

دراسة التفكك الحراري لبعض مشتقات الكومارين وتعيين المعاملات الترموديناميكية للتفكك الحراري

د. عدنان الحبش*

الملخص

استخدمت طريقة التحلل الحراري الوزني (TGA) لدراسة التفكك الحراري لخمسة مركبات عضوية من مشتقات الكومارين؛ وهذه المركبات، هي:
المركب (I) (8-أمينو-4-3،1-بنزو كسازول-2-يل) - كومارين-2-ون
المركب (II) (4-إينيل كومارين-2-ون) .
المركب (III) (1-أمينو-كينولين-2-ون) .
المركب (IV) (4-4-أمينو فينيل) ثنائي آزينيل-كومارين-2-ون) .
المركب (V) (N-6-بنزوثيل-2-2-ميتل فينيل)-3-فينيل-3،6-ثنائي هيدرو بيريدين-1-يل-2-4-ميتل-أوكسو-كومارين-8-يل) أوكسي] أسيت أميد) .
يُعدّ التحلل الحراري الوزني (TGA) أحد الطرائق الأكثر شيوعاً في دراسة التفكك الحراري للمركبات. في هذه الطريقة تسخن كمية موزونة بدقة من مادة العينة المدروسة، ويقاس وزن العينة في كل لحظة؛ ويُمثل منحنى (TGA) بعلاقة الوزن (الكتلة) كتابع لدرجة الحرارة.
وأخيراً عيّنت مرتبة تفاعل التفكك وطاقة التنشيط والتوابع الترموديناميكية لعملية التفكك باتباع طريقة كوتس- ردفيرن.

الكلمات المفتاحية: حركية التفكك الحراري، طريقة كوتس - ردفيرن، TGA، مشتقات الكومارين، طاقة التنشيط، مرتبة تفاعل التفكك.

* دكتور مدرس في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

Thermal Decomposition Study of Some Coumarin Derivatives and Determination of their Thermodynamic Parameters of thermal Decomposition.

By Al Habash Adnan *

Abstract

The thermal gravimetric analysis method (TGA) was used for study of the thermal degradation for five organic compounds from Coumarin derivatives, which are :

Compound(I) : 4-(1,3-benzoxazol-2-yl)-7-hydroxy-coumarin-2-one .

Compound(II) :4-ethyl-coumarin-2-one.

Compound(III) :1-aminoquinolin-one .

Compound(IV) : 4-[(4-aminophenyl)-dizeny]-coumarin-2-one .

Compound(V): N-[6-benzol-2-(methoxyphenyl)-3-,6-dihydropyridin-1-yl]-2-oxocoumarin-8-yl]oxy]acetamide .

Finally the obtained results of decomposition reaction led to determination order, activation energy and thermodynamic parameters of decomposition process.

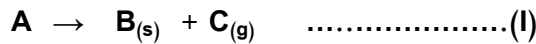
Keywords: Thermal decomposition kinetics, Coats-Redfern method, TGA, Coumarin derivatives, activation energy, decomposition reaction order.

* Al Habash Adnan , doctor at Chemistry Department – Faculty of Sciences – Damascus University.

1- مقدمة:

يُعدّ التحلل الحراري الوزني (TGA) أحد الطرائق الأكثر شيوعاً في دراسة التفكك الحراري للمركبات. حيث تسخن كمية موزونة بدقة من مادة العينة المدروسة، ويقاس وزن العينة في كل لحظة؛ ويُمثل منحني (TGA) بعلاقة الوزن (الكتلة) كتابع لدرجة الحرارة. درست حركية التفكك الحراري للعديد من المواد المصنعة [1] وطبيعية المصدر [2] من قبل العديد من الباحثين، حيث توفر هذه الدراسة معلومات مهمة عن مدى استقرار المواد تجاه ارتفاع درجة الحرارة [1]، ويمكن تعيين درجة الحرارة القصوى التي يمكن عندها استخدام المواد خلال المعالجات الكيميائية والصناعية، فالعديد من المواد المصنعة (كالبوليميرات) تخضع لعمليات تشكيل في درجات حرارة مرتفعة نسبياً حيث يجب تحديد درجة حرارة العمل من دون درجة حرارة التفكك [3,4]، مواد أخرى كالأصبغة يحتاج تطبيقها على المنسوجات درجات حرارة مرتفعة، وهذا يتطلب تعيين درجة الحرارة الدنيا للتفكك. وبشكل عام، فإن المستحضرات الصيدلانية ومعظم المواد الكيميائية تحتاج إلى تحديد مشابه [5,6].

يُعدّ التحلل الحراري الوزني (TGA) واحداً من الطرق الأكثر شيوعاً لدراسة التحلل الحراري للمركبات، ويجرى عادةً في جوٍّ من النيتروجين [3]، حيث تسخن كمية موزونة بدقة، ويقاس وزن العينة في كل لحظة، ويمثل منحني (TGA) علاقة الوزن (الكتلة) كتابع لدرجة الحرارة. ويلاحظ التفكك على شكل قفزات لفقد الوزن، توافق كل قفزة تحول في بنية المركب وتفككه كما في المعادلة (I) إلى مادة صلبة ومادة طيارة، ويمثل وزن المادة الطيارة المفقود من الوزن خلال خطوة التفكك [5].



كما يمكن استخدام بيانات التفكك الحراري التفاضلي (DTG) من أجل دراسة التفكك أو بالاستعانة بالاثنين معاً [8]. وبشكل عام، تكون سرعة التفكك تابعة لكسر خسارة الوزن (α) ودرجة الحرارة. ونعبر عن ذلك بالعلاقة (II):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots (II)$$

α - كسر فقد الوزن، β - معدل سرعة التسخين، t - الزمن، T - درجة الحرارة المطلقة. $k(T)$ تابع ثابت السرعة لدرجة الحرارة يؤخذ من علاقة أرينوس، و $f(\alpha)$ تابع يُعبر عن علاقة كسر فقد الوزن بالسرعة.

عند تعويض علاقة أرينوس بالعلاقة السابقة نجد:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots (III)$$

هناك ثلاث طرائق معروفة لدراسة الحركية باستخدام هذه العلاقة، وهي:

1- طريقة فرايدمان (Friedman):

اعتمد فرايدمان بشكل رئيس على علاقة أرينوس، واستخدم العلاقة بشكلها التفاضلي. وبأخذ لوغاريتم العلاقة (III) يكون:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln(A \cdot f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (IV)$$

تستخدم هذه العلاقة بيانات DTG لرسم العلاقة السابقة، والحصول على خط مستقيم يمكن من ميله تحديد طاقة التنشيط [9].

2- طريقة فلان - وول - أوزواه (Flynn-Wall-Ozawa):

في طريقة فلان- وول- أوزواه تؤخذ العلاقة بالشكل التكاملي، وتستخدم بعض التقريبات للوصول للعلاقة :

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AEa}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (V)$$

عند رسم العلاقة السابقة لتجارب يكون فيها معدل سرعة التسخين مختلفاً نحصل على خط مستقيم يمكن حساب طاقة التنشيط من ميله [10].

3- طريقة كوتس- ردفيرن (Coats-Redfern):

تستخدم طريقة كوتس ردفيرن علاقة تكاملية تدخل فيها مرتبة التفاعل كمتحول في المعادلة، وللمعادلة عدة أشكال. تدرس حركية التفكك الحراري بالاستعانة بشكلها

اللوغارتمي، كما في العلاقة (VI) من أجل مرتبة التفاعل ($n \neq 1$) والعلاقة (VII) من أجل مرتبة التفاعل ($n=1$).

$$\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T_s} \right] = \log \left[\frac{ZR}{qE_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \quad \text{.....(VI)}$$

$$\log \left[\frac{-\log(1-\alpha)}{T_s} \right] = \log \left[\frac{ZR}{qE_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \quad \text{.....(VII)}$$

حيث:

α كسر فقد الوزن، T درجة الحرارة المطلقة، T_s درجة حرارة التحول، وتحدد من نقطة الانعطاف في قفزة فقد الوزن، Z معامل أرينوس، q معدّل التسخين [11].
تعدّ طريقة كوتس- ردفيرن الطريقة الأكثر شيوعاً لدراسة حركية التفكك الحراري للمواد. وقد استخدمنا هذه الطريقة في بحثنا؛ بغية التعرف إلى الاستقرار الحراري للمركبات المدروسة (بعض مشتقات الكومارين)، وقمنا بتعيين التتابع الترموديناميكية للمواد المدروسة وقيم طاقة التنشيط ومرتبة تفاعل التفكك.

2- العملي:

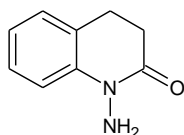
1-2- المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة:

المواد: 2- أمينو فينول، إستر أستيات المينل، أورثو هيدروكسي أسيتو فينون، بلا ماء حمض البريبونيك، الكومارين، الهيدرازين، سينام ألدهيد، بعض المحلات العضوية.
الأدوات والأجهزة: أدوات زجاجية مختلفة الأشكال والقياسات، أجري تحليل (TGA) في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

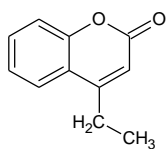
2-2- الاصطناع العضوي للمركبات:

حضرت المركبات من I - V في مخبر الكيمياء العضوية للدراسات العليا [12] في كلية العلوم بجامعة دمشق؛ وفقاً للطريقة المعروضة بالمرجع [12]. المواد المستخدمة في تحضير كل مركب موضحة كالآتي:

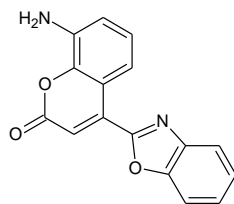
- المركب (I) (8-أمينو-4 - (1،3- بنزو كسازول-2-يل)-كومارين-2-ون) حضر بمعالجة 2-أمينو فينول مع أسترات أستيات الميثل بوجود حمض الكبريت تركيز (50%). يضاف للراسب المتشكل كسيلين وثنائي أوكسيد السيليونيوم للإرجاع [12].
- المركب (II) (4-إيثيل كومارين-2-ون) حضر بتفاعل أورثو هيدروكسي أسيتو فينون مع بلا ماء حمض البريونيك بتسخين المزيج حتى الدرجة 90°C مع التحريك لمدة 4 ساعات ، وبعد الترسيب يغسل المنتج ويبلور [12].
- المركب (III) (1-أمينو-كينولين-2-ون) يتم تحضيره بتفاعل الكومارين مع محلول إيتانولي من الهيدرازين بتسخين المزيج حتى الدرجة 100°C مع التحريك لمدة 6 ساعات ، وعند تبريد المزيج يتشكل راسب أبيض يُغسل ثم يُبلور [12].
- المركب (IV) (4-4-أمينو فينيل) ثنائي أزينيل-كومارين-2-ون) ويحضر الديازة بين 1،4-ثنائي أمينو البنزن والكومارين [12].
- المركب (V) (N-6- بنزوئييل-2-2-ميثل فينيل)-3-3- فينل-6،3- ثنائي هيدرو بيريدين-1-يل-2-2-4-ميثل-أوكسو-كومارين-8-يل) أوكسي] أسيت أميد، ويحضر بتفاعل المركب الناتج من سينام ألدهيد وان سيتو فينون وهو 1،5-ثنائي- فينل نبتا-2-4-رينين-1-ون مع المركب المحضر سابقاً N-2-2-ميثل بنزليدين)-4-4-4-ميثل-2-2-أوكسو كومارين-7-يل) أوكسي] أسيتو هيدرازيد [12].
- وفيما أتى الصيغ المفصلة للمركبات المحضرة:



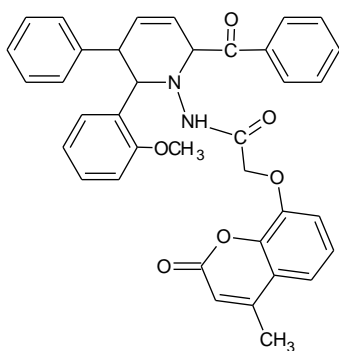
المركب (III)



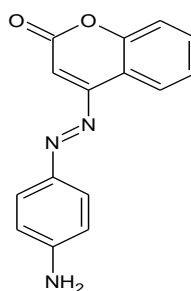
المركب (II)



المركب (I)



المركب (V)



المركب (IV)

3- النتائج:

3-1- توصيف المركبات العضوية المحضرة:

بعد تنقية المركبات [12] تمّ تحديد الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة، وبيّن الجدول-1 الآتي درجات الانصهار والمذيبات والصيغ المجمّلة للمركبات المحضرة.

الجدول (I) الثوابت الفيزيائية للمركبات المحضرة

الصيغة الجزيئية	الكتلة الجزيئية M(g/mol)	درجة الانصهار t _m (°C)	المذيب	المركب
C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₃	278	310 - 312	DMF	I
C ₁₁ H ₁₀ O ₂	174	217 - 219	DMSO , DMF	II
C ₉ H ₈ N ₂ O	160	240 - 242	DMSO , DMF	III
C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₂	265	201 - 203	DMF	IV
C ₃₇ H ₃₂ N ₂ O ₅	584	395 - 398	أسيتو نتريل	V

تمّ توصيف المركبات باستخدام المطيافيات العنصرية؛ بغية التأكد من بنيتها، وأكدت البيانات الطيفية بنية المركبات الموضحة في الصيغ المفصلة أعلاه. يتضمن الجدول-2 والجدول-3 الخواص الطيفية للمركبات المحضرة.

الجدول-2 عصابات الامتصاص للمركبات I - V (cm⁻¹)

(C=C) _{arom}	(C-H) _{aliph}	H- C=C	(C=O)	(OH)	(C=O) _{lactone}	(NH)	(CH) _{arom}	(C=N)	المركب
1415	-	-	-	-	1787	3410	2999	1617	I
1416	3022	1711	-	-	1680	-	3053	-	II
1415	-	1708	-	-	1780	3415	2999	-	III
1434	2880	1699	-	-	1775	3438	3097	-	IV
1415	2880	1702	1722	-	1780	3350	-	3096	V

الجدول-3 بيانات طيوف NMR - ¹H الانزياحات الكيميائية للبروتونات للمركبات (V-I)

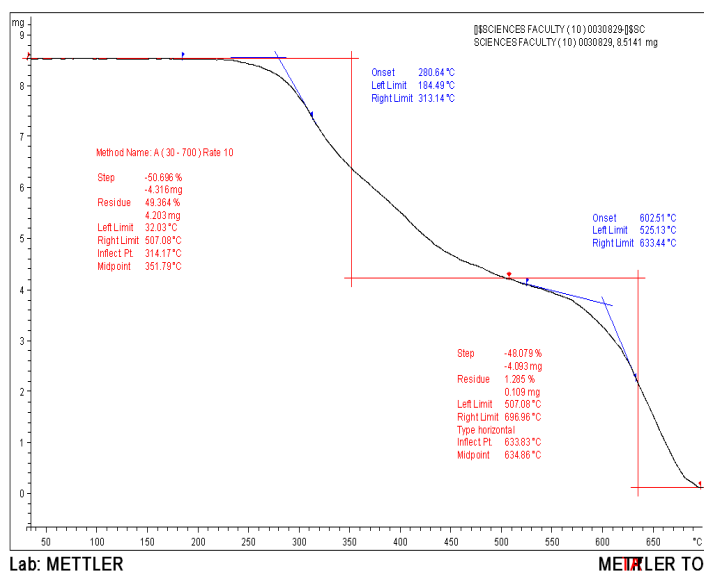
الانزياحات الكيميائية [DMSO ، 400 MHZ ، δ(ppm)]	المركب
δ = 4.4 (S, 2H-NH ₂) , 7.24 - 8.26 (m, Ar - H) , 5.2 (S, H-C=C)	I
δ = 7.1 - 8 (m, Ar - H) , q,5 (9.2H, CH ₂) , 1.7 (t,3H, CH ₃) , 5.3 (S, H-C=C)	II
δ = 7.84 - 8.49 (m, Ar - H) , 6.81 (S, 2H, NH ₂) , 6.3 (S, 2H, NH ₂) , 5.2 (S, H-C=C)	III
δ=7.5 - 7.6 (m, Ar - H) , 5.8(S, 2H, NH ₂) , 5.2 (S, H-C=C)	IV
δ = 8.18 (S, 1H, NH) , 334(S, 3H, CH ₃) , 7.24 - 8.26 (m, Ar - H) , 5.2 (S, H-C=C)	V

3-2- التفتك الحراري:

دُرِس السلوك الحراري للمركبات المحضرة باستخدام تقنية التفتك الحراري الوزني TAG؛ حيث يؤخذ وزن صغير وبدقة كبيرة (10^{-4} mg)، ويُسخن بمعزل عن الأوكسجين، ويُسجل تغير الوزن بارتفاع درجة الحرارة. تُدرَس البيانات الناتجة باستخدام معادلة كوتس- ردفيرن من أجل تحديد مرتبة تفاعل التفتك الحراري في كل خطوة تفتك لكل مركب من المركبات المدروسة. ثمّ يتم اختيار عدة درجات حرارة في المجال حول نقطة الانعطاف درجة الحرارة T_s في منحنى التفتك الحراري، وتعين قيمة كسر فقد الوزن، وتطبق المعادلة من أجل عدة مراتب للتفاعل، وتُعمد المرتبة من أجل الخط الذي يعطي أفضل معامل ارتباط R^2 - [9].

3-2-1- المركب (I):

يُبين الشكل-1 تحليل TGA للمركب (I)، حيث يبدأ المركب بالتفتك عند الدرجة (184°C) ، وينتهي تفككه عند الدرجة (633°C) ؛ نلاحظ وجود قفزين لفقد الوزن في أثناء التفتك؛ مما يدل حصول التفتك على مرحلتين.

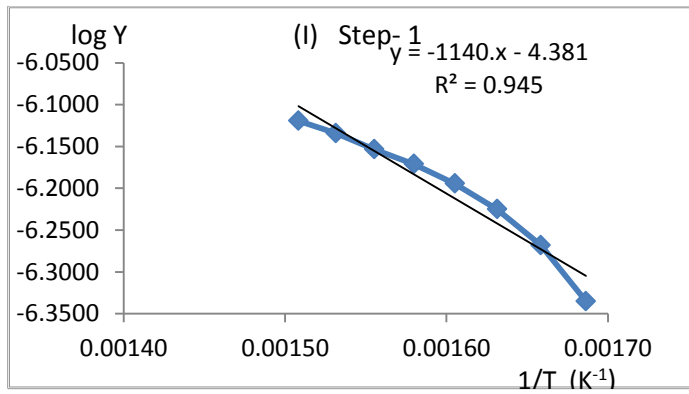


الشكل-1 تحليل TGA للمركب (I)

بيّن الجدولان-4 و-5 كلاً من بيانات دراسة التفكك الحراري، والتتابع الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمركب (I) الخطوة الأولى والثانية على الترتيب، كما يظهر في الشكلين-2 و-3 بياناً علاقة كوتس ردفيرن، وذلك من أجل التفكك الحراري للمركب (I) للخطوة الأولى والثانية على الترتيب.

الجدول-4 الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (I) الخطوة الأولى:

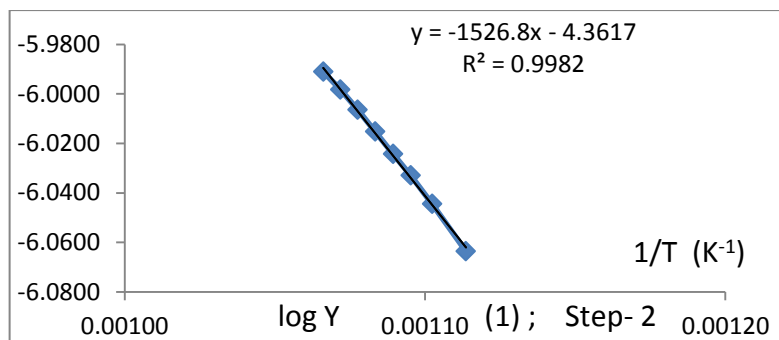
step 1		n=	0.000	Ts 623.000	
T(K) درجة الحرارة	كسر فقد الوزن	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
593	0.16258	0.00169	-6.3350	الميل	-1687.0
603	0.19609	0.00166	-6.2682	نقطة التقاطع	-3.380
613	0.22386	0.00163	-6.2249	المرتبة	0.0
623	0.24807	0.00161	-6.1944	E _a (J/mol)	32301.2
633	0.27023	0.00158	-6.1711	ثابت أرينوس Z	0.238
643	0.29039	0.00156	-6.1534	ΔH (J/mol)	27121.6
653	0.31309	0.00153	-6.1342	ΔS (J/mol)	-262.9
663	0.33395	0.00151	-6.1193	ΔG (J/mol)	190941.5



الشكل-2 الخطوة الأولى من تفكك المركب (I).

الجدول-5 الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (I) الخطوة الثانية

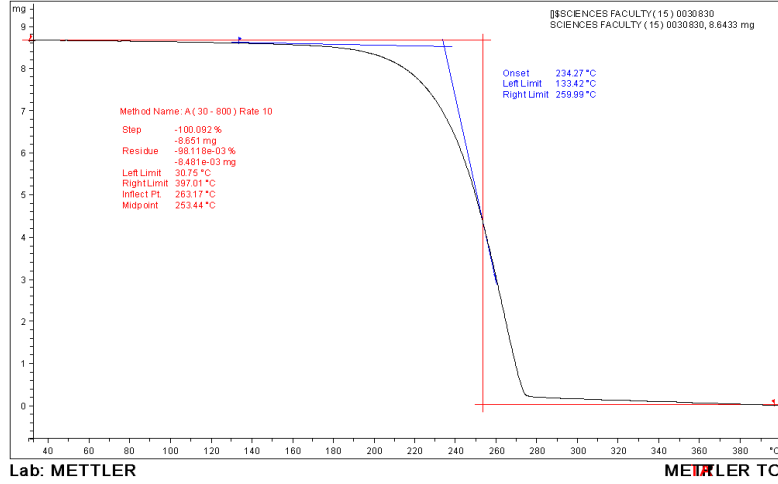
step 2		n= 0.000		Ts = 907.167	
T(K) درجة الحرارة	كسر فقد	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
898	0.69655	0.00111	-6.0636	الميل	-15819.0
907	0.74292	0.00110	-6.0444	نقطة التقاطع	11.400
913	0.77257	0.00110	-6.0330	المرتبة	0.0
918	0.79694	0.00109	-6.0243	E _a (J/mol)	302888.6
923	0.82246	0.00108	-6.0153	Z ثابت أرينوس	9.63x10 ⁺¹⁴
928	0.84853	0.00108	-6.0064	ΔH (J/mol)	295346.456
933	0.87387	0.00107	-5.9983	ΔS (J/mol)	32.685
938	0.89813	0.00107	-5.9911	ΔG (J/mol)	265695.835



الشكل-3 الخطوة 2 من تفكك المركب (I).

3-2-2- للمركب (II):

يبدأ المركب (II) في التفكك عند الدرجة (150°C)، وينتهي تفككه عند الدرجة (320°C). نلاحظ قفزة حادة لفقد الوزن في أثناء التفكك؛ مما يدل على حصول التفكك بمرحلة واحدة كما في الشكل-4.

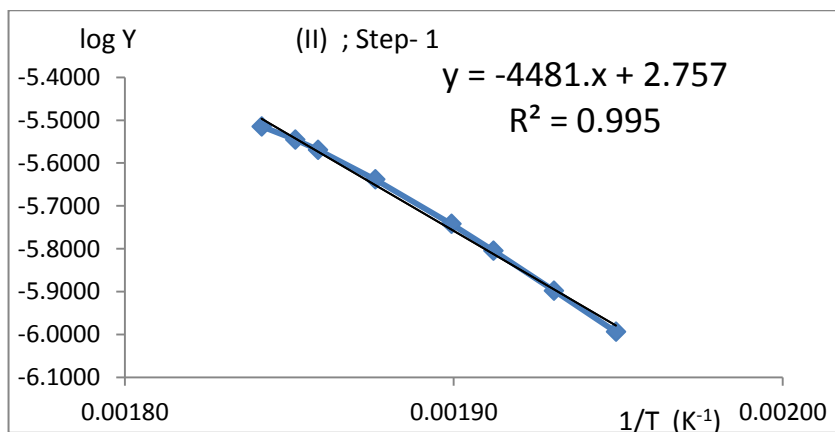


الشكل-4 تحليل TGA للمركب (II)

يُبين الجدول-6 بيانات دراسة التفكك الحراري، والتتابع الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمركب (II)، كما يظهر في الشكل-5 بياني علاقة كوتس ردفيرن؛ وذلك من أجل التفكك الحراري للمركب (II).

الجدول-6 الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (II)

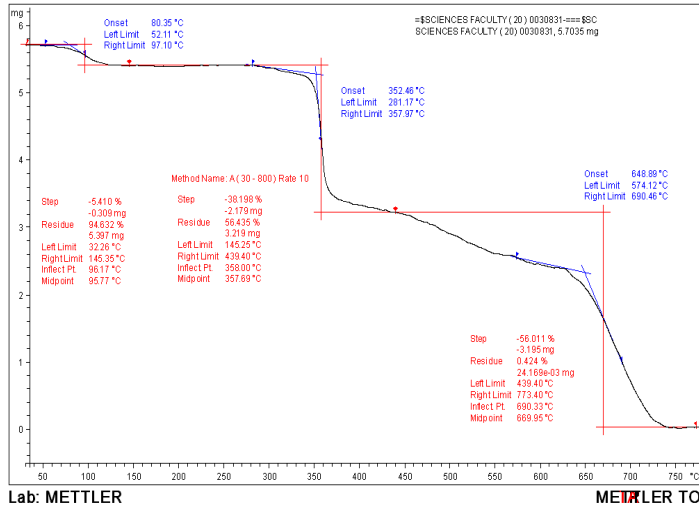
Istep		n= 0.000		Ts = 526.500	
درجة الحرارة T(K)	كسر فقد الوزن	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
513	0.26702	0.00195	-5.9937	الميل	-4481.0
518	0.33938	0.00193	-5.8980	نقطة التقاطع	2.757
523	0.42912	0.00191	-5.8044	المرتبة	0.0
527	0.50193	0.00190	-5.7422	E _a (J/mol)	85798.3
533	0.65316	0.00188	-5.6384	ثابت أرينوس Z	655563.3
538	0.78030	0.00186	-5.5693	ΔH (J/mol)	81491.7
540	0.83059	0.00185	-5.5454	ΔS (J/mol)	-138.1
543	0.90137	0.00184	-5.5147	ΔG (J/mol)	153052.1



الشكل-5 الخطوة 1 من تفكك المركب (II).

3-2-3 - للمركب (III):

تُعدّ درجة الحرارة (52°C) درجة البدء لتفكك المركب (III)، ودرجة الحرارة (690°C) درجة نهاية التفكك، كما نلاحظ وجود ثلاث قفزات لفقد الوزن في أثناء التفكك؛ مما يدلّ على حصول التفكك على ثلاث مراحل كما في الشكل-6.

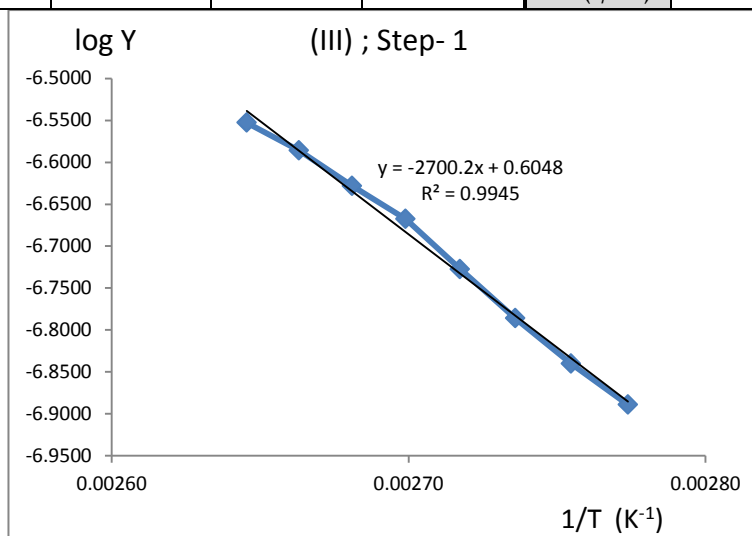


الشكل-6 تحليل TGA للمركب (III)

ندرج فيما يلي الجداول 7 و 8 و 9 التي تحوي بيانات التفكك الحراري، والتتابع الترموديناميكية ومرتبّة تفاعل التفكك لخطوات التفكك الأولى والثانية والثالثة للمركب (III)، كما تظهر في الأشكال-7 و-8 و-9 بيانات علاقة كوتس ردفيرن، وذلك من أجل خطوات التفكك الحراري للمركب (III).

الجدول-7 الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (III) الخطوة الأولى

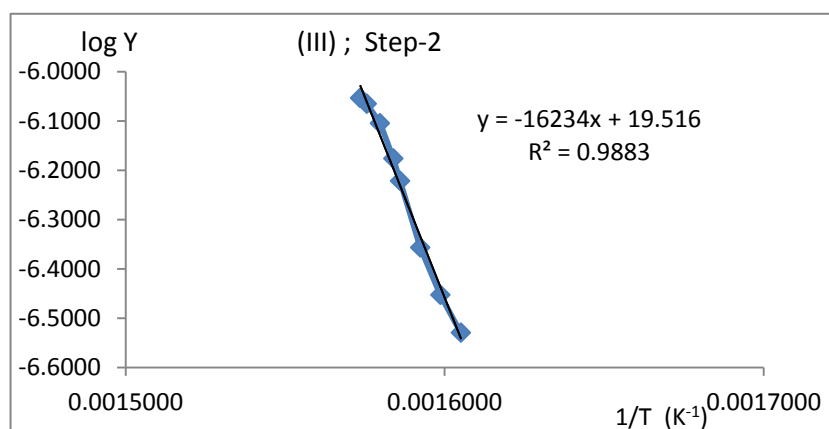
Istep		n=	0.000	Ts = 370.500 K	
درجة الحرارة T(K)	كسر فقد الوزن	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
361	0.01678	0.00277	-6.8890	الميل	-2700.0
363	0.01904	0.00275	-6.8401	نقطة التقاطع	0.604
366	0.02186	0.00274	-6.7860	المرتبة	0.0
368	0.02537	0.00272	-6.7274	E _a (J/mol)	51697.3
371	0.02951	0.00270	-6.6676	ثابت أرينوس Z	4725.4
373	0.03275	0.00268	-6.6282	ΔH (J/mol)	48616.9
376	0.03657	0.00266	-6.5860	ΔS (J/mol)	-176.4
378	0.04001	0.00265	-6.5528	ΔG (J/mol)	113962.1



الشكل-7- الخطوة 1 من تفكك المركب (III).

الجدول (8) الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (III) الخطوة الثانية

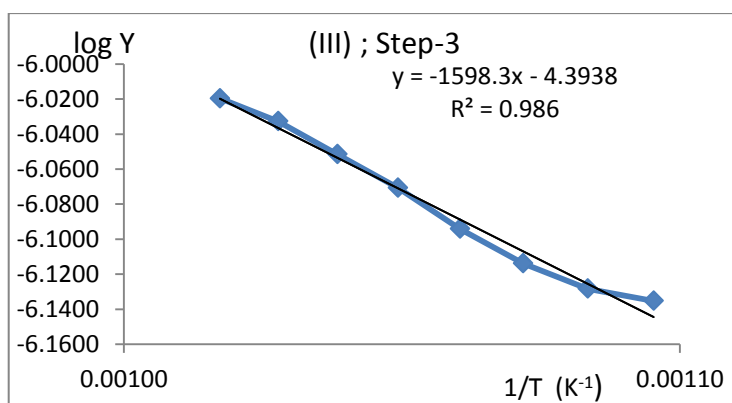
step 2		n=	0.000	Ts = 631.333 K	
درجة الحرارة T(K)	كسر فقد الوزن	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
623.00	0.11458	0.0016051	-6.5299	الميل	-16234.0
625.50	0.13778	0.0015987	-6.4533	نقطة التقاطع	19.510
628.00	0.17349	0.0015924	-6.3566	المرتبة	0.0
630.50	0.23875	0.0015860	-6.2214	E _a (J/mol)	310834.7
631.33	0.26568	0.0015839	-6.1762	Z ثابت أرينوس	1.25x10 ⁺²³
633.00	0.31507	0.0015798	-6.1044	ΔH (J/mol)	305585.8
634.67	0.34698	0.0015756	-6.0648	ΔS (J/mol)	191.0
635.50	0.35706	0.0015736	-6.0535	ΔG (J/mol)	184982.1



الشكل-8 الخطوة 2 من تفكك المركب (III)

الجدول-9 الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (III) الخطوة الثالثة:

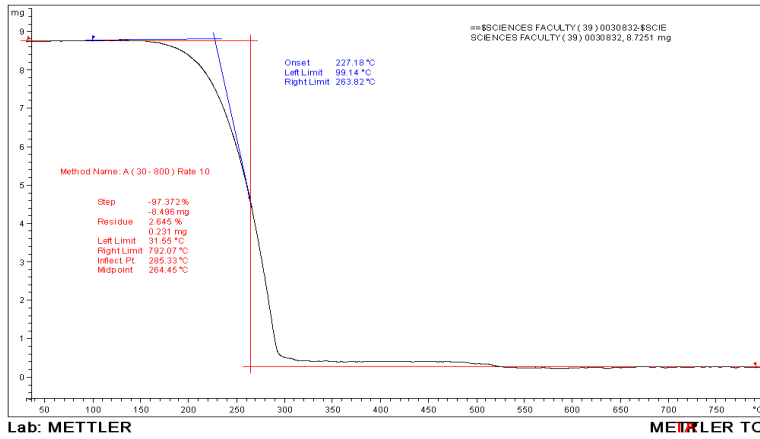
step 3		n=	0.000	Ts = 943.000 K	
درجة الحرارة T(K)	كسر فقد الوزن	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
913	0.61057	0.00110	-6.1352	الميل	-1598.0
923	0.63400	0.00108	-6.1283	نقطة التقاطع	11.4
933	0.66973	0.00107	-6.1139	المرتبة	0.0
943	0.71593	0.00106	-6.0942	E _a (J/mol)	30597.1
953	0.77175	0.00105	-6.0707	ثابت أرينوس Z	1.89x10 ⁺¹⁴
963	0.82365	0.00104	-6.0515	ΔH (J/mol)	22757.0
973	0.87809	0.00103	-6.0327	ΔS (J/mol)	18.9
983	0.92361	0.00102	-6.0196	ΔG (J/mol)	4980.1



الشكل-9 الخطوة 3 من تفكك المركب (III)

3-2-4 - للمركب (IV):

يبدأ المركب (IV) تفككه عند الدرجة (130°C)، وينتهي تفككه عند الدرجة (320°C) نلاحظ قفزة واحدة لخسارة الوزن في أثناء التفكك؛ مما يدل على مرحلة وحيدة لتفاعل التفكك، كما هو واضح في الشكل-10.

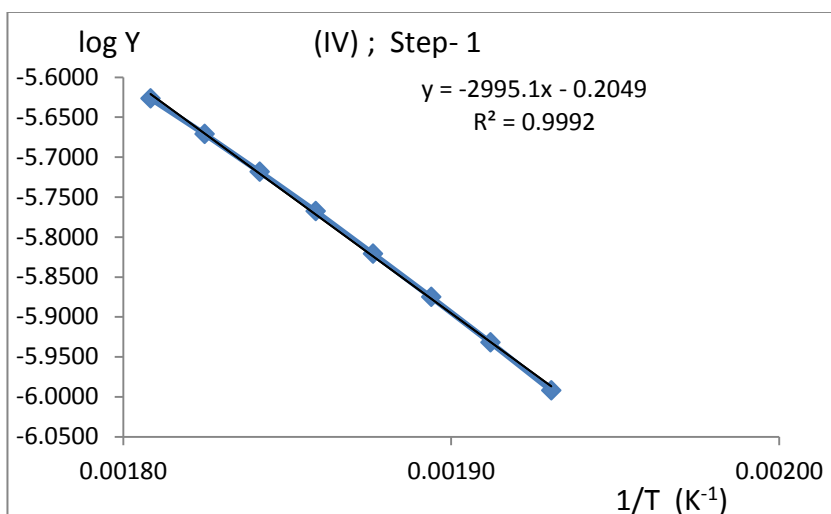


الشكل-10 تحليل TGA للمركب (IV)

يبين الجدول-10 بيانات دراسة التفكك الحراري، والتوابع الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمركب (IV)، كما يظهر في الشكل-11 التمثيل البياني لعلاقة كوتس ردفيرن، وذلك من أجل التفكك الحراري للمركب (IV) بخطوته الوحيدة.

الجدول (10) الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (IV)

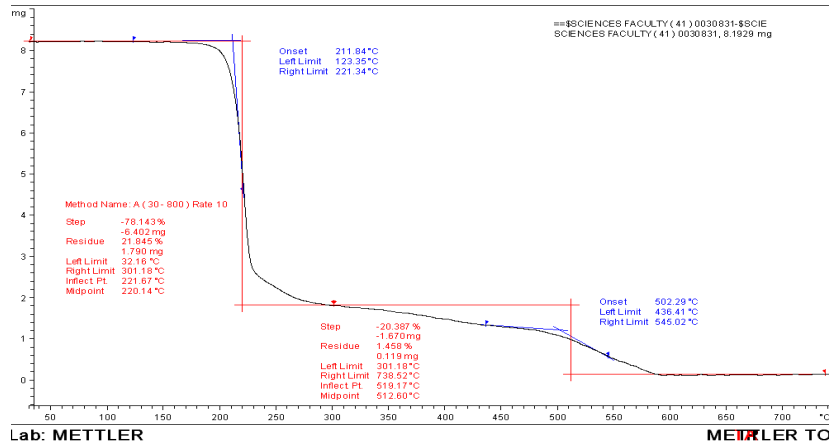
I step		n=	0.000	Ts = 538.000 K	
درجة الحرارة T(K)	كسر فقد الوزن	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
518	0.27321	0.00193	-5.9922	الميل	-2995.0
523	0.31969	0.00191	-5.9323	نقطة التقاطع	-0.204
528	0.37153	0.00189	-5.8753	المرتبة	0.0
533	0.42897	0.00188	-5.8210	E _a (J/mol)	57345.7
538	0.49397	0.00186	-5.7679	ثابت أرينوس Z	510.91
543	0.56383	0.00184	-5.7184	ΔH (J/mol)	52872.8
548	0.64035	0.00182	-5.6711	ΔS (J/mol)	-197.9
553	0.72244	0.00181	-5.6266	ΔG (J/mol)	159378.5



الشكل-11 الخطوة 1 من تفكك المركب (IV)

3-2-5- المركب (V):

يبدأ في التفكك عند الدرجة (160°C)، وينتهي تفككه عند الدرجة (620°C). نلاحظ قفزة حادة لخسارة الوزن في أثناء التفكك مما يدل على حصول التفكك على مرحلة واحدة، كما في الشكل-12.

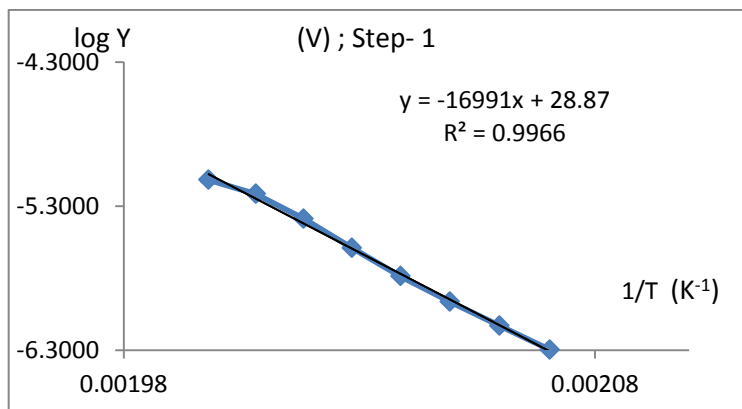


الشكل (12) تحليل TGA للمركب (V)

تم إدراج بيانات دراسة التفكك الحراري، والتوابع الترموديناميكية ومرتبة التفاعل لخطوتي تفكك للمركب (V) في الجدولين 11 و-12، كما يظهر في الشكلين 13 و-14 التمثيل البياني لعلاقة كوتس ردفيرن، وذلك من أجل المركب (V).

الجدول (11) الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (V) الخطوة الأولى

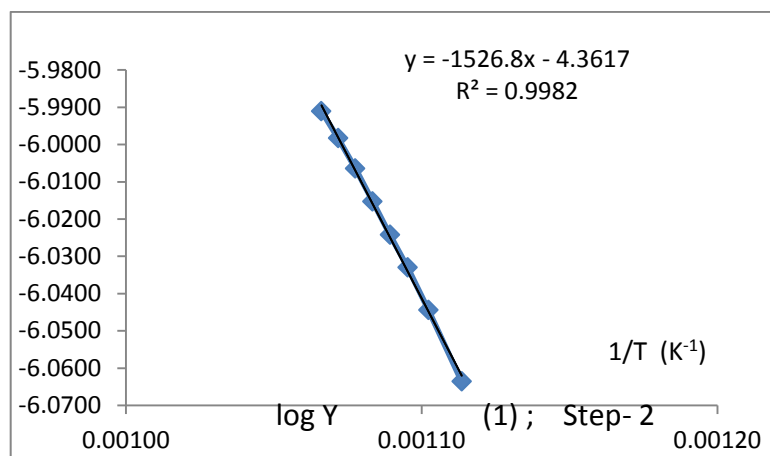
step 1		n=	2.000	Ts =	493.000 K
T(K) درجة الحرارة		كسر فقد الوزن	1/T(K-1)	log Y	المعاملات الترموديناميكية
483	0.10526	0.00207	-6.2973	الميل	-16991.0
486	0.14876	0.00206	-6.1299	نقطة التقاطع	28.870
488	0.20576	0.00205	-5.9634	المرتبة	2.0
491	0.28229	0.00204	-5.7865	E _a (J/mol)	325329.1
493	0.38448	0.00203	-5.5901	Z ثابت أرينوس	2.98x10 ⁺³²
496	0.50153	0.00202	-5.3874	ΔH (J/mol)	321230.3
498	0.60167	0.00201	-5.2153	ΔS (J/mol)	372.6
501	0.65657	0.00200	-5.1174	ΔG (J/mol)	137549.9



الشكل (13) الخطوة 1 من تفكك المركب (V)

الجدول-12 الحسابات الخاصة بالتفكك الحراري للمركب (V) الخطوة الثانية:

step 2		n= 2.000		Ts = 788.000 K	
درجة الحرارة T(K)	كسر فقد الوزن	1/T (K ⁻¹)	log Y	المعاملات الترموديناميكية	
778	0.87477	0.00129	-4.9378	الميل	-5586.0
788	0.88655	0.00127	-4.9002	نقطة التقاطع	2.183
798	0.90138	0.00125	-4.8431	المرتبة	2.0
808	0.91607	0.00124	-4.7768	E _a (J/mol)	106955.9
818	0.93250	0.00122	-4.6851	Z ثابت أرينوس	223435.03
828	0.94658	0.00121	-4.5876	ΔH (J/mol)	100404.5
838	0.95813	0.00119	-4.4869	ΔS (J/mol)	-150.6
848	0.97083	0.00118	-4.3346	ΔG (J/mol)	219064.9



الشكل (14) الخطوة 2 من تفكك المركب (V).

- المناقشة:

تمّ تكرار الحساب للمركبات الباقية، وحددت مرتبة تفاعل التفكك والتوابع الترموديناميكية لكل منها. يبيّن الجدول (13) قيم المعاملات الترموديناميكية، ومراتب التفاعل للمركبات المدروسة، كما أُدرجت قيمة معامل الارتباط (R^2) المحسوبة عند تعيين مرتبة التفاعل لكل خطوة.

تتفكك كلّ المركبات المدروسة قليلة الاستقرار الحراري بسهولة في درجة حرارة منخفضة نسبياً، ويُعدُّ المركب (III) الأقل استقراراً، ويبدأ تفككه عند درجة حرارة حول (52°C)؛ بينما يكون المركب (I) الأكثر استقراراً، ويبدأ تفككه عند الدرجة (184°C).

الجدول-13 قيم البارامترات الترموديناميكية ومراتب التفاعل للمركبات المدروسة:

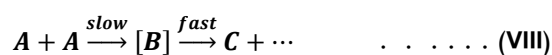
المركب	الخطوة	المرتبة	معامل الارتباط	الطاقة التنشيطية Ea (KJ/mol)	ثابت أرينوس Z (-)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)
I	1	0	0.954	32.30	2.4×10^{-1}	27.1	-0.263	190.9
	2	0	0.998	302.89	9.6×10^{14}	295.3	0.033	265.7
II	1	0	0.995	85.80	6.6×10^5	81.5	-0.138	153.1
III	1	0	0.994	51.70	4.7×10^3	48.6	-0.176	114.0
	2	0	0.988	310.83	1.3×10^{23}	305.6	0.191	185.0
	3	0	0.986	30.60	1.9×10^{14}	22.8	0.019	5.0
IV	1	0	0.999	57.35	5.1×10^2	52.9	-0.198	159.4
V	1	2	0.996	325.32	3.0×10^{32}	321.2	0.373	137.5
	2	2	0.957	106.96	2.2×10^4	100.4	-0.151	219.1

إن المركبات الخمسة المدروسة كلها من مشتقات الكومارين، وتحتوي على ذرات غير متجانسة (أزوت وأوكسجين) والتي تكون روابط مستقطبة تتفكك بسهولة بارتفاع درجة الحرارة، وهذا ما يُفسر الاستقرار المنخفض نسبياً للمركبات. كل قيم الطاقة الحرة ΔG° لتفكك المركبات في كل خطوات التفكك المدروسة موجبة؛ مما يدل على عدم تلقائية عملية التفكك، وهذا يؤكد استقرار المركبات، وتدل قيم الأنتروبية السالبة على ازدياد عشوائية الجملة في أثناء التفكك، فيما قد يعود سبب وجود أنتروبيات موجبة إلى تغيرات بنيوية أكثر انتظاماً في أثناء الخطوات المرحلية

لعملية التفكك الكلي، فيما تدل قيم الأنتالبية الموجبة على أن تفاعل التفكك الحراري ماص للحرارة.

عُيِّنت مرتبة تفاعل التفكك بتكرار الحساب للحصول على أفضل مستقيم باعتماد معامل الارتباط، وقد كانت معاملات الارتباط كلها قريبة جداً من الواحد فيما عدا بعض الانحرافات (كما في الخطوة الأولى في المركب (I) والخطوة الثانية في المركب (V)) ربما يعود سببها إلى أن فقرة فقد الوزن غير حادة وخطوات التفكك ناتجة من تداخل خطوتين.

إن غالبية تفاعلات التفكك تكون من المرتبة صفر، وعدد قليل منها يكون من المرتبة الثانية. ويمكن أن نقترح تفسير المرتبة الثانية لتفاعل تفكك المركب (V) هو أن التفكك ينتج مركباً طياراً من كل جزئين خلال التفكك:



توضّح المعادلة المقترحة أعلاه، أن التفكك يتم على مرحلتين، وأن المرحلة الأولى بطيئة، ويحصل فيها ارتباط بين جزيئات المركب A لتكوين الناتج B؛ ثم يتفكك الناتج B في المرحلة الثانية بسرعة؛ ليعطي مركبات مستقرة ومركبات طيارة. تبين قيم طاقة التنشيط المتوسطة لتفاعل التفكك أن سرعة التفكك تكون متوسطة، ويكون التفكك سريعاً عند طاقة تنشيط منخفضة؛ وهذا يوافق قيمة منخفضة لقيمة الطاقة الحرة للتفاعل كما في الخطوة 3 من المركب (IV).

5- المراجع:

- Khaghanikavkani E., Farid M.M.,2011, Thermal Pyrolysis of Polyethylene: Kinetic Study, Energy Science and Technology Vol. 2, No. 1, pp. 1-10.
- Georgieva V. at. Al.,2012, n-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan, Chemistry Central Journal, pp1-10.
- Murichan N. and Cherntongchai P,2014, Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polyolefin Mixtures, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 5, No. 2,pp170-175.
- Murichan N. and Cherntongchai P,2014, Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polyolefin Mixtures, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 5, No. 2,pp170-175.
- Defen Meng , De Xu , Dong Li , Ming Dai ; Synthesis and properties of coumarin derivatives and their terbium complexes.
- Muralidhara K.S. and Sreenivasan S., 2010, Thermal Degradation Kinetic Data of Polyester,Cotton and Polyester-Cotton Blended Textile Material,World Applied Sciences Journal 11 (2): pp184-189.
- Swayam Sourav Sahoo , Smita Shukla, Subhangankar Nandy and Himanshu Bhusan; Synthesis of novel coumarin derivatives and its biological evaluations.
- Al-Maydama H., et al.,2006, Thermal degradation behaviour of some polydithiooxamide metal complexes, ECLETICA Vol 31,No 1,pp 45-52.
- Al -BayatyS. A., Farhan A.J., 2015, Thermal Decomposition Kinetics Unsaturated Polyester and Unsaturated Polyester Reinforcement by Toner Carbon Nano Powder (TCNP) Composites, IJAIEM Vo.4,No.3, pp139-147.

- LÓPEZ F.A., et al.,2013, Kinetics of the Thermal Degradation of Granulated Scrap Tyres: a Model-free Analysis , MATERIALS SCIENCE Vol. 1X, No. X. pp1-6.
- Ogah A.O., et. al.,2014, Characterization and Comparison of Thermal Stability of Agro Waste Fibers in Bio-composites Application, J. Chem. Eng. Chem. Res.Vol. 1, No. 2, pp. 84-93.
- عبد السلام، تغريد، وفلاح، أحمد، وغوتوق، علي،2016، تعيين نوابع التفكك الترموديناميكية لمعقدي الزنك والنحاس مع مرتبطة إيمينية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية.
- العوض، تيماء، 2015، أطروحة دكتوراه: اصطناع بعض مشتقات الكومارين، ودراسة بعض تطبيقاتها، كلية العلوم جامعة دمشق.