دراسة تأثير درجة ألحرارة على حركية تفاعلات ألأصباغ ألناتجة من مفاعلة ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد و سين وأنتي-٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالدوگزيم ألواهبة للألكترونات مع كاشف ملح ألصوديوم لحامض ألسلفانيليك ألمؤزوت

محمد محمود حسين ألنعيمي
قسم ألكيمياء / لكلية ألتربية
جامعة ألموصل

الاستلام	القبول
٠١ / ١٢ / ٢٠١٠	١٧ / ٠٢ / ٢٠١١

Abstract

The kinetics of formation of azo dyes formed by reactions of donors 2,4-dihydroxy benzaldehyde or its' oximes (Syn and Anti), with accepter diazotized sulphanilic acid sodium salt reagent at pH7.

The ratios of concentrations of dyes' reactants had values of (1:10:2.5) for (Aldehyde or its' oximes: reagent: base) respectively. Experimentally, it was proved that dyes formation followed a pseudo first order kinetic with respect to the aldehyde and its' two oximes (Syn and Anti).

The kinetics of dyes formation were studied at optimal conditions for the dyes and at a range of temperature (10-50 $^{\circ}$C). Rate constants (k), half lives ($t_{1/2}$) and activation parameters, namely, (E_a, ΔH^*, ΔS^* and ΔG^*) were determined. All these parameters were discussed and interpreted.

ألخلاصة

دُرست حركية تكوين أصباغ الآزو المشتقّة من مفاعلة ٢،٤- ثنائي هايدرو كسي بنزالديهايد أو أوگزيمي سين وأنتي له ألواهبة للألكترونات مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت ألمستقبل للإلكترونات عند الدالة الحامضية pH7.

كانت نسب تراكيز مكونات الأصباغ ألناتجة هي (1: 10: 2.5) لـ (ألألديهايد أو أحد أوكزيميه: الكاشف: القاعدة) على الترتيب . تمّت متابعة حركية تكوين الأصباغ عملياً وأثبتت بأنها من الرتبة الاولى الكاذبة نسبةً الى ألألديهايد أو أوكزيميه (سين أوأنتي).

دُرست حركية تكوين كل صبغة ناتجة عند الظروف المثلى لها ، وعند مدى من الدرجات الحرارية المحصورة بين (10- 50) مْ. ومنها تم حساب ثوابت السرع (k) وعمر النصف ($t_{1/2}$) ومتغيرات التنشيط (E_a، ΔH^*، ΔS^*، ΔG^*)، وتمّت مناقشتها مع اعطاء التفسير المناسب لكل منها.

ألمقدمة

تُعد أملاح الدايازونيوم [1-2] المحضّرة من مُفاعلة الأمينات الاوليّة مع حامض النتروز بمعاملة نتريت الصوديوم مع محلول الامين في حامض الهايدروكلوريك عند (0-5) مْ من المركبات المهمة في تصنيع العديد من المركبات العضوية ، ومنها أصباغ الآزو الإيمينيّة.

قام الباحث Libor[3] وجماعتهِ بدراسة حركية ألتحلّل الحفازي الميثانولي (Methanolysis) لأوكزيمي البنزامايد المعوّض بأورثو فينوكسي كاربونيل و أورثو الكوكسي كاربونيل المحفزّة بميثانولات الصوديوم (sodium methanolate) عند درجة حرارة (25) مْ، وكحصيلة ناتج في خطوتين ، فأثبتوا أنّ ميل الخط المستقيم ألمُستحصل الذّي يمثّل ثابت سرعة التفاعل يعتمد على تركيز ميثانولات الصوديوم ويزداد في كلا الخطوتين. في حين ينخفض الميل في غياب الإيثر . بينما تزداد قيم ثوابت السرعة إلى إثنتاعشر وعشرين ضعفاً بوجود معوّضات الكوكسي و أريلوكسي أوكزيم البنزامايد على الترتيب ممّا كانت عليه في حالة التفاعل غير المحفّز.

في عام 2003م قام الباحث Su-fang1[4] وجماعته بدراسة حركيّة ميكانيكيّة تفاعل إعادة ترتيب سائل أوكزيمي بطريقة التحلّل لتركيز ألأوكزيم عند الدرجات الحرارية المحصورة بين (20 - 45) مْ وبتراكيز محصورة بين (0.0426-0.3697) مول.لتر$^{-1}$ و (8.53-9.03) مول.لتر$^{-1}$ للأوكزيم و حامض الكبريتيك على التوالي . وأُثبت التفاعل بأنّه من الرتبة الثانية في حالة الأوكزيم ومن الرتبة الأولى في حالة حامض الكبريتيك . فكانت طاقة التنشيط بقيمة (19.8) كيلوجول. مول$^{-1}$، وعامل التردّد بقيمة ($1.35x10^{27}$). كما أُثبت مختبرياً بأنّ حامض الكبريتيك يدخل في تفاعل إعادة الترتيب المذكور تواَ بينما لاتدخل مجموعة الكبريتيت الحرة (SO_3) لكونها فقط عامل لإمتصاص الماء . الإستنتاج الأخير أُعتبر أساساً لتطوير تكنولوجيا تفاعل إعادة ترتيب الأوكزيم الذي طُبّق فيما بعد بنجاح في بعض الصناعات .

كما قام الباحث Worek [5] وجماعته بدراسة تحليلية حركية لتفاعل أوگزيم (Acetyl cholinesterase) كأساس لتقييم كفاءة ألأوگزيم في التسمّم العضوي الفوسفوري . وقد تمّ إختبار فعّالية ألأوگزيم في البداية على أنواع مختلفة من الحيوانات ، ومن ثمّ على ألإنسان، ممّا أدّى إلى حدوث ألم في ألإنسان وألحيوان ، فقاد ألباحثين إلى عدد كبير من الدرا سات الحركيّة الكميّة الموسّعة لتنشيط الأوگزيم . وقد إستنتجوا من خلالها وحدّدوا ألأساس في إختيار الأوگزيمات الفعّالة وتحديد الجرعات الملائمة في حالات التسمّم ، مع مقارنة النتائج التجريبية والنظرية المُستحصلة ومناقشتها لتحديد فعّالية وجرعة الأوگزيمات المدروسة.

وفي عام (2005)م، قام الباحث Ajay[6] وجماعته بدراسات حركية بوساطة التحلّل الأميني (aminolysis) لأوگزيم أورثو-(٤،٢-ثنائي نايترو فينايل) سايكلو بنتان في البنزين ، وأثبتوا بأنّ تفاعل الأوگزيم المذكور مع ألأمينات ألألكيلية ألأولية يتبع حركية الرتبة الثانية نسب ة إلى الأمين، في حين أنّ تفاعل الأوگزيم نفسهُ مع ألأمين ألأريلي ألثانوي ، وألبايروليدين في البنزين فيتبع الرتبة الثالثة اعتمادا على ألأمين أيضاً ، والذي لوحظ على أساس حالة ألإنتقال ألحلقي.

تشتمل الدراسة الحالية على حركية تكوين أصباغ الآزو المشتقّة من مفاعلة ٤،٢- ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد أو أوگزيمي سين وأنتي له ألواهبة للألكترونات مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت ألمستقبل للإلكترونات . كما يشتمل البحث على حساب الدوال الثرموداينميكية للتنشيط لأصباغ الآزو المتكونة عند pH7، بالإضافة الى حساب رتبة ا لتفاعل المذكور وثابت معدل سرعته (k) مع بيان تأثير درجة الحرارة على متغيرات التنشيط (E_a،ΔH^*،ΔS^*،ΔG^*).

ألجزء ألعملي

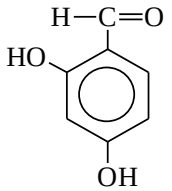
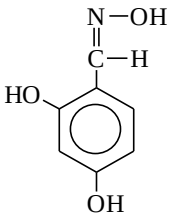
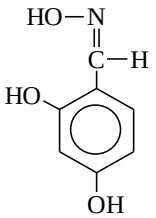
إن المواد الكيميائية المستعملة في البحث مجهزة من شركات Fluka السويسرية وBDH البريطانية و PRS الإسبانية وهي : هايدروكسيد الصوديوم ، هايدروكسيل أم ين الهايدروكلورايد، كاربونات الصوديوم ، حامض الهايدروكلوريك ، ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت، مع إجراء معايرة قياسية للحوامض المستعملة قبل إستخدامها .

حُضّر ٤،٢- ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد إستناداً إلى طريقة مُثبتة في ألأدبيات [2] ولكن بعد تطويرها وتحويرها للحصول على نتائج بنسبة أكبر وبزمن أقل في دراسة سابقة من قبل ألباحث ألنعيمي[7]. أمّا سين وأنتي- ٤،٢- ثنائي هايدروكسي بنزالدوگزيم ألواهبين للألكترونات فقد حُضّرا بطريقة قياسية مشابهة لدراسة سابقة[8].

أ- تحضير الأوكزيمات :

حُضّر سين- ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالدوكزيم وفق الطريقة المعروفة في الأدبيات [8] وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة من ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد مع هايدروكسيل أمين هايدروكلورايد بوجود أقل كمية ممكنة من الإيثانول ولغرض تكوين محلول آيزوتروبي . ومنه حُضّر أنتي ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بن زالدوكزيم بإذابته في الإيثر ، مع إمرار غاز كلوريد الهايدروجين $HCl_{(g)}$ لغاية فصل الأنتي أوكزيم على هيئة راسب غير ذائب في ألإيثر ، من ثمّ يُستخلص الأنتي أوكزيم ويُجفّف . ألجدول (1) يوضح أسماء ورموز وألوان وألصيغ التركيبية للمركبّات ألمحضرة.

ألجدول (1): أرقام وأسماء ورموز وألوان وألصيغ ألتركيبية للمركبّات ألمحضرة

رقم ألمركب	رمز ألمركب	إسم ألمركب	لون ألمركب	ألصيغة ألتركيبية للمركب
1.	DHBAL	2,4-dihydroxy benzaldehyde	وردي فاتح	
2.	Syn-DHBO	Syn-2,4-dihydroxy benzaldoxime	حليبي	
3.	Anti-DHBO	Anti-2,4-dihydroxy benzaldoxime	عديم ألون	

ب- تحضير ألمحاليل :

١. محلول الأوكزيمات :

حُضّرت محاليل الأوكزيمات بتركيز (10^{-3}M) في خليط (كحول – ماء)، نسبة الإيثانول فيه (10%).

٢. محلول ألكاشف:

حُضّر محلول الكاشف المؤزوت بتركيز ($2x10^{-3}M$) من ملح الدايازونيو م المشتق من حامض السلفانيليك بطريقة قياسية[1]، وأُستخدم آنياً في كل مرّة.

٣. محلول القاعدة:

حُضّرت المحاليل (0.1M) من كاربونات الصوديوم كقاعدة بطرائق قياسية [8,9]، وأستعملت هذه المحاليل لضبط[10] الدالة الحامضية للأصباغ عند القيمة المطلوبة وهي pH7 .

ج- تحضير الأصباغ:

حُضّرت الأصباغ الثلاثة قيد البحث عند الظروف المثلى ، وذلك بخلط كميات مناسبة من الكاشف والقاعدة مع (0.2 ml) من (10^{-3} M) من كلّ من ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد، و سين وأنتي- ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالدوكزيم وكما مبيّن في ألجدول (2)، الذي يوضّح الظروف المثلى النهائية لأصباغ الآزو الناتجة من مفاعلة ألمركبات ألثلاثة ألمذكورة توّاَ مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت وبدرجة حرارة (20) مْ وعند دالة حامضية pH7.

ألجدول (2): ألظروف المثلى ألنهائية لأصباغ ألآزو ألثلاثة قيد ألبحث بدرجة حرارة(20) مْ وعند دالة حامضية pH7.

رمز ألمركب ألمكوّن للصبغة	أفضل تسلسل إضافة لتكوين ألصبغة	لون ألصبغة ألمتكونة	أفضل طول موجي للصبغة ألناتجة (nm.)
DHBAL	0.5 ml of 0.1M (Na_2CO_3)+ 2.0 ml of 10^{-3}M (Reagent)+ 0.2ml of 10^{-3}M (DHBAL).	أصفر شاحب	425
Syn-DHBO	0.2 ml of 10^{-3}M (Syn-DHBO)+ 0.5 ml of 0.1M (Na_2CO_3)+ 2.0 ml of 10^{-3}M (Reagent).	أصفر فاتح	424
Anti-DHBO	2.0 ml of 10^{-3}M (Reagent)+ 0.2 ml of 10^{-3}M (Anti-DHBO)+ 0.5 ml of 0.1M (Na_2CO_3).	أصفر	465

د- ألدراسة الحركية :

ثبّتت المحاليل كافة قيد الدراسة عند درجات الحرارة المحصورة بين (10-50)مْ. حُضّرت محاليل الأصباغ وفق أفضل تسلسل إضافة، كما موضّح في ألجدول(2).

تمّت متابعة إمتصاصية كل صبغة متكونة حركيّاً عند أفضل طول موجي ولغاية إنتهاء التفاعل أو وصول قيمتها إلى الحد الأقصى . طُبّقت المعادلة الحركية لتفاعل الرتبة الأولى ألكاذبة، وتمّ حساب كلّ من ثابت السرعة (k)، وعمر ألنصف ($t_{1/2}$) إضافة ألى متغيرات التنشيط الأخرى (E_a ، ΔH^*، ΔS^*، ΔG^*).

ألأجهزة المستخدمة

١ - جهاز المطياف الفوتومتري احادي المسار صنع شركة Cecil موديلCE 1011/1000. كما إستخدمت خلايا كوارتز ذات أبعاد 3x1x1 سم^3. قيست جميع المحاليل ضد المحلول الصوري بعد تثبيت درجات الحرارة في مسعر حراري.

٢ - أستعمل حمام مائي موديل (L 200) نوع (Memmert) صنع شركة (Searle) لتثبيت درجات حرارة المحاليل (10، 20، 30، 40، 50)مْ.

٣ - جهاز قياس ألدالة ألحامضية pH-meter موديل (PW-9421) صنع شركة (Philips). أُستخدم لتثبيت ألدالة ألحامضية للأصباغ كافة عند pH7.

ألنتائج و ألمناقشة

إعتمد الباحث على أفضل الظروف المثلى لتكوين اصباغ الآزو والمشتملة على حجم الكاشف، تركيز القاعدة، تسلسل الإضافة، أفضل طول موجي (λ_{max}) للصبغة وكما مذكور بدراستنا السابقة [11]. إذ أكدّنا فيها أن طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لصبغة الآزو المتكونة من تفاعل كلّ من ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد ، و سين وأنتي- ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالدوگزيم المبيّنة في ألجدول (1) مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت قد أظهر حزم طيفية عند قيمة λ_{max}، وكما بيّنا ذلك في ألجدول (2). هذه النتائج تؤكد عدم وجود تداخلات طيفية بين أصباغ الآزو والمواد المتفاعلة ، لذلك إستعملنا في هذه الدراسة الطريقة الطيفية الحركية في متابعة حركية تكوين أصباغ الآزو . ثم متابعة إمتصاصية الأصباغ إلى زمن تجاوز (85) دقيقة. وكما موضّح بألجداول (3-5)، وألشكل (1).

$\ln\{A_\infty/(A_\infty-A_t)\}$	$A_\infty/(A_\infty-A_t)$	$A_\infty-A_t$	Abs.	Time (min.)

0	1	0.673	0	0
0.043	1.043	0.645	0.028	2.5
0.08	1.084	0.621	0.052	5
0.12	1.127	0.597	0.076	7.5
0.159	1.173	0.574	0.099	10
0.198	1.219	0.552	0.121	12.5
0.224	1.251	0.538	0.135	15
0.254	1.289	0.522	0.151	17.5
0.27	1.309	0.514	0.159	20
0.297	1.346	0.5	0.173	22.5
0.33	1.391	0.484	0.189	25
0.363	1.438	0.468	0.205	27.5
0.42	1.516	0.444	0.229	30
0.45	1.569	0.429	0.244	32.5
0.523	1.687	0.399	0.274	35
0.561	1.753	0.384	0.289	37.5
0.615	1.849	0.364	0.309	40
0.654	1.923	0.35	0.323	42.5
0.692	1.997	0.337	0.336	45
0.731	2.077	0.324	0.349	47.5
0.769	2.157	0.312	0.361	50
0.808	2.243	0.3	0.373	52.5
0.845	2.329	0.289	0.384	55
0.884	2.421	0.278	0.395	57.5
0.925	2.521	0.267	0.406	60
0.963	2.619	0.257	0.416	62.5
1.002	2.725	0.247	0.426	65
1.04	2.828	0.238	0.435	67.5
1.078	2.939	0.229	0.444	70
1.118	3.059	0.22	0.453	72.5
	∞	0	0.673	75
			0.655	77.5
			0.65	80
			0.647	**82.5**
			0.644	**85**

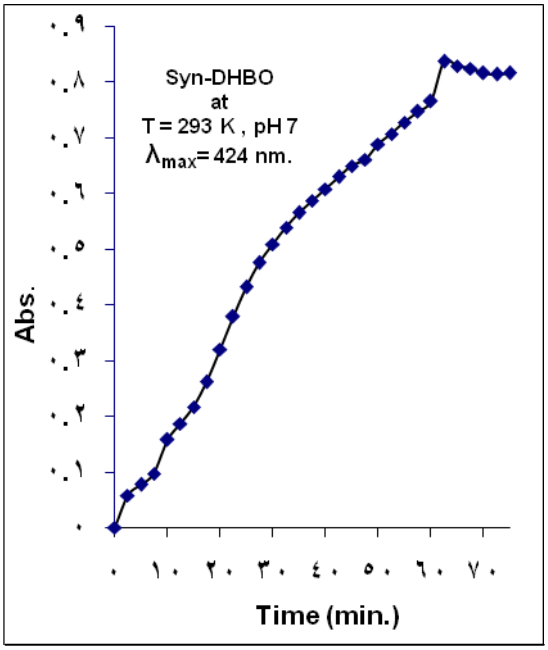
ألجدول (3): متابعة إمتصاصية ألصبغة ألمشتقة منDHBAL مقابل زمن (85) دقيقة عند درجة حرارة (10) مْ و λ_{max} = 425 nm.

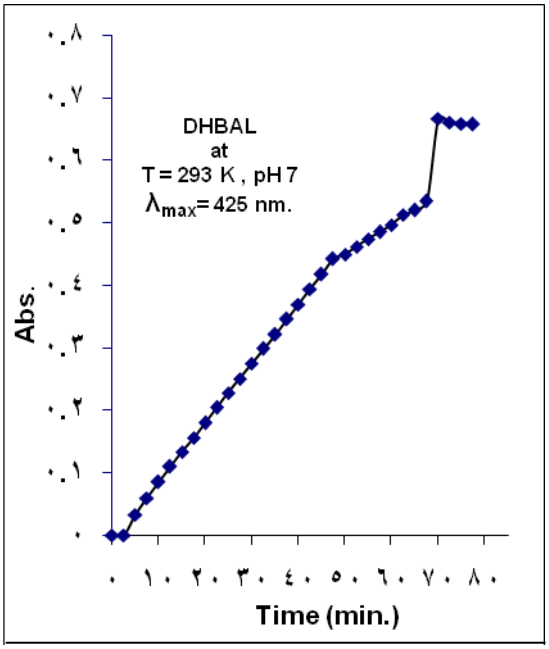
ألجدول (4): متابعة إمتصاصية ألصبغة ألمشتقة منSyn-DHBO مقابل زمن (85) دقيقة عند درجة حرارة(10) مْ و λ_{max} = 424 nm.

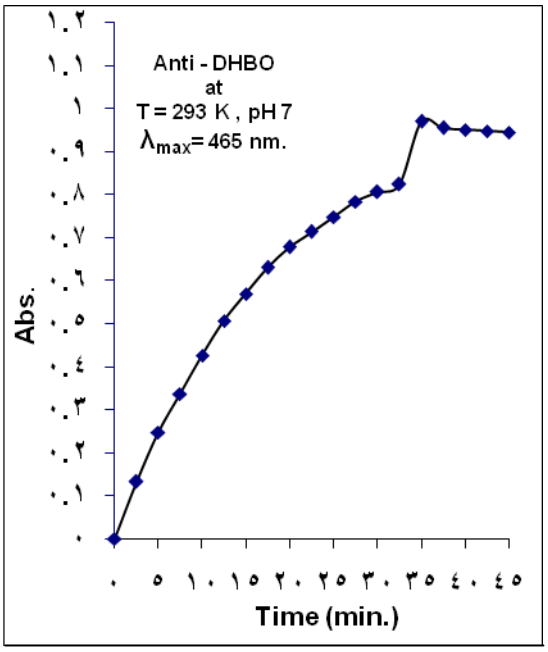
$\ln\{A_\infty/(A_\infty-A_t)\}$	$A_\infty/(A_\infty-A_t)$	$A_\infty-A_t$	Abs.	Time (min.)
0	1	0.845	0	0
0.135	1.145	0.738	0.107	5
0.272	1.312	0.644	0.201	10
0.406	1.501	0.563	0.282	15
0.541	1.718	0.492	0.353	20
0.676	1.965	0.43	0.415	25
0.81	2.247	0.376	0.469	30
0.946	2.576	0.328	0.517	35
1.08	2.944	0.287	0.558	40
1.214	3.367	0.251	0.594	45
1.35	3.859	0.219	0.626	50
1.487	4.424	0.191	0.654	55
1.621	5.06	0.167	0.678	60
	∞	0	0.845	65
			0.844	70
			0.842	75
			0.841	80
			0.841	85

ألجدول (5): متابعة إمتصاصية ألصبغة ألمشتقة من Anti-DHBO مقابل زمن (50) دقيقة عند درجة حرارة(10) مْ و λ_{max} = 465 nm.

$\ln\{A_\infty/(A_\infty-A_t)\}$	$A_\infty/(A_\infty-A_t)$	$A_\infty-A_t$	Abs.	Time (min.)
0	1	0.995	0	0
0.269	1.309	0.76	0.235	2.5
0.509	1.664	0.598	0.397	5
0.651	1.917	0.519	0.476	7.5
0.8	2.226	0.447	0.548	10
0.96	2.612	0.381	0.614	12.5
1.059	2.884	0.345	0.65	15
1.131	3.1	0.321	0.674	17.5
1.209	3.35	0.297	0.698	20
1.338	3.812	0.261	0.734	22.5
1.469	4.345	0.229	0.766	25
1.58	4.854	0.205	0.79	27.5
1.682	5.378	0.185	0.81	30
1.892	6.633	0.15	0.845	32.5
1.919	6.815	0.146	0.849	35
2.059	7.835	0.127	0.868	37.5
2.132	8.432	0.118	0.877	40
	∞	0	0.995	42.5
			0.991	45
			0.988	47.5
			0.985	50





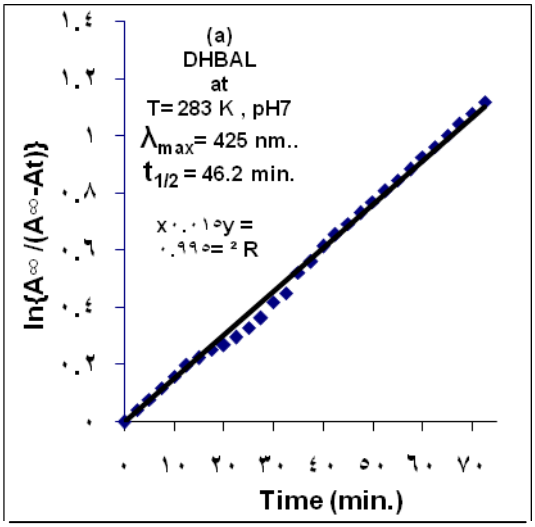


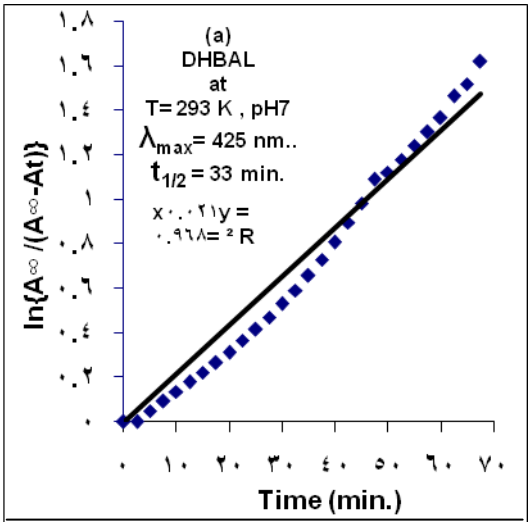
ألشكل (1): حركية إمتصاص تكوين أصباغ الآزو ألمحضّرة من مفاعلة كلّ من ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالديهايد، و سين وأنتي- ٢،٤- ثنائي هايدروكسي بنزالدوكزيم مع كاشف ملح ألصوديوم لحامض ألسلفانيليك ألمؤزوت عند (20) مْ و pH7.

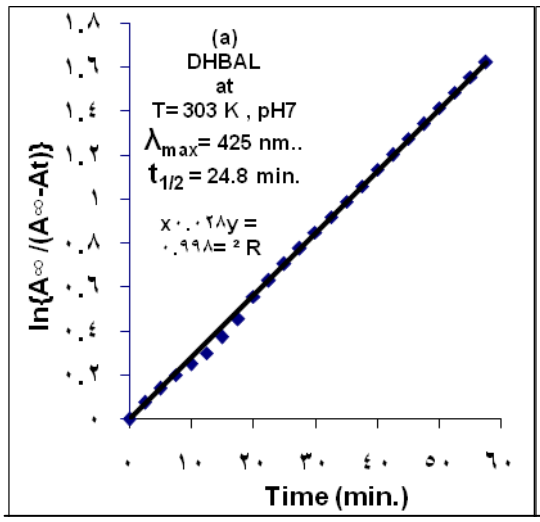
يوضح ألشكل (1) وجود علاقة طردية بين إمتصاصيّات ألأصباغ ألناتجة من ألتفاعل مع ألزمن. كما يُلحظ حصول زيادة مفاجئة بألإمتصاصيات ألمذكورة بعد مرور (42.5،65،75) دقيقة على تكوين ألأصباغ ألمشتقة من DHBAL، Syn-DHBO، Anti-DHBO على ألترتيب لرُبّما قد يعود لتحويل ألصبغة إلى صبغة متميئة في ألخطوة ألأولى بسبب تكوين

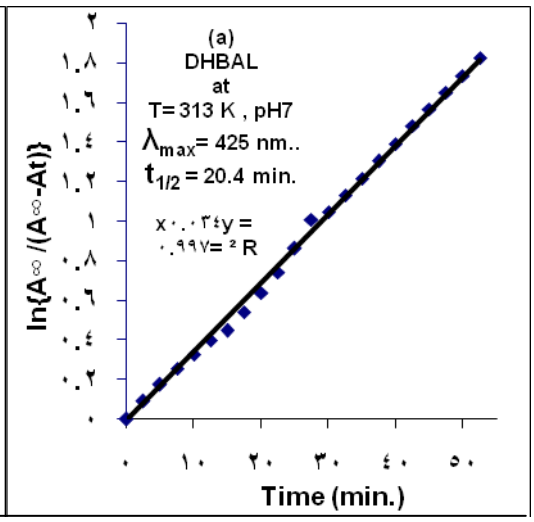
ألأواصر ألهايدروجينية بين مجموعة ألهايدروكسيل (OH) لهذه ألمُركّبات مع جزيئات ألماء في ألتفاعل، أي حصول تفاعلات ألتميؤ . وألأخير لايؤثر على قيم (λ_{max}) للأصباغ ألمتكوّنة بعد هذه ألأزمان ، وذلك لإنتهاء ألتفاعل ، وهذا مايؤكّده قيم أنصاف أعمار تفاعلاتها ألمبينة في الأشكال (2-4)(a). بنفس ألطريقة تمّت متابعة إمتصاصيّة تكوين ألأصباغ قيد ألبحث كافة وعند درجات حرارية أخرى مختلفة (10، 30، 40، 50) ^{o}م.

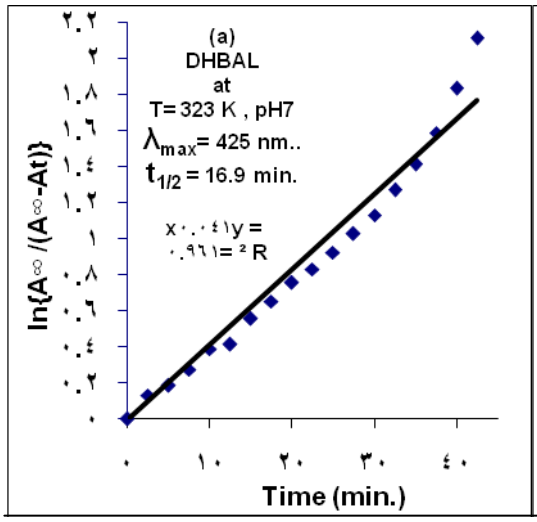
استعملنا في هذه الدراسة الطريقة التكاملية في متابعة حركية تفاعلات الأصباغ . وعند تطبيق معادلة الرتبة الأولى الكاذبة على النتائج الحركية المُستحصلة ، حصلنا على خطوط مستقيمة جيّدة وبقيم (R^2) محصورة بين (0.948 – 1.000)، تدُلُّ الأخيرة على أن تفاعل تكوين الأصباغ هو من الرتبة الأولى الكاذبة نسبةً إلى ألإيمينات . ومنها تمّ حساب ثوابت سرع ألأصباغ ألمتكّونة كافة، وعند ألدرجات ألحرارية ألمدروسة ، وألتي مكّنتنا من حساب قيم أنصاف أعمارها ($t_{1/2}$) ألتي كانت محصورة بين (10.2-46.2) دقيقة. جاءت هذه النتائج مطابقة لدراسات[3-6] سابقة حول حركية تفاعل تكوين الأصباغ. وكما مبّين في الأشكال (2-4)(a).

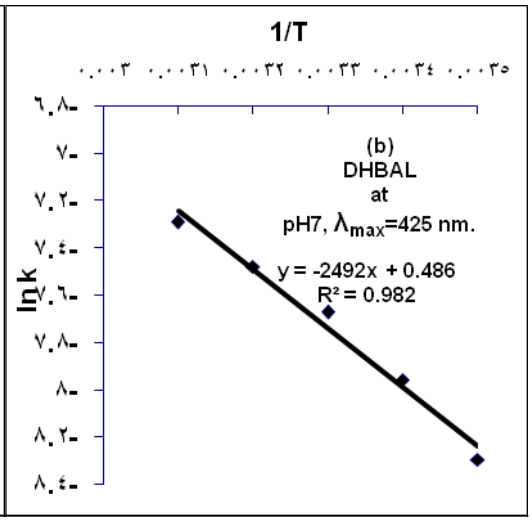








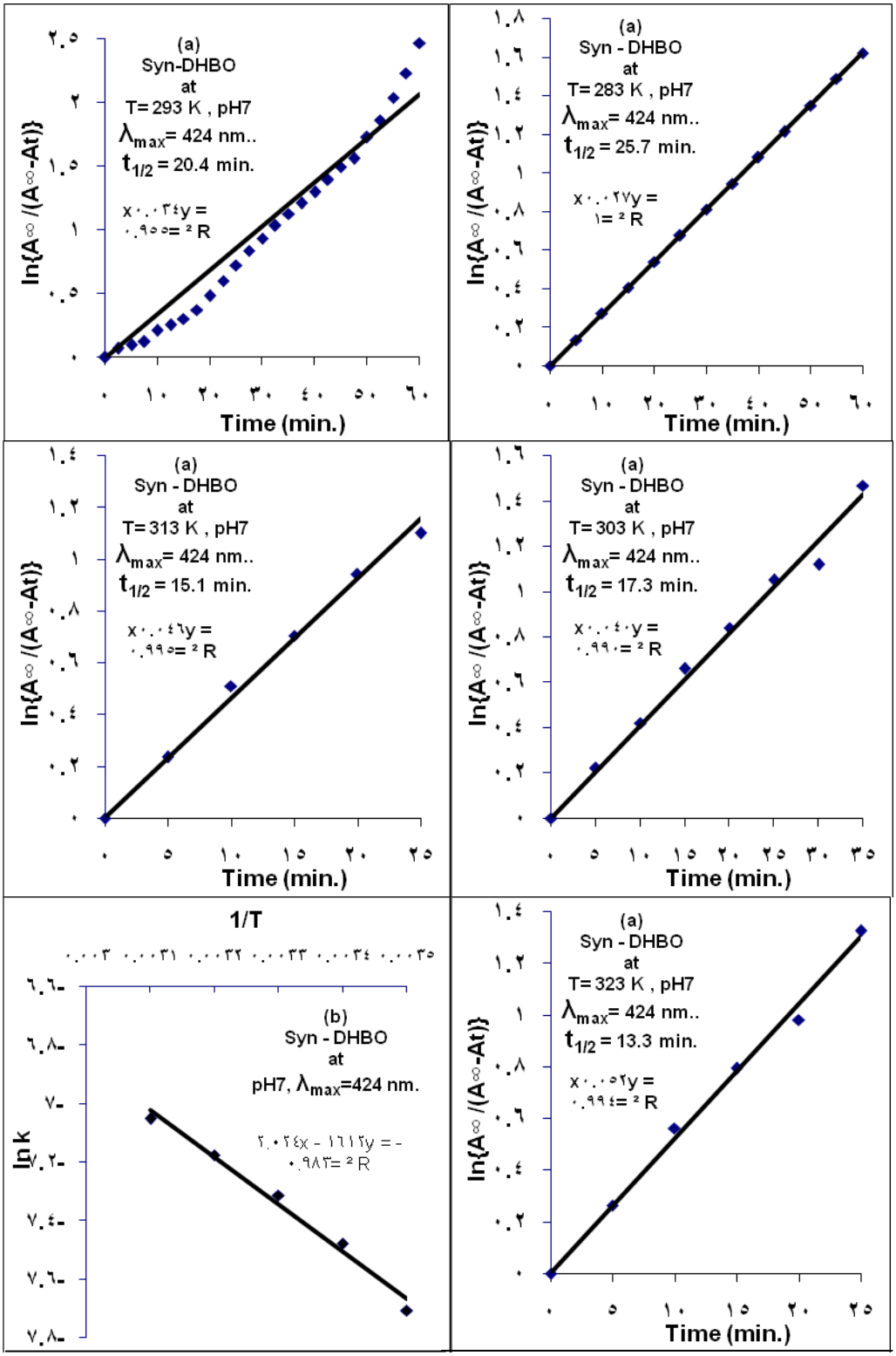




ألشكل (٢):

أ -العلاقة بين $\ln\{A_\infty(A_\infty-A_t)\}$ مقابل الزمن (دقيقة) للصيغة المشتقة من DHBAL عند pH7 بدرجات حرارية مختلفة.

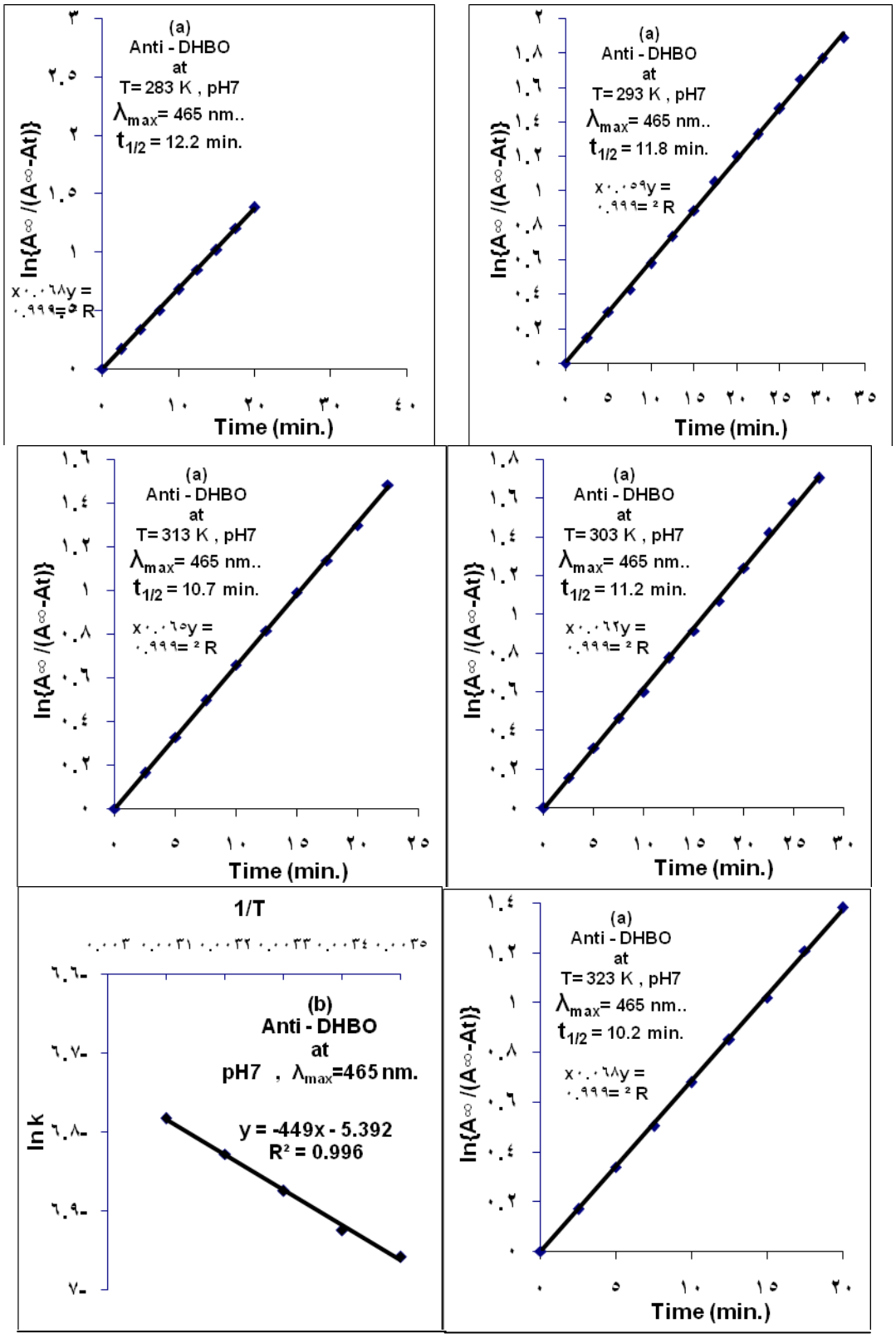
ب -علاقة ln K ضد T^{-1} لصبغة الأزو المشتقة من DHBAL عند.pH7



ألشكل (٣):

أ - العلاقة بين $\ln\{A_\infty(A_\infty-A_t)\}$ مقابل الزمن (دقيقة) للصيغة المشتقة من Syn-DHBO عند pH7 بدرجات حرارية مختلفة.

ب - علاقة ln K ضد T^{-1} لصبغة الأزو المشتقة من Syn-DHBO عند.pH7



ألشكل (٤)

أ -العلاقة بين $\ln \{A_\infty(A_\infty-A_t)\}$ مقابل الزمن (دقيقة) للصيغة المشتقة من Anti-DHBO عند pH7 بدرجات حرارية مختلفة.

ب -علاقة ln K ضد T^{-1} لصيغة الأزو المشتقة من Anti-DHBO عند.pH7

يتبيّن من الأشكال (2 – 4) (b) أنّه عند تطبيق معادلة آرهينيوس ألحركية بصيغتها ألتكاملية $\ln k = \ln A - E_a / RT$ وذلك برسم $\ln k$ مقابل مقلوب درجات ألحرارة ألمطلقة (T^{-1}) تم ألحصول على خطوط مستقيمة جيدة وبقيم (R^2) محصورة بين (0.948 – 1.000). يدُلّ ألأخير على أنّه بزيادة درجة ألحرارة يزداد ثابت سرعة ألتفاعل لكافّة ألأصباغ ألمدروسة وألذي 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 (-1.6258 0.0046)، وحُسبت طاقات تنشيطها (E_a) من حاصل ضرب القيم السالبة لإنحداراتها (-slopes) في قيمة ثابت الغاز (R)، فكانت محصورة بين (3733-20718.5). هذا بالإضافة الى أنّنا تمكّنا من الأشكال المذكورة توّاً حساب المتغيرّات الحركية لتنشيط تكوين الأصباغ كافة قيد البحث وعند الدرجات الحرارية المدروسة كافة و pH7 من ألمعادلات ألحركية ألآتية:

$$\Delta H^* = E_a - RT \text{ ----------(1)}$$

$$\Delta S^* = R \{ \ln A - \ln (\bar{K}T / h) - 1 \} \text{ ----------(2)}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \text{ ----------(3)}$$

إذ تُمثّل ($\bar{K}$) ثابت بولتزمان وقيمته ($1.38x10^{-23}J.K^{-1}$)، (h) تُمثّل ثابت بلانك وقيمته ($6.6262x10^{-34}J.s$)، لذلك حصلنا على الجدول (4) الذي يبيّن أعلى إمتصاصيّات ل تكوين الأصباغ المدروسة (A_∞)، وأزمان إنتهاء تكوينها (t_∞)، وثوابت سرع تكوينها (k)، وأنصاف أعمارها ($t_{1/2}$).

ألجدول (4): ثوابت سرع تكوين الأصباغ المدروسة كافّة مع ألمتغيّرات الحركيّة لتنشيط تكوينها عند درجات حرارية مختلفة وpH7.

رمز ألمركب	درجة الحرارة (K)	t_∞ (min.)	A_∞	ثابت السرعة k ($min.^{-1}$)	عمر النصف ($t_{1/2}$) ($sec.^{-1}$)	عامل التردد A ($sec.^{-1}$)	طاقة التنشيط E_a ($J.mol.^{-1}$)	ΔH^* ($J.mol.^{-1}$)	ΔS^* ($J.mol^{-1}.k^{-1}$)	ΔG^* ($J.mol.^{-1}$)
DHBAL	283	75	0.673	0.015	46.2	1.6258	+20718.5	+18365.6	-248.8	+88776.0
	293	70	0.666	0.021	33			+18282.5	-249.0	+91239.5
	303	60	0.659	0.028	24.8			+18199.4	-249.3	+93737.3
	313	55	0.652	0.034	20.4			+18116.2	−249.6	+96241.0
	323	45	0.645	0.041	16.9			+18033.1	-249.9	+98750.8
Syn-DHBO	283	65	0.845	0.027	25.7	0.1321	+13402.2	+11049.3	-269.6	+87346.1
	293	26.5	0.838	0.034	20.4			+10966.2	-269.9	+90046.9
	303	40	0.799	0.040	17.3			+10883.1	-270.2	+92753.7
	313	35	0.788	0.046	15.1			+10799.9	-270.5	+95466.4
	323	30	0.776	0.052	13.3			+10716.8	-270.7	+98152.9
Anti-DHBO	283	42.5	0.995	0.057	12.2	0.0046	+3733	+1380.1	-297.6	+85600.9
	293	35	0.971	0.059	11.8			+1297.0	-297.9	+88581.7
	303	30	0.946	0.062	11.2			+1213.9	-298.2	+91568.5
	313	25	0.901	0.065	10.7			+1130.7	-298.5	+94561.2
	323	22.5	0.876	0.068	10.2			+1047.6	-298.7	+97527.7

ألجدول (4) يُبيّن ما يأتي:

١. إن ثوابت سرع تكوين الأصباغ كافة قيد الدراسة هي من الرتبة الاولى الكاذبة ، وتزداد بإزيادة درجات الحرارة في المدى المحصور بين (283-323)^{o}م.

هذه الزيادة كانت متطابقة مع دراسات حركية لتفاعلات مختلفة في الأدبّيات [12].

٢. عند مقارنة ثوابت سرع تكوين الأصباغ ألمدروسة كافة عند أي درجة حرارية تبيّن بأنها كانت وفق التسلسل الآتي:

Anti-DHBO > Syn-DHBO > DHBAL

وهذا يدلُّ على أن ألشكل ألهندسي للأوكزيم المكوّن للصبغة يُغيّر من سرع تفاعلات أصباغها المتكونّة عند مختلف الدرجات الحراري ة وعند pH7، على العكس بالضبط من أنصاف أعمارها ($t_{1/2}$= ln2/k)، والتي كانت ذات تسلسل معاكس بالضبط . يُعزى ألسبب بذلك لإستقرارية هيئة الانتي بالمقارنة مع هيئة السين والالديهايد الاصلي . هذا بالإضافة الى وجود عامل الدفع الألكتروني ل Syn-DHBO وإختلاف قابلية الاصبلغ الناتجة كافة في تكوين الأواصر الهيدروجينية.

٣. كانت قيم إنثالبيات تنشيط تكوين الأصباغ كافة قيد البحث (ΔH^*)، عند الدرجات الحرارية الخمسة المدروسة موجبة، دلالة على ان تفاعل تكوين المعقّد المنشّط للتفاعل هو ماص للحرارة، وهذا يتضح من أنخفاض قيمها بإرتفاع درجات الحرارة. جاءت هذه الدراسة متفقة مع دراسات حركية[13-14] سابقة.

٤. تدل قيم (ΔS^*) السالبة عند مختلف الدرجات الحرارية المدروسة على أن المعقدات المنشطة المتكونة كافة هي أكثر إنتظاماً من المواد المتفاعلة، ويزداد إنتظامها بزيادة درجة الحرارة. إذ تُعزى قيم (ΔS^*) السالبة إلى اشتراك جزيئات الماء أو الإيثانول في الخطوة المحددّة لسرع تكوين الأصباغ المدروسة عند الدرجات الحرارية الخمسة ، وهذا بالإضافة إلى تكوين المعقد المنشّط وسرعان تحويلهُ إلى الصبغة المتميّئة . جاء السبب الأخير متفقاً[15,16] مع القيم السالبة لـ (ΔS^*) الموجودة في الجدول (4).

٥. دلّت قيم (ΔG^*) الموجبة عند الدرجات الحرارية المدروسة على أن تفاعل تكوين المعقدات المنشطة هو غير تلقائي.

ألاستنتاجات

١) تتناسب قيم متغيرات التنشيط (ΔE^*، ΔH^*) للأصباغ المتكونة كافة عكسياً مع ثوابت سرع تكوينها.

٢) تزداد ثوابت سرع تكوين الأصباغ المدروسة بازدياد درجات الحرارة. وهذا الكلام ينسجم مع العديد من التفاعلات الحركية[12,16].

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) Libor D., Jaromir K. and Vojeslav S., Journal of Collection of Czechoslovak Chemical Communications, **64** (2), 265-287, (2010).

4) Sufang1 W., Jian-qing2 L.,You-tian2 X.,Zhang-mao1 W.,Journal of Chemical Engineering of Chienese Universities,**3**(1),621,(2003).

5) Worek F., Eyer P., Aurbek N. and Thiermann H., Current Bioactive Compounds, **6**(1), 16-22, (2010).

6) Ajay, Jain1, Vinod K., Gupta1, Singh1 P. and Kumar1 A., Journal Reaction Kinetics and Catalysis Letters of Roorkee India, **43** (1), 117-125, (2005).

7) Al-Niemi M.M.H., Ph.D., Thesis, College of Education, University of, (2005). Mosul

8) Azzouz A. S. P. and AL-Niemi M. M. H., J. Edu. Sci., **22** (1), 1., (2009).

9) Finally A. and Kitchener J. A., **"Practical PhysicalChemistry"**, 6th ed., Longman green, London, (1963).

10) Azzouz A. S. P. and AL- Niemi M. M. H., Nat. J. Chem., **36**, 700-719, (2009).

11) Azzouz A. S. P. and AL-Niemi M. M. H., J. Edu. Sci., **22** (2),1, (2009).

12) Change R., **"Physical Chemistry with Application to Biological Systems"**, 1, Macmillan, London, (1977).

13) Streitwieser A. and Heathcock Jr. C. H., "**Introduction to Organic Chemistry"**, 2nd ed., Macmillan, NewYork, (1981).

14) AL-Dilami S.K., Azzouz A.S.P. and Kashmola B.D., Iraqi J. Chem., **15**, 288, (1990).

15) Azzouz A. S. P., Abdullah K. A. and AL-Niemi Kh. I., Mutah J. Res. and Stud., **10**, 77, (1995).

16) Martin A., **"Physical Pharmacy"**, 4thed., Laa and Febiger, Philadelphia, London, (1993).