسدتها كانت الأقل،

يعزى ذلك الى أن مجموعة R الجانبية الساحبة للالكترونات تزيد من استقرارية الاينيون وبالتالي تزيد الحامضية لأنها تنشر الشحنة السالبة، أما المجاميع الدافعة للالكترونات تقلل من استقرارية الاينيون فتقلل من الحامضية كونها تعمل على تمركز الشحنة السالبة<sup>(21)</sup>.



واعتمادا على الميكانيكية المقترحة لتفاعل الأوكسدة فان المجموعة الساحبة للالكترونات على ايون الكاربونيوم هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل، وبما أن مجموعة السلسلة الجانبية R المرتبطة بمجموعة كاربونيل الاسترات المدروسة جميعها مجاميع الكيلية إلا أنها تختلف من ناحية طولها وحجمها، فنلاحظ أن التزاحم الفراغي للسلسلة الجانبية يلعب دورا أساسيا في عملية إعاقة العامل المؤكسد لسحب الهايدريد ولتكوين ايون الكاربونيوم.

بما أن اثيل اسيتات يحتوي على مجموعة الكيل (-CH<sub>2</sub>-) واحدة والبيوتيل اسيتات على ثلاث مجاميع الكيلية (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) لذا فان قابلية ايون البرمنكنات لسحب الهايدريد من الاثيل اسيتات تكون بسهولة أكثر منها عند أكسدة البيوتيل اسيتات لهذا السبب ظهرت قيم ثوابت أكسدة الأول أعلى من الثاني، وبسبب وجود حلقة البنزين في البنزائل اسيتات ولكبر حجمها مما أدى إلى زيادة حجها للعامل المؤكسد على سحبه للهايدريد عند الأوكسدة اعتمادا على المبدأ أعلاه، فيكون ترتيب الاسترات المدروسة حسب سرعة أكسدتها كالاتي:

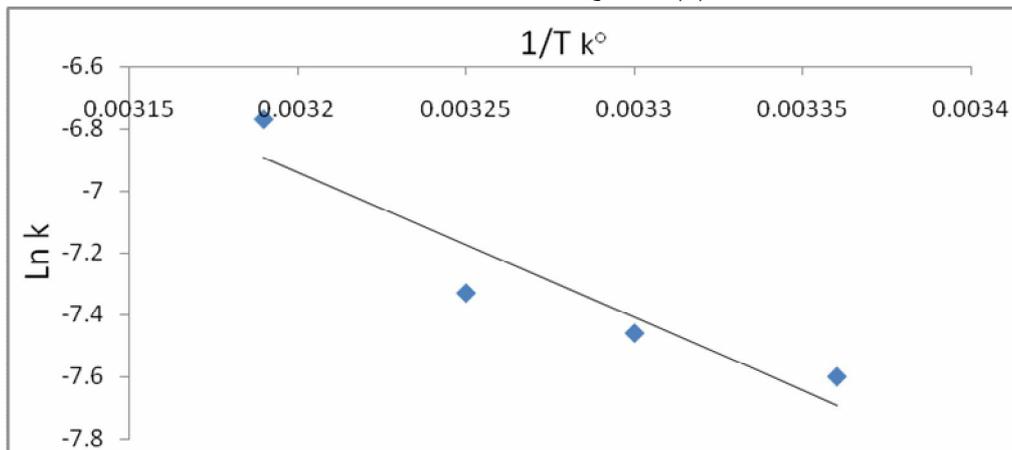


وعند تطبيق معادلة ارهينيوس:

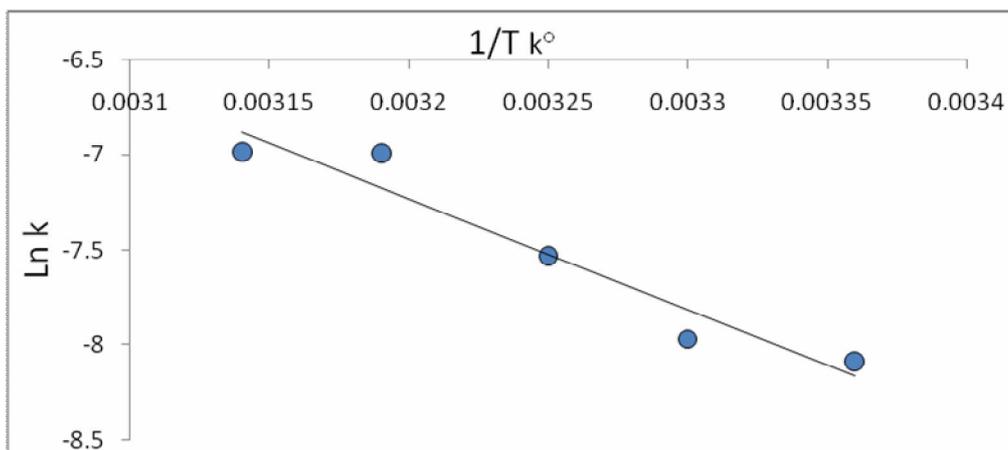
$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \dots\dots\dots(3)$$

ومن رسم العلاقة بين  $\ln k$  عند درجات حرارية مختلفة مقابل  $1/Tk^\circ$  للاسترات المدروسة وكما في الأشكال الآتية:

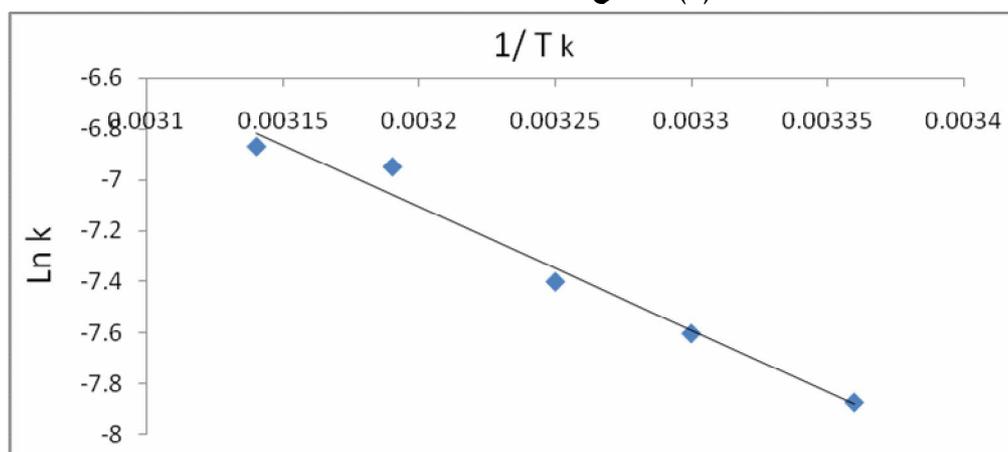
الشكل (5): يوضح علاقة ارهينيوس لاثيل اسيتات.



الشكل (6): يوضح علاقة ارهينيوس لبنزائل اسيتات.



الشكل (7): يوضح علاقة ارهينوس لبيوتيل اسيتات.



حصلنا على خط مستقيم ميله يعطي قيمة طاقة التنشيط للتفاعل ( $-\text{slope} \times R = E_a$ ) أما المقطع فيمثل  $\text{Ln } A$ ، حيث  $A$  يمثل عامل التردد وكما مبين في الجدول:

الجدول(3): يوضح قيم طاقة التنشيط و قيم عامل التردد الاسترات المدروسة.

ester	$E_a$ kJ/mole	$A \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$R^2$
Benzyl acetate	49.302	12.675	0.940
Butyl acetate	40.190	0.428	0.975
Ethyl acetate	39.076	0.331	0.873

وكما هو معروف فانه كلما زادت سرعة التفاعل هذا يعني انه بحاجة إلى طاقة اقل للوصول إلى النواتج، وفي الجدول(3) وجدنا أن الطاقة اللازمة لأكسدة الاثيل اسيتات اقل مما يحتاجه البيوتيل اسيتات عند أكسدته، أما طاقة أكسدة البنزائل اسيتات فوجدت هي الأعلى من بقية الاسترات وهذا يتطابق مع قيم ثوابت السرعة للاسترات الثلاثة المدروسة ولنفس السبب المذكور سابقا. يمكن ترتيب الاسترات المدروسة اعتمادا على قيمة الطاقة التنشيطية كالآتي:

Benzyl acetate > Butyl acetate > Ethyl acetate

ونلاحظ أيضا أن قيم معامل التردد (A) عالية ( $\times 10^4$ ) هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى الكاذبة.

وتم حساب قيم ثابت الترموداينميك من خلال تطبيق المعادلات الآتية:

$$H^{\#} = E_a - R.T \quad \dots\dots\dots(4)\Delta$$

$$S^{\#} = 2.303R \log(h/e.K)A/Tk^{\circ} \quad \dots\dots\dots(5)\Delta$$

$$G^{\#} = \Delta H^{\#} - \Delta S^{\#} T \quad \dots\dots\dots(6)\Delta$$

الجدول (4): يوضح قيم ثوابت الترموداينميك للاسترات المدروسة عند درجات حرارية مختلفة.

T k°	298	303	308	313	318	
Benzyl acetate	H <sup>#</sup> Δ(kJ/mole)	46.824	46.783	46.741	46.699	46.658
	GΔ <sup>#</sup> (kJ/mole)	18211.97	18305.57	18305.54	18618.49	1830549
	SΔ <sup>#</sup> (J/mole .k°)	-61271.1	-60260.0	-59281.8	-59334.8	-57417.6
Butyl acetate	H <sup>#</sup> Δ(kJ/mole)	37.712	37.671	37.629	37.588	37.546
	GΔ <sup>#</sup> (kJ/mole)	654.26	654.22	654.18	654.14	677.29
	SΔ <sup>#</sup> (J/mole .k°)	-2068.96	-2034.82	-2001.78	-1969.81	-2001.78
ethyl acetate	H <sup>#</sup> Δ(kJ/mole)	36.598	36.557	36.515	36.474	36.432
	GΔ <sup>#</sup> (kJ/mole)	513.42	513.18	513.33	529.03	513.25
	SΔ <sup>#</sup> (J/mole .k°)	-1600.06	-1573.65	-1548.11	-1573.65	-1499.43

نلاحظ في الجدول (4) أن قيم الانثالبي  $\Delta H^{\#}$  وقيم طاقة جيبس الحرة  $\Delta G^{\#}$  للمركب الوسطي فيما موجبة لكون طاقة هذا المركب عادة تكون أكثر من طاقة المتفاعلات وهذا ما موجود في الأدبيات.

أما بالنسبة لقيم  $\Delta S^{\#}$  فكانت سالبة بمعنى أن المركب الوسطي المتكون أكثر انتظاما من المواد المتفاعلة بسبب وجود الشحنات الكهربائية على النواتج أكثر من المتفاعلات وهذا يؤدي إلى انتظام النواتج أكثر من المواد المتفاعلة وبذلك يتماثل مع الميكانيكية المقترحة للخطوة البطيئة المحددة للتفاعل.

عند دراستنا تأثير التغير في تركيز العامل المؤكسد فقد تبين أنه لا يؤثر على ثابت سرعة تفاعل الأكسدة عند درجة حرارة معينة وثبوت تركيز الاستر والحامض. لكن لوحظ أن لتركيز الاستر تأثير واضح عند تغيره مع ثبوت تركيز ايون البرمنكنات والحامض وهذا ما يوضحه الجدول الآتي:

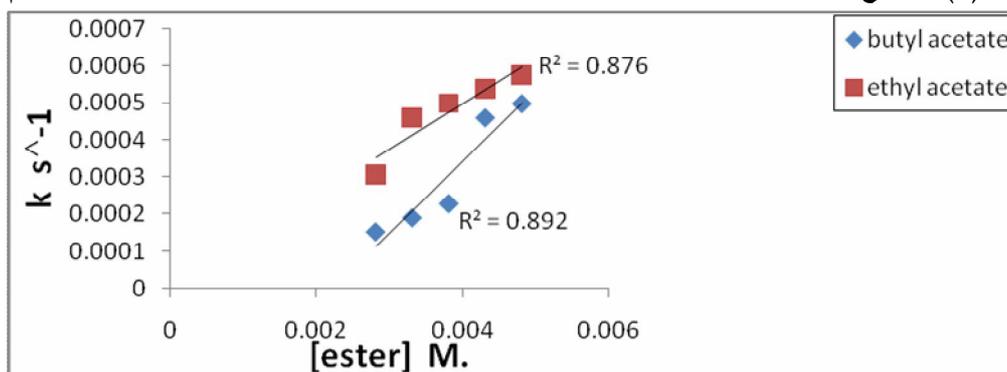
الجدول(5): يوضح تأثير تركيز الاستر على سرعة تفاعل أكسدة (اثيل وبيوتيل وبنزائل اسيتات) بواسطة ايون البرمنكنات عند 30م°.

[erster] $\times 10^{-3}$ M	4.82	4.32	3.82	3.32	2.82	
benzyl acetate	k $\times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup>	3.46	3.098	2.279	1.742	1.065
	R <sup>2</sup>	0.993	0.991	0.987	0.992	0.988
Butyl acetate	k $\times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup>	4.99	4.607	2.303	1.920	1.537
	R <sup>2</sup>	0.994	0.994	0.991	0.997	0.844
Ethyl acetate	k $\times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup>	5.373	5.373	4.99	4.607	3.072
	R <sup>2</sup>	0.985	0.976	0.996	0.994	0.981

[KMnO<sub>4</sub>]=4.82 $\times 10^{-4}$ M , [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1.83M ,  $\lambda_{max}$ =525nm.

نلاحظ من الجدول (5) أن العلاقة بين تركيز الاستر وثابت سرعة تفاعل الأكسدة علاقة طردية عند ثبوت درجة الحرارة والسبب في ذلك لكون الاستر من المواد الداخلة في التفاعل فكما زاد تركيزه تزداد سرعة التفاعل الأمامي، وعند رسم العلاقة ما بين قيم ثوابت سرعة تفاعل الأكسدة مقابل تركيز الاستر يعطي خط مستقيم دلالة على أن التفاعل من الرتبة الأولى ذو انحدار قيمته واحد بالنسبة للاستر وبذلك تصبح الرتبة الكلية لتفاعل الأكسدة هي الرتبة الثانية وكما موضح في الشكل الآتي:

الشكل(8): يوضح العلاقة الخطية بين تركيز الاستر وثابت سرعة تفاعل الأكسدة عند درجة حرارة 30°.



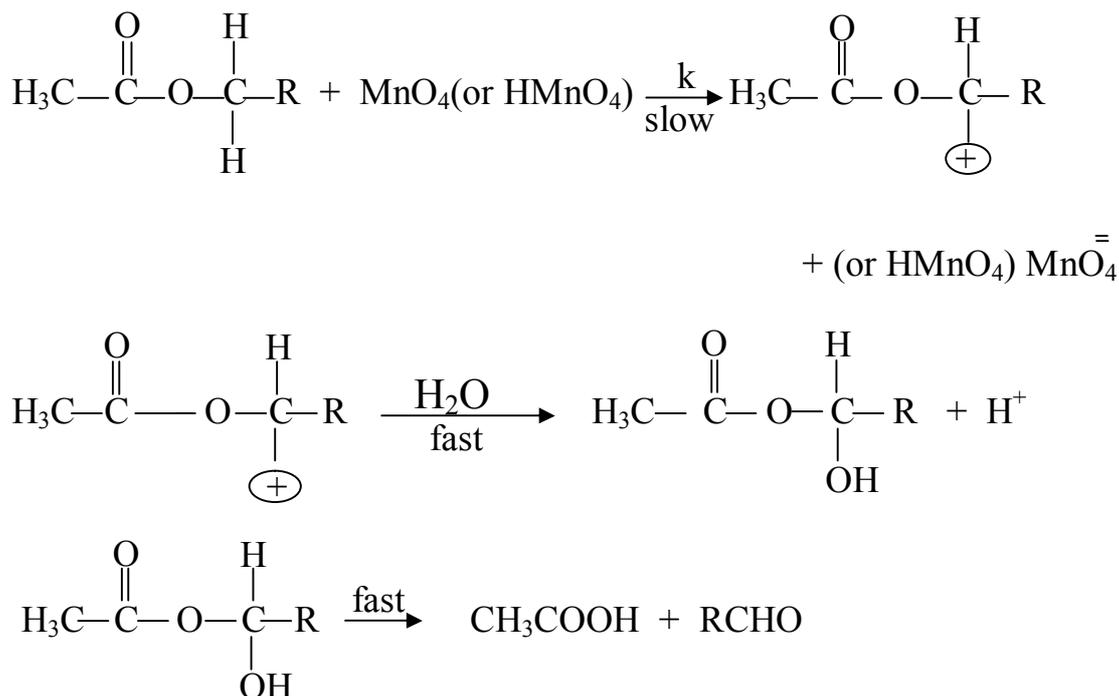
لحامض الكبريتيك دورا مهما في زيادة سرعة تفاعل الأكسدة لوحظ ذلك من دراسة التغير في سرعة تفاعل الأكسدة، فمن خلال دراستنا لتأثير التغير في تركيز الحامض المضاف وعند درجة حرارية وتركيز ايون البرمنكنات والاستر كثوابت وجدنا أن التفاعل يزداد من سرعته بزيادة تركيز الحامض، أي هذا يعني بان الاسترات تتأكسد بسرعة في الوسط الحامضي وكما في الجدول:

الجدول(6): يوضح تأثير تركيز حامض الكبريتيك على سرعة تفاعل أكسدة (اثيل وبيوتيل وبنزائل اسيتات) بواسطة ايون البرمنكنات عند 30°.

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] M.		1.83	1.372	0.915	0.55	0.275
Benzyl acetate	k×10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	3.46	2.122	0.555	0.209	0.127
	R <sup>2</sup>	0.993	0.990	0.984	0.990	0.989
Butyl acetate	k×10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	4.99	2.687	0.768	0.383	0.307
	R <sup>2</sup>	0.994	0.990	0.977	0.981	0.988
Ethyl acetate	k×10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	5.758	2.303	1.152	0.383	0.307
	R <sup>2</sup>	0.985	0.983	0.987	0.984	0.913

[ester]=4.82×10<sup>-3</sup>M , [KMnO<sub>4</sub>]=4.82× 10<sup>-4</sup>M , λ<sub>max</sub>=525nm

وأخيرا فان الميكانيكية المقترحة لتفاعل أكسدة الاسترات يمكن توضيحها كالآتي<sup>(11)</sup>:



### المصادر

- 1) محمد نزار إبراهيم, مروان زكريا, خاد الغنام, فوزي رديف, "نظرة شاملة في الكيمياء العضوية", جامعة الموصل, (1984), ص:55-61.
- 2) Freeman F., Fuselier C.O., Armsted C.R., Dalton C.E., Davidson P.A., Karchesfski E.M., Krochman D.E., Johnson M.N. and Jones N.K., J. Am. Chem.Soc.,103:1154-1159 (1981).
- 3) Hussain S., Surendra T., Quadeer S. and Arif P.M, Der Chemica Sinica, 3(5):1108-1112 (2012).
- 4) Hussain S., Surendra T., Digamber G. and Farooqui M., Trade Science Inc.,Vol.7, No. 3, (2012).
- 5) Subbarao P.V.Z., Phy Chem.,19, 246, 352 (1971).
- 6) Surendra Rao V. and Workers, Ind. J.Chem., 18(A), 37 (1979).
- 7) Sheik Mansoor S., Int. J. of Eng. Rs. and App.(IJERA), 22:10,7591-7600 (2010).
- 8) Firouzabadi F. and Sharif, Synthesis, 999 (1992).
- 9) Shahaya Amutha P. and Mathiyalagan N., Int. J. of Eng. Res. and App.(IJERA), 22:3,1918-1924 (2010).
- 10) Mulla R.M., et.al., Polyhedron., 23:2507-2513 (2004).

- 11) Hussain S., Farooqui M. and Digambar G., Int. J. of Chem Tech Research, 2(1): 242-249 (2010).
- 12) Sayyed Hussain et al, Der Chemica Sinica, 2(1):61-65 (2011).
- 13) Hussain S., Surendra T., Ramdas K. and Digambar G., Int. J. of Eng. Res. and App.(IJERA), 2(1):558-561 (2012).
- 14) Hussain S., Agrawal B.R., Pakhare S.B. and Farooqui M., Int. J. of Chem. Res., 2(2):8-10 (2011).
- 15) <http://www.erowid.org,J.Am.chem.Soc.>, 88:5743 (1966).
- 16) Li M. and Johnson M.E., Synth. commum., 25:533 (1995).
- 17) Baltroke I.M., Sadeghi M.M., Mahmoodi N. and Kharesh B., Indian J.chem., 36(B): 438 (1997).
- 18) Panday Dinesh, Dilsha K.M. and Kothari Seema, J.Indain-chem. Soc., 86:816 (2009).
- 19) Dilsha K.M. and Kothari Seema, prog. Reac. kinet. Mech., 32:119 (2007).
- 20) Banerji K.K., Indian J.chem., 11:242 (1973).
- 21) خليل إبراهيم النعيمي, عمار احمد حمدون, احمد موفق سعدون, المجلة القطرية للكيمياء-المجلد 167 (34- 188) (2009).
- 22) Rangappa K.S., Mythily C.K., Mahaderappa D.S. and Made Gowda N.M., Inter.J. of chem.kin., Vol.25, No.2:97-105 (1993).
- 23) Jaky M. and Simandi L.I., "Reaction kinetics and catalysis Letters", Vol.3, No.4:397-404 (1975).
- 24) احمد يحيى, اطروحة ماجستير, قسم الكيمياء- كلية التربية, جامعة الموصل, ص17 (2008).