



## تأثير درجة الحرارة على ثوابت تأين الاليمينات من ن - فورمايل باي بيريدين

هبة جمال المولى

عادل سعيد عزوز

جامعة الموصل- كلية التربية

### الخلاصة:

يشتمل البحث على دراسة تأثير درجة الحرارة على ثوابت تأين  $pK_a$  لبعض المركبات الاليمينية الحامضية والقاعدية المختلفة وعند ثبوت المذيب المستعمل والبالغ نسبته ١٠% ايثانول في خليط من الكحول والماء. المركبات تحت الدراسة هي بالهيات سين وانتي اوكزيم قواعد شيف الحاوية على مجاميع معوضة على حلقة بنزين الامين الاولي مثل اورثو و ميتا وبارا فينول و اورثو وبارا امينو و بارا نثرو و اورثو و ميتا وبارا مثيل وغيرها. اثبتت الدراسة الترموديناميكية أن تفاعل التأين في مثل هذه المركبات تحت الدراسة ، يصاحبه زيادة موجبة بكل من المتغيرات  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  والتي تدل على ان تفاعل التأين غير تلقائي و ماص للحرارة على الترتيب بينما تتأرجح قيم  $\Delta S^\circ$  بين الزيادة والنقصان وقد اعطي التفسير المناسب لكل حالة.

### معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠٠٩/١٢/١٦  
تاريخ القبول: ٢٠١٠/١٠/١٢  
تاريخ النشر: ٢٠١٢ /٦ /١٤

DOI: 10.37652/juaps.2010.15268

### الكلمات المفتاحية:

درجة الحرارة ،  
ثوابت تأين ،  
الاليمينات ،  
ن- فورمايل باي بيريدين.

### المقدمة

دللت التجارب على اعتماد قيم  $pK_a$  لقواعد شيف احادية الفينول على مواقع المجموعة الفينولية على الحلقة الاروماتية ويتسلسل ازدياد بارا < اورثو < ميتا . مؤخراً قامت مجموعة بحثية (٤) بتعيين ثوابت التأين عشرة احماض عضوية مشتقة من البنزوايل اسيتون والذي ميدون وبالهيئات الاليمينية المختلفة. اثبتت التجارب اعتماد  $pK_a$  للمركبات على الهيئة التركيبية للحامض وعلى عوامل اخرى موجودة في الحامض بدرجة اقل مثل الاعاقة الفراغية والواصر الهيدروجينية. هذه الدراسة ستفتح افاقاً جديدة لدراسات مستقبلية لاحقة. اجريت دراسات سابقة عن العوامل المؤثرة على بعض الثوابت الفيزيائية مثل ثوابت التأين (٦,٥) لعدد من قواعد شيف والاكزيمات وثوابت استقرار (٧) معقدات الازوتة الناتجة من مفاعلة الاليمينات مع حامض السلفانيليك المؤزوت. وقد تبين اعتماد هذه الثوابت على عدة متغيرات فيزيائية مما شجعنا على القيام بهذه الدراسة.

البحث الحالي هو امتداد للدراسات الاربع الاخيرة وهو يعنى بدراسة تأثير درجة حرارة على قيم  $pK_a$  ولاربعة عشرة مركب اميني جديد محضرة من المركب الام ن- فورمايل باي بيريدين وهي بالهيئات سين وانتي اوكزيم مع قواعد شيف حاوية على تعويضات مختلفة.

قام عدد من الباحثين (١) بتعيين الخصائص الحامضية والقاعدية لمركب  $4-(2\text{-pyridyl azo})\text{-resorcenol}$  في خليط مائي مع الاسيتو نايترايل مستعملين بذلك الطريقة الفوتومترية المتعددة الاطوال الموجية. توصل الباحثون الى ان حساب ثوابت الحامضية للتفاعلات المتوازنة فضلاً عن دقة الطريقة الفوتومترية والتي اوصلت الى استنتاج علاقة خطية بين الثوابت الحامضية والكسر المولي لمذيب الاسيتونايترايل في الخليط. قام عدد من الباحثين (٢) في عام ٢٠٠٧ بتعيين  $pK_a$  للمركبات التي لانتوب في الماء مستعملين بذلك المطياف الفوتومتري والجهد الكهربائي. توصلت الدراسة والى حساب ثوابت التفكك لخمسين مركباً كيميائياً بهيئات حوامض وقواعد لويس الامفوتيرية.

قام عدد من الباحثون (٣) بتعيين ثوابت التأين لاربعة احماض لقواعد شيف المحضرة من تفاعل بنزل مع امينات اولية مثل اورثو ، ميتا وبارا فينول و ٤- امينو- ٢- هايدروكسي حامض البنزويك. استخدمت الطريقة المجهادية لتعيين  $pK_a$ .

\* Corresponding author at: University of Mosul - College of Education, Iraq;

الجدول (١) الاسماء والصيغ التركيبية للمركبات المحضرة

Comp. No.	Nomenclature	Structure
1	syn-N-formyl pipyridine aldoxime	
2	anti-N-formyl pipyridine aldoxime	
3	Pipyridine-N-formylnylidine-p-aminophenol	
4	Pipyridine-N-formylnylidine-m-aminophenol	
5	Pipyridine-N-formylnylidine-o-aminophenol	
6	Pipyridine-N-formylnylidine-p-phenylenediamine	
7	Pipyridine-N-formylnylidine-o-phenylenediamine	
8	Pipyridine-N-formylnylidine-4-nitro-o-phenylenediamine	
9	Pipyridine-N-formylnylidine-p-toluidine	

طرق العمل:

المواد الكيماوية المستعملة في البحث مجهزة من شركات عالمية مثل BDH و Fluka وقد استعملت مباشرة من دون تنقية. حضرت كافة اوكزيمات سين وأنتي وقواعد شيف المتنوعة من مركب ن- فورمايل باييريدين بطريقة قياسية<sup>(١)</sup>. شخصت المركبات بأستعمال طرق فيزيائية متنوعة مثل اطياف IR , UV ودرجات الانصهار بالاضافة الى الكشوفات المتنوعة والتي شملت استعمال كواشف<sup>(٢)</sup> كلوريد الحديدك و ٢ ، ٤ - ثنائي نتروفنيل هيدرازين والمذكورة سابقاً بدراسة<sup>(١)</sup> ماضية.

تعيين ثابت التأين:-

تعيين ثابت التأين pKa<sup>(١٣)</sup>

احتسبت كافة قيم ثابت التأين من قيم الدالة الحامضية pH بعد اجراء التسحيح المجهادي وذلك من خلال معادلة (Henderson- Hasselbalch) والمرجحة ادناه :-

١. للمواد الحامضية المسححة ضد القواعد

$$pKa = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \dots (1)$$

حيث يمثل كل من [HA] و [A<sup>-</sup>] تركيز الحامض المتعادل وتركيز القاعدة القرينة للحامض على التوالي.

٢. للقواعد المسححة ضد الحامض

$$pKa = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \dots (2)$$

حيث يمثل كل من [B] و [BH<sup>+</sup>] تركيز القاعدة المتعادلة وتركيز الحامض القرين للقاعدة على التوالي.

ويتم ايجاد كل من [HA] و [A<sup>-</sup>] و [B] و [BH<sup>+</sup>] اعتماداً على معادلات التوازن البروتوني (PBE) والمذكورة في اهم الاديبيات<sup>(١٣)</sup> المتخصصة.

عملياً يسحب ٥٠ ml من محلول ١٠<sup>-٢</sup> M من الحامض تحت الدراسة وتوضع داخل خلية القياس. تضاف خمسة مرات كل منها ml ٠.٥ من قاعدة NaOH 0.1M وتسجل الدالة الحامضية للخليط بعد المزج كل مرة. بالنسبة للقواعد تحت الدراسة تكرر الفقرة السابقة وتستبدل المادة المسححة بحامض HCl.

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_a \dots (3)$$

ان كافة اشارات ( $\Delta G^{\circ}$ ) الموجبة دليل على ان تفاعل التأين هو غير تلقائي، كانت هذه النتيجة متوقعة لان جميع مركبات اليمينات الواردة في هذه الدراسة تحتوي على اواصر تساهمية يستصعب تأينها بالمقارنة مع الاواصر الايونية، ذلك يؤكد ان تفاعل التأين هو غير تلقائي.

اما قيم حرارة التأين للتفاعل ( $\Delta H^{\circ}$ ) فقد حسبت في كافة الدرجات الحرارية الخمسة ومن معادلة (9) فانت هوف التكاملية المتمثلة بـ :-

$$\ln K_a = \text{constant} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \dots (4)$$

اذ ان :

K : ثابت التأين للحامض او القاعدة

R : ثابت الغاز = 8.314 جول.مطلقة-1.مول-1

T : درجة الحرارة المطلقة

وعند رسم المعادلة (4) أي  $\ln K_a$  ضد T-1 سنحصل على خط مستقيم بميل سالب والذي يساوي الى ( $-\Delta H^{\circ}/R$ ).  
تم الاستعانة ببرنامج (Microsoft Excel) في الحاسبة الالكترونية لرسم المعادلة (4) لكافة الحوامض والقواعد المحضرة. ويمثل الشكلين (1-2) بعض الرسومات النموذجية التي حصلنا عليها باستخدام الطريقة المذكورة. تراوح قيم معامل الارتباط (Correlation coefficient) بين (0.9971-0.9213).

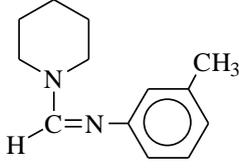
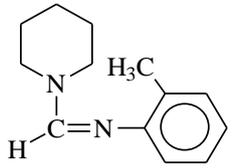
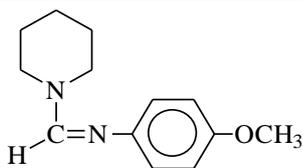
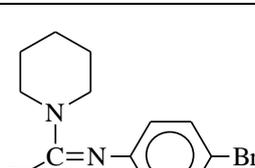
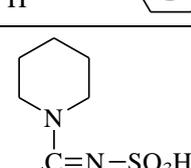
ان الاشارات الموجبة لكافة قيم ( $\Delta H^{\circ}$ ) المستحصلة دلت على ان تفاعل التأين هو ماص للحرارة. وهذه النتيجة مطابقة تماما لما هو متوقع من الناحية النظرية القائمة على كسر الاصرة الكيميائية وانفصال الجزيئة الى ايونات موجبة وسالبة (أي حدوث عملية التأين) عند امتصاص الجزيئة للحرارة.

كذلك فقد حسبت قيم ( $\Delta S^{\circ}$ ) لتفاعل التأين في الدرجات الحرارية الخمسة وبالاتتماد على المعادلة (5) :-

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \dots (5)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{(\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})}{T}$$

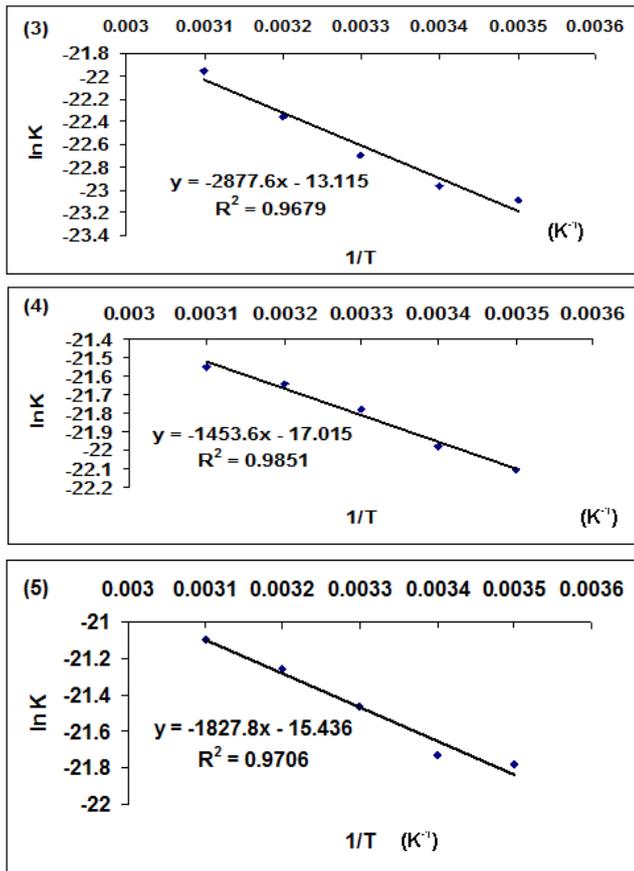
$$\Delta S^{\circ} = S_2 - S_1 \dots (6) \quad \text{ان } \Delta S^{\circ} \text{ تمثل}$$

Comp. No.	Nomenclature	Structure
10	Piprydine-N-formylnylidine-m-toludine	
11	Piprydine-N-formylnylidine-o-toludine	
12	Piprydine-N-formylnylidine-p-anisidine	
13	Piprydine-N-formylnylidine-p-bromoaniline	
14	Piprydine-N-formylnylidine sulphamic acid	

## النتائج والمناقشة

يتطلب الحصول على المتغيرات الترموديناميكية لتفاعل تأين الاحماض تعيين pKa لكل مادة في خمسة درجات حرارية محصورة بين المدى (283-323) مطلقة. تم حساب ثوابت التأين Ka لمركبات اليمينات المختلفة قيد الدراسة عند ثبوت المذيب المستعمل والبالغة نسبة الكحول فيه 10%. ودونت النتائج المستحصلة في الجدول (2) والتي تظهر عموما ارتفاعا تدريجيا بقيم ثوابت التأين عند ارتفاع درجة الحرارة، وقد شجعنا الارتفاع التدريجي بقيم ثوابت التأين على دراسة ترموديناميكية التأين، أي استخراج المتغيرات الترموديناميكية والتي هي : التغير بطاقة جيبس الحرة ( $\Delta G^{\circ}$ ) و التغير بحرارة التأين ( $\Delta H^{\circ}$ ) و التغير بالانتروبي للتأين ( $\Delta S^{\circ}$ ). والجدول (2) يوضح النتائج المستحصلة.

حسب التغير في قيم طاقة جيبس الحرة للتفاعل ( $\Delta G^{\circ}$ ) في كافة الدرجات الحرارية الخمسة من المعادلة (10,8) :-



الشكل (٢): يوضح العلاقة البيانية بين  $\ln K$  ضد مقلوب درجة الحرارة المطلقة

(٣): بايريدين-ن-فورمائلنايلدين-p-امينوفينول

(٤): بايريدين-ن-فورمائلنايلدين-m-امينوفينول

(٥): بايريدين-ن-فورمائلنايلدين-o-امينوفينول

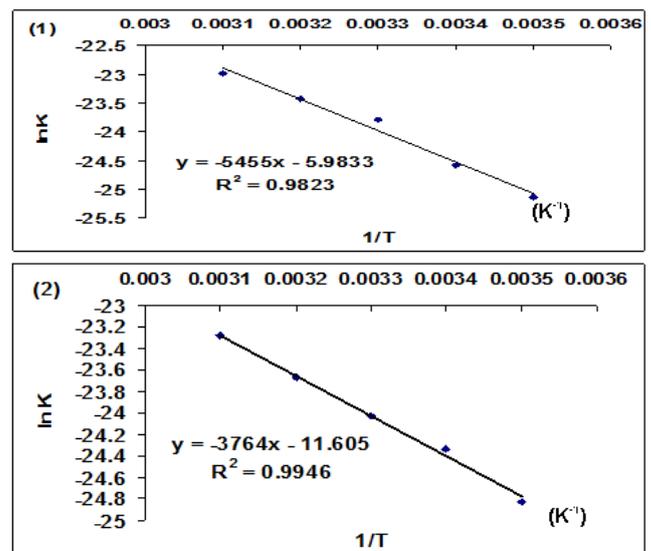
الجدول (٢): المتغيرات الترموديناميكية لثوابت تأين الاوكزيمات وقواعد شيف في مذيب مزيج من الماء والايثانول

Comp. No.	Temp. K	$\ln k_{av}$	$\Delta G^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
I	283	-25.130	59127	45049	-49.74	60330	45257.2	-49.74
	293	-24.592	59906	45330	-49.74			
	303	-23.787	59923	44850	-49.74			

حيث: S2 انتروبي نواتج تفاعل التآين ، S1 : انتروبي المواد المتفاعلة نظريا  $\Delta S^\circ$  هي مقياس العشوائية والتي يجب ان تكون موجبة لان تفاعل التآين يؤدي الى زيادة العشوائية، أي توليد الايونين الموجب والسالب عند تآين أي حامض مثلاً.

وبالرجوع الى الجدول (٢) نلاحظ فيه قيما واشارات سالبة والتي تعني ان انتروبي النواتج اقل من انتروبي المواد المتفاعلة، ويحصل ذلك بسبب تداخلات المذيب مع المواد الناتجة مما يسبب زيادة في انتظام جزيئاتها. وان حالة تداخلات الايون السالب (A-) الناتج من تآين الحامض (HA) مع المذيب القطبي والحاوي على ١٠% كحول تكون واردة الاحتمال بشكل كبير بسبب قوة التجاذب الالكتروستاتيكي بين (A-) وجزيئات المذيب الحاوي على (H+) او بفعل الاواصر الهيدروجينية وخصوصا البيئية. وجاء الاستنتاج (I1) الاخير منسجما مع الاواصر الهيدروجينية في المركبات بالارقام (١ و ٦) وهذا تأكيد اضافي لما حصلنا عليه من نتائج الاشعة تحت الحمراء.

اذ جاءت هذه النتائج منسجمة مع المركبات بالارقام (١-٧، ٩، ١٣، ١٤)، اما المركبات الاخرى بالارقام (٨، ١٠-١٢) فقد كانت اشارة  $\Delta S^\circ$  لها موجبة، وهذا يعني انطباقها مع تفاعل التآين للحامض او القاعدة. واخيرا نقول ان الدراسات الترموديناميكية كانت في اتفاق تام مع دراسات اخرى (٩، ٦-٥).



الشكل (١): يوضح العلاقة البيانية بين  $\ln K$  ضد مقلوب درجة الحرارة المطلقة (١): سين-فورمائل بايريدين الدوكزيم (٢): انتي-ن-فورمائل بايريدين الدوكزيم

7			6					5					Comp. No.	
303	293	283	323	313	303	293	283	323	313	303	293	283	323	313
-11.095	-11.223	-11.148	-14.073	-14.412	-14.640	-14.758	-15.063	-21.101	-21.260	-21.467	-21.731	-21.779	-21.551	-21.640
-	-	26228	37793	37505	36881	35950	35442	56646	55324	54077	52937	51243	57873	56314
-	-	3998	19232	19519	19470	19114	19180	15212	15154	15191	15335	14924	12180	12036
-	-	-78.55	-57.45	-57.45	-57.45	-57.45	-57.45	-128.33	-128.33	-128.33	-128.33	-128.33	141.45	-141.45
28164	36714											54049	$\Delta G^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	
4101	19303											15163.2	$\Delta H^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	
-78.55	-57.45											-128.33	$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	

4			3					2					Comp. No.	
303	293	283	323	313	303	293	283	323	313	303	293	283	323	313
-21.779	-22.980	-22.110	-21.955	-22.355	-22.693	-22.962	-23.090	-23.276	-23.668	-24.023	-24.331	-24.826	-22.982	-23.433
54685	53544	52016	58958	58174	57167	55935	54328	62505	61591	60534	59271	58413	61716	60979
12001	12095	11982	23631	24045	24128	23889	23470	31341	31391	31299	31001	31108	45648	45409
141.45	-141.45	-141.45	-109.36	-109.03	-109.03	-109.36	-109.03	-96.48	-96.48	-96.48	-96.48	-96.48	-49.74	-49.74
54886	569127											60463	$\Delta G^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	
12058.8	23832.6											31228	$\Delta H^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	
-141.45	-109.195											-96.48	$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	

13				12				11				Comp. No.	
293	283	323	313	303	293	283	323	313	303	293	283	323	313
-7.052	-7.302	-7.521	-5.611	-5.883	-6.091	-6.364	-7.121	-7.265	-7.258	-7.566	-9.497	-5.377	-5.626
-	17787	17694	14601	14820	14837	14973	19122	18906	-	-	22346	14440	14640
-	12443	12532	19730	19785	19638	19611	52898	51637	-	-	51939	20997	20995
-18.23	-18.23	-18.23	+16.38	+16.38	+16.38	+16.38	+104.57	+104.57	+104.57	+104.57	+104.57	+20.30	+20.30
18075	14755				20154								
12548.25	19719				52158								
-18.23	+16.38				+104.57								
													$\Delta G^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
													$\Delta H^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>
													$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

10				9				8				Comp. No.	
293	283	323	313	303	293	283	323	313	303	293	283	323	313
-5.882	-6.037	-6.431	-10.132	-10.391	-10.458	-10.719	-6.970	-6.890	-6.970	-6.740	-8.580	-10.952	-11.089
14818	14706	15129	26365	26177	25475	25221	18716	17930	-	-	20188	29410	28856
20989	20655	20875	14643	14709	14386	14210	37201	35842	-	-	36383	4037	4268
+20.30	+20.30	+20.30	-38.84	-38.84	-38.84	-38.84	57.22	57.22	-	-	57.22	-78.55	-78.55
14747	26021				18945								
20902	14493				36475.3								
+20.30	-38.84				57.22								
													$\Delta G^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
													$\Delta H^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>
													$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

المصادر

1. J.Chasemi, Sh. Ahmed, M.Kubista and A.Forootan (2003) Determination of acidity constants of 4-(2-pyridylazo) resorcinol in binary mixture. J.Chem.Eng.Data 48:5.
2. G.Uolgyi, R.Ruzi, K.Box J.Comer, E.Bosch and K.Takacsnorak, (2007) Potentiometric and spectrophotometric pKa determination of water insoluble compound J.Anal.Chim.Acta 583: 418.
3. A.S.P.Azzouz, M.S.Saeed and Kh.I.Al-Niemi (2006) Determination of ionization constants for some aromatic Schiff bases derived from benzil J.Edu.Sci. 18(2):1.
4. A.S.P.Azzouz and F.H.Al-Maree (2008) determination of structure of some oxime and phenol derived from benzyol acetone and dimedone by physical means (Arabic) J.Edu.Sci. 21(1):1.
5. A.S.P.Azzouz, M.S.Saeed and Kh.I.Al-Niemi (2006) Determination of ionization constants for aliphatic Schiff bases derived from benzil and some other acids J.Edu.Sci. 18(4):1.
6. A.S.P.Azzouz and F.H.Maree (2008) Determination of  $K_a$  for some oximes and phenolic compounds derived from benzyol acetone and dimedone by conductimetry J.Edu.Sci. 21(1):1.
7. A.S.P.Azzouz and A.N.Obed Agha (2008) The influence of temperature , pH and the type of oxime isomerism on the stability constants values of some azo dyes Nat.J.Chem. 30:251.
8. K.J.Laidler and J.H.Meiser (1999) "Physical Chemistry", 3<sup>rd</sup> ed., Houchton Mifflin Company, New York.
9. A.S.P.Azzouz and N.A.Al-Azzawi (2002) The envirimental factors affecting the pKa values of benzaldoximes J.Edu.Sci. 14(1):20.

Comp. No.	Temp. K	$\ln k_{av}$	$\Delta G^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$G^\circ$ $\Delta$ J.mol <sup>-1</sup>	$H^\circ$ $\Delta$ J.mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ $\Delta$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
14	313	-7.027	18286	12577	-18.23	49707	31150	-61.24
	323	-6.902	18532	12641	-18.23			
	283	-20.512	48263	30930	-61.24			
	293	-20.081	48917	30973	-61.24			
	303	-19.888	50100	31545	-61.24			
	313	-19.251	50097	30927	-61.24			
	323	-19.045	51157	31375	-61.24			

درس عامل تأثير درجة الحرارة على ثوابت تأين الاحماض او القواعد تحت الدراسة وبالأرقام (١٤-١) وذلك عن طريق تغيير درجة الحرارة اثناء القياس وعند ثبوت المذيب المستعمل ذو نسبة الكحول ١٠%.

درست المتغيرات الترموديناميكية لتفاعل التأين للمركبات المذكورة اعلاه وتبين من خلالها ان انتالبيات التأين  $\Delta H^\circ$  هي موجبة والتي تعني ان عملية التأين ماصة للحرارة. الطاقات الحرة للتأين ( $\Delta G^\circ$ ) هي موجبة والتي تدل على ان عملية التأين هي غير تلقائية. اخيرا كانت قيم انتروبيات التأين ( $\Delta S^\circ$ ) موجبة او سالبة للمركبات والتي اعطي لها التفسيرات المناسبة. وتوصلنا الى ان نتائج المتغيرات الترموديناميكية كانت مطابقة للادبيات<sup>(4,9,12)</sup>.

12. A.S.P.Azzouz and Kh.I.Al-Niemi (2004) Determination of pKa values of a new imines and dibenzamide derivative using a novel potentiometric method J.Edu.Sci. 16(1):59.
13. A.Albert and E.P.Serjeant (1984) The determination of ionization constants 3<sup>rd</sup> ed. Chapman and Hill London.
10. J.Hine, (1962), "Physical Organic Chemistry" , McGraw Hill Book Company, Inc, London, pp.33,50-65.
11. H.J.S.Al-Mula (2008) Determination of Ka of some compounds derived from N-formyl pipyridine and study some factors affecting on their acidity M.Sc, Thesis, Mosul University.

## EFFECT OF TEMPERATURE ON IONIZATION CONSTANTS OF IMINES FROM N-FORMYL PIPYRIDINE .

H.J.ALMOULA

A.S.P. AZZOUZ

### ABSTRACT:

The project is concerned with the influence of temperature on the values of ionization constants for some acidic and basic compounds at fixed solvent 10% ethanol in a mixture of ethanol water. These imines are in a forms of syn and anti oximes and Schiff bases having a substituents on benzene ring of primary amine as o , m , p- phenol , o , p-amine groups, p-nitro, o , m , p- methyl and others.

The thermodynamics of ionization for compounds confirm that ionization reactions are accompanied by an increase of parameters  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta H^\circ$ . These mean that ionization reactions are non spontaneous and endothermic respectively. Values of  $\Delta S^\circ$  can be either of negative or positive signs. These values are discussed in details.