العوامل المؤثرة على حامضية اوكزيمات وفواعد شيف المشتقة من مركب بنزل وبعض المركبات الاخرى

عادل سعيد عزوز و محمود شاكر سعيد و خليل ابراهيم النعيمي
قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة الموصل

(NJC)
(تاريخ الاستلام 2006/5/13) **(تاريخ القبول 2007/2/18)**

الخلاصة

يتضمن البحث دراسة اربعة عوامل تجريبية مؤثرة على حامضية 17 مركبا ايمينيا حامضيا والمشتقة من بنزل وفورفرال الدهايد. وهي ايزومرية سين وانتي في الاوكزيمات، النسبة المئوية لمذيب الكحول المائي، القوة الايونية للمحلول، ودرجة الحرارة اثناء القياس. لقد اثبتت الدراسة ان كلاً من العوامل التجريبية المذكورة أعلاه هي مؤثرة على الحامضية والتي خلاصتها ما يأتي:

1. تتاثر الحامضية pKa للمركبات الحامضية المختلفة تحت الدراسة بالاتجاهين السالب والموجب بتغير درجات الحرارة. كما حسبت ثرمودايناميكية التأين للحوامض والتي دلت انها غير تلقائية.
2. الايزومر α-BMO هو اكثر حامضية من الايزومر β-BMO بينما حصل العكس عند دراسة الايزومرات الهندسية في اوكزيمات FAO .
3. زيادة القوة الايونية للمحلول تؤدي الى زيادة الحامضية الى حد معين ثم تقل بعدها.
4. ان زيادة النسبة المئوية في المذيب الكحولي-المائي لمركب α-BMO يصاحبه انخفاض الحامضية.

Abstract

The research is concerned with the studying of four experimental factors that affecting the acidity of 18 imines acids compounds derived from benzil and furfuryl aldehyde. These factors are syn and anti isomers in oximes, percentage of alcohol in alcohol-water solvent, ionic strength of solution and temperature during measurements. The study confirms that each of the experimental factors mentioned above are affecting the acidity which summarized as follows:

1. The pKa of acidic compounds are affected in either positive or negative directions by changing temperature. The thermodynamics of ionization reactions are calculated that prove to be non spontaneous from the positive sign of ΔG.
2. α-BMO isomer has greater acidity if compared with its analogue β-BMO. The reverse of this result is true on comparing geometrical isomers of oximes derived from FAO.
3. The increase in ionic strength of the medium is accompanied by an increase in acidity of acid, reaching to a maximum value, and than decreased.
4. The increases of alcohol in alcohol-water solvent mixture during pKa determination is accompanied by a decrease of acidity.

المقدمة

خلال العقود الاخيرة اهتم الباحثون بالدراسات الطيفية المختلفة للايمينات مثل اطياف UV[1-3] و IR[4] و NMR[5،6] واطياف الكتلة[5،7] بجانب الدراسات الاخرى المتضمنة على التكتل[3،8] وقياس قيم ثوابت التأين[9،10].

لقد تاكد لدى الباحثين ان الطريقة الجهدية[11] هي الافضل والمستعملة عند دراسة الحامضية pKa للعديد من الحوامض والقواعد وبدرجات حرارة مختلفة. ومن الغريب ان نلاحظ فيها عدم وضوح سبب تغير pKa بتغيرات درجات الحرارة. الدراسة التي بايدينا هي استمرارية لثلاث دراسات، الاولى تهتم بتاثير المعوضات، الاواصر الهيدروجينية الضمنية وعامل الاعاقة الفراغية على قيم pKa[12] للاوكزيمات. اما الدراسة الثانية فانها تهتم بتأثير[13] درجة الحرارة و القوة الايونية على ثوابت تأين البنزالدوكزيمات ايضا. والدراسة الثالثة فقد اختصت بتأثير الايزومرية وتغير النسبة المئوية للمذيب الكحولي-المائي على قيم pKa للمركبات المذكورة[6] اخيرا.

لما كانت ثوابت الحامضية Ka هي احد اشكال ثوابت التوازن للتفاعلات المتأينة للحوامض او القواعد، وبما ان الاخيرة تتأثر بعوامل عدة، لذلك وضعت خطة عامة وشاملة لدراسة عوامل فيزيائية مؤثرة على ثوابت الحامضية للمركبات قيد الدراسة والتي تضمنت اربعة متغيرات وهي نوع الايزومرية في الاوكزيم (سين وانتي)، درجة الحرارة، النسبة المئوية للمذيب الكحولي-المائي و القوة الايونية.

الجزء العملي

1. المواد الكيميائية المستعملة:

جميع المواد الكيمياوية المستعملة في البحث كانت مجهزة من شركتي Fluka و BDH وقد استعملت بشكل مباشر. اما هيدروكسيد الصوديوم المستعمل في التسحيح وعند تعيين الحامضية فقد قدر تركيزه بالمعايرة مع محلول 0.1 M من فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية وباستعمال دليل الفينولفثالين.

2. طريقة تحضير الاحماض العضوية:

أ. الاوكزيمات بالهيئة سين (Syn) :

حضرت الاوكزيمات بالطريقة القياسية[7،14] وذلك بتفاعل بنزل او فورفرال الديهايد بكميات مولارية متكافئة مع $NH_2OH.HCl$.

ب. الاوكزيمات بالهيئة انتي (Anti) :

حول الاوكزيم من الهيئة سين الى الهيئة انتي وذلك بالطريقة القياسية[14] المسماة طريقة غاز HCl .

جـ. قواعد شيف:

حضرت قواعد شيف بخلط بنزل او فورفرال الديهايد وبكميات مولارية متكافئة من الامين الاولي المناسب وفق الطريقة القياسية[3،10].

3. اسماء الاحماض المحضرة ورموزها:

α-Benzil monoxime (α-BMO), β-Benzil monoxime (β-BMO), α-furfural aldoxime (α-FAO), β-furfural aldoxime (β-FAO), benzilnylidene-2-hydroxy aniline oxime (B_2HAO), benzilnylidene-3-hydroxy aniline oxime (B_3HAO), benzilnylidene-4-hydroxy aniline oxime (B_4HAO), benzilnylidene-2-amino aniline oxime (B_2AAO), benzilnylidene-2-hydroxy

aniline (B_2HA), (B_3HA) benzilnylidene-3-hydroxy aniline, (B_4HA) benzilnylidene-4-hydroxy aniline, benzilnylidene-3-hydroxy-4-carboxy aniline (B_3H_4CA), benzilnylidene-N-ethanolamine (BNEA), benzilnylidene-N-ethylenediamine (BNEDA), benzilnylidene-N-1,2-propanediamine (BN-1,2-PDA), dibenzamide (DBA), benzilnylidene-N-benzoyl hydrazone (BNBH).

4. تعيين قيم pKa للاحماض العضوية:

لاجل حساب قيم pKa استعملت العلاقة[6،10] المسماة Iriving-Rossoti والتي يمكن كتابتها بالشكل الاتي:

$$n_A = Y - \frac{(v``-v`)(N^o + E^o)}{(v_o + \overline{v})T}$$

حيث Y = عدد بروتونات الحامض

v` = حجم القاعدة المكافئة للمحلول الصوري

v`` = حجم القاعدة المكافئة للمحلول الصوري والحامض المجهول

v^o = حجم الحامض المجهول

N^o = مولاري تركيز حامض $HClO_4$

E^o = مولاري تركيز القاعدة المستعملة في التسحيح

T = مولاري تركيز الحامض المجهول

n_A = نسبة عدد بروتونات الهيدروجين المتأينة في الحامض

5. الاجهزة المستعملة:

أ. جهاز قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء:
Pye-Unicam SP 1100 Infrared Spectrophotometer

ب. جهاز قياس الاشعة فوق البنفسجية: Pye-Unicam SP 8000 Spectrophotometer

جـ. جهاز قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي:
Hitachi Perkin-Elmer-NMR R-24B High Resolution, 60 MHz.

د. مقياس الدالة الحامضية:
Digital Philip-pH-Model (PW-9421)

هـ. منظم حراري:
Julabo Paratherm PT 40 PS

النتائج والمناقشة

بعد تحضير الايمينات الحامضية، ابتدأت الدراسة بتشخيص المركبات بالطرائق الفيزيائية المختلفة والتي شملت درجات الانصهار، اطياف UV و IR و NMR وجاءت النتائج مطابقة للهيئات التركيبية المختلفة وكما اشير الى ذلك بدراسة سابقة[15].

لغرض ايضاح العوامل المؤثرة على حامضية المركبات المشتقة من بنزل او فرفرال الديهايد، بذلك نرى ضرورة تقسيمه الى الدراسات الفرعية التالية:

1. تاثير الايزومرات الهندسية على حامضية الاوكزيمات:

اعتمدنا في هذه الدراسة على:

أ. ايزومرات (الفا) و (بيتا) المشتقة من مركبي بنزل وهما (α-BMO) و (β-BMO) .

ب. ايزومرات (الفا) و (بيتا) المشتقة من مركب فورفرال وهما (α-FAO) و (β-FAO) .

فيما يخص الايزومرات في (أ) اعتمدت الدراسة على مقارنة قيم pK_1 لهذين الايزومرين وعند درجة حرارة (298) مطلقة وان قيمة pK_1 لكل من الايزومرات (الفا) و (بيتا) هي (10.8100) و (11.6000) على التوالي، وهاتان القيمتان متقاربتان الا ان حامضية الايزومر (الفا) اكبر من حامضية الايزومر (بيتا) ويمكن تفسير هذه الحالة بالرجوع الى دراسة[7] حركية جديدة على هذه الايزومرات تبين من خلالها ان

الايزومر (الفا) يحتوي على اصرة هيدروجينية بينية بينما الايزومر (بيتا) يحوي اصرة هيدروجينية ضمنية اذ ان هذه الدراسة كانت مطابقة لدراسات سابقة[16].

ان قيمة ΔpKa بين هذه الايزومرات بلغت (0.79) وحدة pKa وهذا الفرق يمكن ان يتماشى مع نوع الاصرة الهيدروجينية في كل ايزومر ونعتقد انه السبب في وجود هذا الفرق في حامضية الايزومرات. اما الايزومرات في (ب) فقد درست هذه الايزومرات من الناحية الحركية في دراسة سابقة[17] وقد تبين من خلال هذه الدراسة ان نوعية الايزومر تؤثر على ثابت سرعة تفاعل اعادة ترتب بكمان بوجود حامض بيركلوريك، وقد خلصت الدراسة الى ضرورة اضافة كل من المصطلحين (سين) و (انتي) للاوكزيم عند تسمية الاوكزيمات، كل ذلك شجعنا للقيام بهذه الدراسة ومن اجل ايضاح تاثير الايزومرية على قيم pKa فقد تم ايجاد قيم pK_1 للايزومرين (الفا و بيتا) بعد تثبيت كافة الظروف الخاصة بالقياس وعند درجة حرارة (298) مطلقة والتي كانت (11.7708) و (10.6250) على الترتيب وبذلك تكون قيمة ΔpKa مساوية الى (1.1458) ويلحظ ان حامضية الايزومر (بيتا) اعلى من حامضية الايزومر (الفا) مما يشير الى ان لقوة الاصرة الهيدروجينية تاثيراً على حامضية هذه الايزومرات اذ اظهر الايزومر (بيتا) في طيف (IR) ذروة عريضة (b) في المدى (3200-3500) سم$^{-1}$ تعود لمجموعة الـ (OH) ولم يظهر للايزومر (الفا) مثل هذه الحزمة العريضة، ان وجود الحزمة العريضة في الايزومر (بيتا) تعني ان جزيئات هذا المركب تتكتل مع بعضها البعض بفعل الاصرة الهيدروجينية التي تعمل على زيادة الحامضية.

2. دراسة تاثير تغير نسبة الايثانول على قيم pKa للمركبات:

من اجل تسهيل دراسة تاثير المذيب على قيمة pKa فقد اختير مركب (α-BMO) نظرا لاحتوائه على بروتون واحد قابل للتأين عائد للمجموعة الاوكزيمية في الجزيئة وذلك لتفادي التعقيدات التي قد تحصل عند وجود اكثر من بروتون مثل التداخل (Overlapping) بينهما اثناء عملية التسحيح. يوضح الجدول (1) يوضح مكونات المحاليل لمركب (α-BMO) والنسب المئوية للايثانول في المزيج.

ان لاستخدام الخليط من المذيبات الحاوية على الماء محاسن ومساوئ وبالتحديد فان الماء افضل المذيبات المستعملة في دراسة حامضية المركبات اذا كانت المركبات قابلة للذوبان في الماء وفي بعض الاحيان تكون النتائج التي يتم الحصول عليها في مذيب ممتزج مع مذيب اخر متهمة بانها غير حقيقية ومشكوك بامرها. لحسن الحظ فان قطب الزجاج المستعمل في هذه الدراسة يكون حساسا لقياس الدالة الحامضية في مذيب كحولي-مائي قد تصل نسبته الى 95%[17]. ومن العوامل التي تؤدي دورا رئيسيا في حامضية المركبات:

1. ان المركبات العضوية المراد تعيين pKa لها تسهم في زيادة الحامضية او القاعدية للايونات في المحلول وتم التغلب على مثل هذه الصعوبات باستخدام المحلول الصوري (Blank) .
2. ان اختلاف قوة التمذوب (Solvating force) للمركبات تخلق تعقيدات في النظام المراد تعيين pKa له كما مر ذلك سابقا[18].

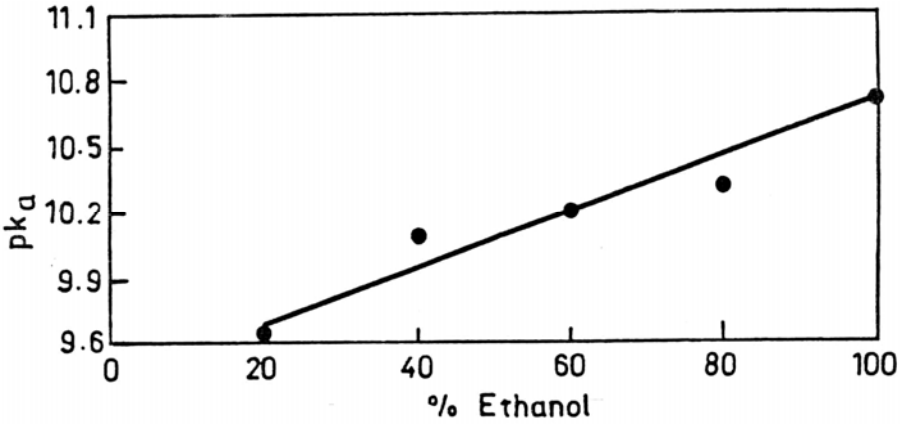
لقد اقترح Koppel و Palm التداخلات المتخصصة وغير المتخصصة بين المذيب والمذاب ويفسر الاخير بالاستقطاب[18] (Polarization) والتاثيرات الاستقطابية (Polarization effect) وحيث ان كليهما يعتمد

على ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسار للمذيب في حين ان التداخلات المتخصصة تشمل تداخلات من نوع المانح-المكتسب بين المذيب والمذاب وهي السائدة فيما اذا ما قورنت مع مذيبات لها ثوابت عزل كهربائي متشابه (Σ) . وعليه فاننا سوف نتوصل الى الاستنتاجات الاتية:

1. ان زيادة النسبة المئوية للايثانول في المزيج يصاحبه نقصان في حامضية الاوكزيم، ومن المحتمل ان يحصل ذلك فيما اذا كانت جزيئات المذاب في نسب مئوية قليلة من الكحول اذ تعمل على تمذوب[19] (Solvation) الايون السالب للاوكزيم بدرجة اكبر من تمذوب الاوكزيم الاصلي وبالعكس فان زيادة النسبة المئوية للكحول ستعمل على تمذوب جزيئات الاوكزيم الاصلي بدرجة اكبر من تذويب الايون السالب للاوكزيم.
2. ان زيادة النسبة المئوية للايثانول في المزيج تعمل على نقصان ثابت العزل الكهربائي للوسط[20،21]، ان المعنى الفيزياوي[22] للاخير يكون مصحوبا بطاقة عالية لفصل ايونات الاوكزيم من الاوكزيم الاصلي، وبعبارة اخرى يعني تقليل الحامضية ويتضح ذلك من الجدول (1) اذ نلحظ فيه زيادة في قيم pK_1 مع زيادة النسبة المئوية للايثانول (نقصان ثابت العزل الكهربائي للوسط) والشكل (1) يوضح العلاقة الخطية بين pK_1 ونسب مئوية من مذيب الايثانول تراوحت بين (20-100%).

الجدول (1): تغير قيم pK_1 لمركب (α-BMO) مع % للايثانول، ثابت العزل الكهربائي Σ و ($1/\Sigma$) عند 298 مطلقة

pK_1	% للايثانول	$\Sigma^{152-153}$	$10^3 \times (1/\Sigma)$	الملاحضات
9.6428	20	55.70	17.95	لاتوجد برتنة
10.0833	40	41.75	23.95	لاتوجد برتنة
10.2000	60	33.35	29.92	لاتوجد برتنة
10.3148	80	27.70	36.10	لاتوجد برتنة
10.8100	100	24.28	41.18	لاتوجد برتنة



الشكل (1): العلاقة الخطية بين (pK_1) مقابل النسبة المئوية للايثانول (20-100%) لمركب (β-BMO) عند 298 مطلقة

3. تاثير الشدة الايونية على قيم pKa للمركبات:

توجد معادلتان تتعلقان بثابت التأين وهما التأين الستيوكمتري (Stoichiometric) (التركيزي) والذي رمزنا له سابقا بـ (K_a^c) وثابت التأين الثيرموداينميكي والذي يرمز له (K_a^T) . ويعتمد هذان الثابتان على القوة الايونية للوسط وتتمثل العلاقة[11] التي تربط بين هذين الثابتين ودرجة التأين بالمعادلة الاتية:

$$\log K_a^c = \log K_a^T + 1.018 (\alpha C)^{0.5} \quad \ldots\ldots (1)$$

اذ ان:

α = درجة التأين للالكتروليت

C = تركيز الالكتروليت

اما المعادلة[3] التي تربط الثابتين في أعلاه مع القوة الايونية فهي:

$$pK_a^c = pK_a^T - \frac{(2n+1)AI^{1/2}}{I + bI^{1/2}} \quad \ldots\ldots (2)$$

اذ ان:

I = القوة الايونية

n = عدد الشحنات السالبة للحامض

A = ثابت ديباي-هيكل والذي يساوي (0.5091)

واذا اختزلنا الحد الاخير في المعادلة (2) بالرمز (H) عندئذ ستكون المعادلة مرتبة بالشكل الاتي:

$$pK_a^c = pK_a^T - H \quad \ldots\ldots (3)$$

او

$$\log pK_a^c = \log pK_a^T + H \quad \ldots\ldots (4)$$

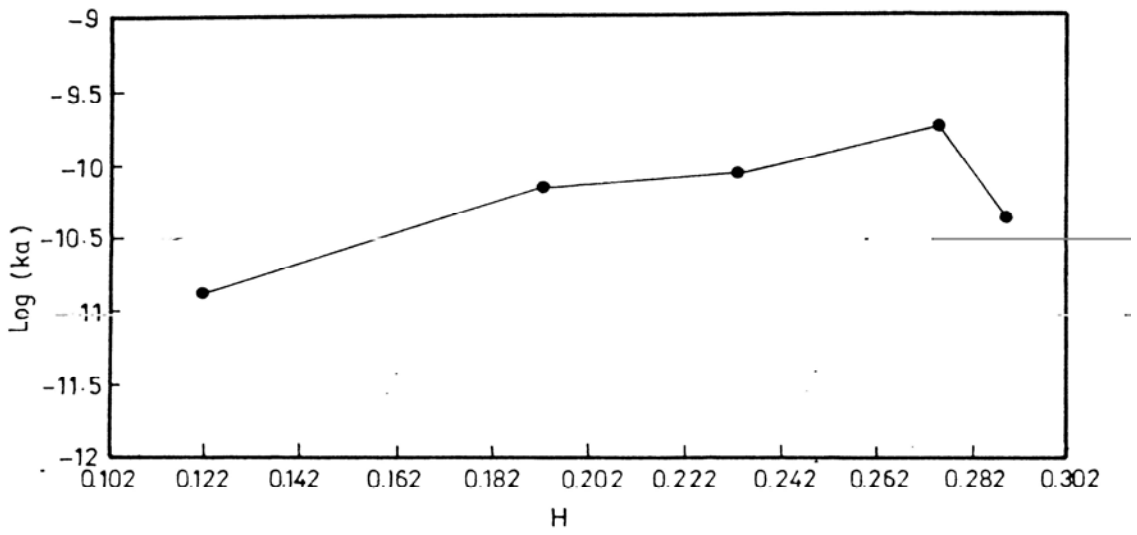
ولاجل دراسة تاثير القوة الايونية على قيم pKa للمركبات فقد اختير مركب (α-BMO) في عند درجة حرارة (303) مطلقة والنتائج مدونة في الجدول (2).

ان الذوبانية العالية لملح ($NaClO_4$) في مذيب الايثانول قد سهل انجاز هذه الدراسة وقد ابقي على تراكيز المواد الداخلة في تكوين النموذج على حالها واجري تغيير على تركيز ($NaClO_4$) فقط في مدى يقرب من (0.16 M) الى (4M) وكما مبين في الجدول (2). والجدول (2) يوضح العلاقة الرابطة بين ($\log K_1$) وتركيز ($NaClO_4$) النهائي، الشدة الايونية الكلية للمحلول و (H) المعرفة بالمعادلة (3). وبالرجوع الى المعادلة (4) وعند رسم علاقة بين ($\log K_a^c$) مقابل (H) نحصل على المنحني الموضح بالشكل (2) ويتضح منه ما ياتي:

1. ان العلاقة الرابطة بين (H) و القوة الايونية علاقة طردية.
2. ان علاقة ($\log K_a^c$) مع (H) تكون طردية في بدء الامر وتصل ($\log K_a^c$) الى قيمتها القصوى عند (9.7419-) ثم يتبع ذلك نقصان بقيمة ($\log K_a^c$) ويفسر هذا الكلام ازدياد حامضية مركب (α-BMO) بزيادة (H) و القوة الايونية ثم يتبع ذلك انخفاض عند القيمة الاخيرة. المقترح المقدم في هذا المجال هو ان زيادة القوة الايونية يصاحبه زيادة في عدد الايونات المتكونة في المحلول والذي ينعكس ايجابيا على زيادة الجهد الكهربائي للمحلول. ان الاخير ربما يعمل على توليد ثنائي القطب المحتث (Induced dipole) بجزيئة ما من جزيئات الاوكزيم. وان ثنائي القطب المحتث في الجزيئة الاوكزيمية عند اقترابه من جزيئة اوكزيمية اخرى متعادلة فانه يعمل على توليد ثنائي قطب محتث اخر في الجزيئة الثانية المجاورة لها مما يؤدي الى تكتل جزيئات الاوكزيم المختلفة مع بعضها البعض بفعل ثنائي القطب المحتث وان هذه العملية مطابقة لطريقة تكتل بعض المواد بفعل ثنائي القطب المحتث[24]، وبذلك فان جزيئات الاوكزيم المتكتلة يحصل لها نقصان في الكثافة الالكترونية حول الذرات المانحة للالكترونات مثل الاوكسجين الموجودة في المجموعة الاوكزيمية وان الاخير يعمل على اضعاف الاصرة الاوكزيمية وبذلك تزداد قابلية تأين المركب الاوكزيمي أي زيادة حامضية المركب. لقد جاءت هذه النتائج مطابقة تماما لدراسة[25] سابقة على اوكزيم (4-فلوروبنزالدوكزيم).

الجدول (2): تاثير القوة الايونية على قيم pK_1 لمركب (α-BMO) عند درجة حرارة (303) مطلقة في الايثانول

تركيز $NaClO_4$ النهائي (مولاري)	القوة الايونية الكلية للمحلول (I)	الثابت (H)	$\log K_1$
0.068	0.1	0.1223	-10.8700
0.340	0.372	0.1928	-10.1466
0.680	0.712	0.2329	-10.0594
1.360	1.392	0.2755	-9.7419
1.700	1.732	0.2893	-10.3583



شكل (2) علاقة $\log K_a^c$ ضد القوة الايونية [H] لمركب (α-BMO) عند 303 مطلقة

3. ثيرموداينميكية التأين Thermodynamics of Ionization

يعد الثيرموداينميك[26،27] من المواضيع الرئيسة في الكيمياء الفيزياوية والتي تشكل واحدا من فروع علم الكيمياء، فضلا عن اهميته البالغة في العلوم الفيزياوية والهندسية وعلوم اخرى.

تعني ثيرموداينميكية التأين التغيرات في الاشكال المختلفة للطاقة[28] المصاحبة لعملية التأين لحامض ضعيف ولتفاعل متوازن مثل:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad \ldots\ldots (5)$$

ان الاشكال المختلفة للطاقة تؤدي الى استخراج المتغيرات الثيرموداينميكية ΔG، ΔH، ΔS لعملية التأين فضلا عن ذلك المعنى الفيزياوي او التفسير لكل من المتغيرات الانفة الذكر.

لقد جرى التركيز في هذه الفقرة على استخراج المتغيرات الثيرموداينميكية لتفاعلات التأين العكسية والتي لها ثوابت تأين تم ترميزها بالرموز (pK_1 للمجموعة الاوكزيمية، pK_2 للمجموعة الفينولية، pK_4 لمجموعة NH ، pK_5 للمجموعة الكحولية، وذلك لاهميتها بالمقارنة مما حدا بنا الى استبعاد الدراسة الثرموداينميكية لثوابت تفاعل البرتنة (pK_3) وذلك لازالة التعقيدات من الدراسة. تضمنت الدراسة استخراج كافة المتغيرات الثيرموداينميكية لتفاعلات التأين في خمس درجات حرارية تقرب من (293) الى (313) مطلقة وقد دونت النتائج في الجدول (3) ويمكن من خلاله ان نبين ما ياتي:

1. احتسبت قيم ΔG كافة من المعادلة الاتية:

$$\Delta G = 2.303\ RT\ pK \quad \ldots\ldots (6)$$

حيث ان طاقة جبس القياسية ΔG^o هي دالة لدرجة الحرارة فقط وكذلك ثابت الاتزان هو دالة لدرجة الحرارة ويرتبطان مع بعضهما من خلال المعادلة اعلاه ويتضح منها كذلك العلاقة الطردية الرابطة لكل من (T, pKa) مع ΔG . ويظهر الجدول ان قيم ΔG كانت متباينة فيما بينها وفي مديات تقرب من (34-68) كيلوجول.مول$^{-1}$ وذلك لضيق المدى الحراري المستعمل ($\Delta T = 20\ ^oC$) ان الاشارات الموجبة لكافة قيم ΔG هي مؤشر على ان تفاعل تأين المركبات كافة يحصل بعملية غير تلقائية. هذه النتيجة هي في الحقيقة متوقعة بسبب ان كافة المجاميع الحامضية التي احتوتها المركبات الكيمياوية في هذه الدراسة سواء كانت اوكزيمية، فينولية هي مشتقة من مركبات عضوية حاوية

على اواصر تساهمية ضعيفة التأين والتي تحتـاج الى طاقة لاجراء عملية التأين.

2. اما قيم ΔH وفي درجات الحرارة كافـة فقـد احتسبت من معادلة فانت هـوف (Van't Hoff) التكاملية ذات الصيغة الاتية:

$$\ln K = \text{constant} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \ldots\ldots (7)$$

وبعد تحويرها بدلالة pKa تحولت الى:

$$pKa = -\frac{\text{constant}}{2.303} + \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad \ldots\ldots (8)$$

ان رسم العلاقة بين pKa مقابـل (1/T) وباستخدام برنامج (Statgraph) في الحاسـوب اعطى خطاً مستقيماً ولكافة المركبات وبقيم معامل ارتباط (Correlation coefficient) تراوحـت بـين (0.85-0.999). ان بعـض القـيم غيـر المشجعة للاخيرة تعزى الـى حـساسية طريقـة التسحيح المجهادي في القياس واعتماد pKa على اكثر من متغير مثل طبيعة المجموعة الحامضية، نوع المذيب، درجة الحرارة والقوة الايونية. امـا قيم الانحراف المعياري (Standard Error) فقد كانت معقولة وتراوحت بـين (0.0005-0.31). ويتبين من جدول النتائج خلاصـة هـي ان قـيم انثالبية التأين ΔH تتباين من مركب الـى اخـر بالاعتماد على نوع المركب الكيميائي فضلا عـن احتوائها على اشارات موجبة او سالبة، ان القـيم الموجبة والسالبة تعني ان تفاعل التأين هو ماص او باعـث للحـرارة علـى الترتيـب. ان هـذه النتيجة[25] تؤكد ما ذكـر سـابقا لعلاقـة pKa الطرديـة او العكـسية مـع درجـات الحـرارة وللمركبات المختلفة والتي اذا اجتمعت سوية فانها تؤدي بالوصول الى شكل يشبه الجرس.

3. لقد احتسبت ΔS^o و ΔS لتفاعلات التأين مـن المعادلة الاتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \ldots\ldots (9)$$

ان التغير في الانتروبي ΔS لتفاعل التأين ومن الناحية النظرية يكون فيه تحول الانتظام الى حالة اللاانتظام (التأين). ومن الطبيعي ان يصاحب ذلك زيادة في الانتروبـي للمـواد الناتجـة (S_2) بالمقارنة مع المواد المتفاعلة (S_1) وبهذا فان $S_1 < S_2$ او ($\Delta S = S_2 - S_1$) يجـب ان تكـون موجبة. في الحقيقة ان ما ذكر سابقا هـو مجـرد كلام نظري اذا تجاهلنا تداخلات المذيب مع المادة المتفاعلة او مع النواتج. وبالرجوع الـى جـدول النتائج نلحظ فيه ان ΔS تحوي قيمـا واشـارات مختلفة وهذا يؤدي الى الاحتمالات الاتية:

1. اشارة ΔS السالبة تعنـي ان انتروبـي النواتج اقل من المواد المتفاعلة ويحصل ذلك بسبب زيادة تداخلات المذيب مـع المواد الناتجة والتي تسبب زيـادة فـي انتظام جزيئات المواد الناتجة. ان حالـة تداخلات الايون السالب (A^-) الناتج من تـأين الحـامض (HA) تكـون واردة الاحتمال بشكل كبيـر بـسبب زيـادة التجاذب الالكتروسـتاتيكي بـين (A^-) وجزيئات المذيب الحاوية على (H^+) او بفعل الاواصـر الهيدروجينيـة البينيـة وبالرجوع الى الجدول يتبين بـان هـذه الحالة ربما هي اكثر شيوعا.
2. الاشارة الموجبة تحصل لحالة معاكـسة لما ورد في اعلاه أي انتظـام المـواد المتفاعلة اكثر من المواد الناتجة وتكون هذه العملية هي المحـددة لاشـارة ΔS وهـي سـائدة فـي مركبـات مثـل

(B_3H_4CA, B_4HA, B_3HA, B_2HAO).

جاءت قيم ΔS مطابقة ايضا لدراسة حديثة[25] ويتبين من النتائج ان قيم ΔS في المركب الواحد وبكافة درجات الحرارة متقاربة جدا وهذا يؤكد دقة الحسابات وعدم اعتماد (ΔS) على درجة الحرارة وفي المدى الضيق المحصور بين (293-313) مطلقة.

الجدول (3): المتغيرات الثيرموداينميكية لتأين المركبات عند شدة ايونية كلية

Symbol	pKa	T مطلقة	ΔG (J.mol^{-1})	ΔS (J.mol^{-1}.deg^{-1})	$\overline{\Delta}\overline{G}$ (J.mol^{-1})	$\overline{\Delta}\overline{H}$ (J.mol^{-1})	$\overline{\Delta}\overline{S}$ (J.mol^{-1}.deg^{-1})
a-BMO pK_1	10.7053	293	60057.49	-287.75	63024.40	-24253.50	-288.04
	10.8100	298	61680.13	-288.36			
	10.8700	303	63063.17	-288.17			
	10.9300	308	64457.59	-288.02			
	10.9900	313	65863.62	-287.91			
α-FAO pK_1	11.8332	293	66385.09	-1.8775	66796.51	+65835.42	-3.1990
	11.7708	298	67161.90	-4.4512			
	11.5961	303	67275.24	-4.7519			
	11.2533	308	66363.81	-1.7156			
B_2HAO pK_1	-	293	-	-	68231.31	+69685.50	+4.7593
	11.8799	298	67784.40	+6.3795			
	11.8050	303	68487.18	+3.9548			
	11.7454	308	69265.86	+1.3624			
	11.2444	313	67387.81	+7.3406			
B_2HAO pK_2	-	293	-	-	58623.81	18695.283	-130.70
	10.1000	298	57628.64	-130.648			
	10.0600	303	58363.50	-130.918			
	10.0000	308	58972.76	-130.771			
	9.9333	313	59530.37	-130.463			
B_3HAO pK_1	10.4620	293	58692.56	-463.708	62894.53	-77173.89	-462.27
	10.4990	298	59905.25	-459.997			
	10.8605	303	63007.63	-462.645			
	11.0700	308	65282.84	-462.521			
	11.2772	313	67584.38	-462.486			

Symbol	pKa	T مطلقة	ΔG (J.mol^{-1})	ΔS (J.mol^{-1}.deg^{-1})	$\overline{\Delta \overline{G}}$ (J.mol^{-1})	$\overline{\Delta \overline{H}}$ (J.mol^{-1})	$\overline{\Delta \overline{S}}$ (J.mol^{-1}.deg^{-1})
B_4HAO pK_1	10.4000 10.4500 10.5625 11.2030 11.9318	293 298 303 308 313	58344.73 59625.02 61278.77 66067.18 7150.40	-652.74 -646.09 -640.88 -646.03 -653.09	63364.62	-132910.43	-647.76
B_2AAO pK_4	5.7407 5.8666 5.9824 6.2000	293 298 303 308	32205.73 33473.68 24707.13 36563.11	-285.75 -285.21 -284.58 -285.98	34237.41	-51520.74	-285.38
B_2HA pK_2	11.7330 11.6916 11.5900 11.5600 11.4000	293 298 303 308 313	65822.96 66710.00 67239.86 68172.51 68320.32	-129.40 -130.21 -129.81 -130.73 -129.11	67253.13	+27907.13	-129.85
B_3HA pK_2	11.7400 - 11.5000 11.3877 10.6000	293 298 303 308 313	65862.23 - 66717.72 67156.40 63525.91	+73.66 - +68.40 +65.87 +76.41	65815.56	+87445.11	+71.08
B_4HA pK_2	11.9000 11.5600 11.2000 10.8000 10.4000	293 298 303 308 313	66759.84 65959.11 64977.25 63690.90 62327.31	+227.06 +225.93 +225.45 +225.96 +226.71	64742.71	+133289.71	+226.22

Symbol	pKa	T مطلقة	ΔG (J.mol^{-1})	ΔS (J.mol^{-1}.deg^{-1})	$\overline{\Delta G}$ (J.mol^{-1})	$\overline{\Delta H}$ (J.mol^{-1})	$\overline{\Delta S}$ (J.mol^{-1}.deg^{-1})
B_3H_4CA pK_2	11.7714	293	66038.38	+15.58	66657.53	+70603.41	+13.01
	11.7400	298	66986.16	+12.13			
	11.6428	303	67546.18	+10.08			
	11.4000	308	67228.94	+10.95			
	10.9275	313	65488.62	+16.34			
BNEA pK_5	8.0000	293	44880.56	-773.17	52486.99	-181660.99	-772.76
	8.5000	298	48499.35	-772.35			
	9.0500	303	52503.94	-772.82			
	9.5250	308	56171.55	-772.18			
	10.0750	313	60379.58	-773.29			
BNEDA pK_4	10.0000	293	56100.71	-337.68	59512.35	-42841.41	-337.79
	10.1500	298	57913.93	-338.10			
	10.2500	303	59465.79	-337.64			
	10.3700	308	61154.75	-337.64			
	10.5000	313	62926.61	-337.91			
BN-1,2-PDA pK_4	10.1000	293	56661.71	-655.50	163125.06	-135402.03	-655.2
	10.4687	298	59732.37	-654.81			
	10.8181	303	62761.65	-654.00			
	11.3833	308	67130.46	-657.57			
	11.5700	313	69339.13	-654.12			
DBA pK_4	10.3600	293	58120.33	-412.44	61987.66	-62717.91	414.98
	10.8600	298	61965.05	-418.39			
	10.6160	303	63329.62	-415.99			
	10.9433	308	64535.66	-413.16			
BNBH pK_4	10.1400	293	56886.11	-351.50	60825.21	-46105.4	-351.45
	-	298	-	-			
	10.4000	303	60336.02	-351.29			
	10.5400	308	62157.28	-351.50			
	10.6660	313	63921.45	-351.52			

المصادر

1. L.N. Ferguson and I. Kelly, ***J. Amer. Chem. Soc.,*** 1951, **73**, 3707.
2. A.A. Saeed, A.W.A. Sultan, S.A. Selman and N.A. Abood, ***Can. J. Spectrosc***., 1983, **28**, 104.
3. A.S.P. Azzouz, *Z. Phys. Chem.*, 2002, **216**, 1.
4. A.A. Saeed, N.A. Abood, N.A. Al-Mosoudi and G.T. Matti, ***Can. J. Spectrosc***., 1985, **30**, 141.
5. Ed.S. Patai, The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond, ***John Wiley, New York***, 1970, 149-180.
6. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, ***J. Edu. Sci.***, 2002, **14**, 90.
7. A.S.P. Azzouz, ***Spectroscopy Letters***, 1995, **28**, 1.
8. A.S.P. Azzouz and M.M.H. Al-Niemi, Z. ***Phys. Chem.***, 2005, **219**, 1591.
9. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, ***J. Edu. Sci***., 2004, **16**, 93.
10. A.S.P. Azzouz and Kh.I. Al-Niemi, ***J. Edu. Sci***., 2004, **16**, 59.
11. A. Albert and E.P. Serjeant, The Determination of Ionization Constants, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1971.
12. A.S.P. Azzouz, N.A. Al-Azzawi, ***Iraqi J. Chem.***, 2005, (Abstract).
13. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, ***J. Edu. Sci.***, 2002, **1,** 20.
14. J.R. Majer and A.S.P. Azzouz, ***J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1,*** 1983, **79**, 675.
15. A.S.P. Azzouz, M.S. Saeed and Kh.I. Al-Niemi, ***J. Edu. Sci***., 2005, (Accepted).
16. A. Palm and H. Werbin, ***Can. J. Chem.***, 1954, **32,** 858.
17. A.S. Azzouz, K.A. Abdullah and Kh.I. Al-Niemi, ***Mu'ta Journal for Research and Studies***, 1995, **10**, No. 7, 77.
18. R.F. Cookson, ***Chemical Reviews,*** 1974, **74**, 1.
19. R.F. Cookson and G.W.H. Cheeseman, ***J. Chem. Soc., Perkin Trans.***, 1972, **2**, 392.
20. J. Timmermans, "The Physicochemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solution", 1960, Vol. 4, Interscience Publisher, Inc., New York, p. 202.

21. R.G. Bates, "Determination of pH Theory and Practice", 1964, John Wiley and Sons, Inc., USA, 192-196.
22. J. Hine, "Physical Organic Chemistry", 1962, McGraw-Hill Book Company, Inc., London, p. 33.
23. R.A. Alberty, "Physical Chemistry", 1987, 7th ed., John Wiley and Sons, New York, p. 279.
24. R. Chang, "Physical Chemistry with Application to Biological Systems", 1977, Macmillan, London, p. 495.
25. N.A. Al-Azzawi, 1998, Ph.D. Thesis, Mosul University.
26. F. Daniels and R.A. Alberty, "Physical Chemistry", 1966, John Wiley, New York.
27. S.H. Maron and J.B. Lando, "Fundamentals of Physical Chemistry", 1965, Macmillan, New York.
28. K.K. Sharma, "Problems in Physical Chemistry", 1966, Vikas Publishing House, New York.