دراسة الحركية الكيميائية للتحال القاعدي للكومارين ومشتقاته في خمس درجات حرارية

د. جمال صالح محمد النمر*، د. جانيت توفيق فصير*، م.م رنا عفيف عنائي**

تاريخ التسليم:2008/0/0

تاريخ القبول:2008/3/6

الخلاصة

يتضمن البحث دراسة التحال القاعدي لحلقة اللاكتون للكومارين ومشتقي 6- مثيل كومارين و 6- امينو كومارين في تراكيز متساوية ومضاعفة من قاعدة هيدروكسيد الصوديوم في خليط 70%(ايثانول – ماء) عند خمس درجات حرارية ومتابعة التفاعل بطريقة التوصيل الكهربائي وتفسير النتائج وفق نظرية الحالة الانتقالية.

كلمات مرشدة: دراسة فيزياوية للكومارين، الحركية الكيميائية في خليط (كحول-ماء)، تحال حلقة اللاكتون.

Abstract

The subject of research involve study of basic hydrolysis of lactone ring of coumarin, 6-methyl coumarin and 6- amino coumarin in 70% (Ethanol – Water) at equal and double concentration of base (NaOH) at five different temperatures by electrical conductivity method and the results were interpreted according to the transition state theory.

المقدمة

يعد الكومارين أحد مكونات النواتج الطبيعية المشتقة من الالفا - بايرون وكما يعد اللاكتون لحامض الاورثوهايدروكسي سينماميك.

وينتمي الكومارين الى صنف المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية الحاوية على الاوكسجين كونه عنصرا في الحلقه غير المتجانسة. وأن الكومارين ومشتقاته يهاجم من قبل العوامل الباحثة عن النواة (Nucleophiles) اكثر من العوامل الباحثة عن الالكترونات (Electrophiles) حيث تهاجم العوامل الباحثة عن النواة الموقع C-4 لتعطي ناتج الاضافة.

اما العوامل الباحثة عن النواة القوية فتعطي نواتج الهجوم على الموقع C-2 كما في التفاعل مع الفاعدة حيث تؤدي الاضافة الى كسر الحلقة غير المتجانسة لتعطي(Dianion) للحامض الفينولي[1] وكما مبين في المخطط (1).

اهتم العديد من الباحثون بدراسة تحلل حلقة اللاكتون في الكومارين وبعدة طرق.

حيث قام (Antonio Foffoni)[2] بدراسة حركية التحلل للكومارين و مشتقاته(Chloro, Methoxy & Methyl) بطريقة قياس الاستقطاب (Polarometric Method).

أما (Mattoo)[3] فقد درس تحال حلقة اللاكتون عند أس هيدروجيني معين بمعزل عن الضوء، وأن هذا البحث كان أستمراراً لما قدمه الباحث (Mattoo) في بحثه السابق[4] عن دراسة طيف الامتصاص والفلورة للهيدروكسي كومارين وتقدير ثابت التفكك (Dissociation Constant) بالطرق الطيفية (Spectrophotometric) وقياس طيف الفلورة (Spectrofluorimetric).

https://doi.org/10.30684/ etj.26.9.15
University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq/2412-0758

أما (Bowden) ومساعدوه[5] قاموا بتقدير معدل سرعة تحلل الكومارين وبعض المشتقات في مزيج (Dioxane- 70% Water) في عدة درجات حرارية بطريقة التوصيل الكهربائي (Conductimetric Method) وتم حساب أنتروبي وأنثالبي التنشيط بدرجة (20°م).

وتم دراسة مشتقات الكومارين وناتج التفاعل بالطرائق الطيفية بأستخدام مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR).

أما (Orlov & Piskareva)[6] قاما بدراسة حركية فتح حلقة اللاكتون للكومارين وأشارا الى أن سرعة التحلل القاعدي للكومارين تقل مع زيادة مقدار المذيب العضوي في الماء وأن القاعدة(NH_4OH) ليست بالقوة الكافية لتؤثر على التحلل في الماء .

كما اجريا دراسة اخرى [7] تضمنت تقدير ثوابت السرعة لتحلل الكومارين بطريقة قياس الاستقطاب (Polarometric Method) في مذيب عضوي مائي يحتوي على الهيدروكسيد موضحين بأن ثابت السرعة يزداد مع نقصان تركيز المكون العضوي.

اما (Uekamo) واخرون [8] قاموا بدراسة حركية التحلل القاعدي للكومارينات المعوضة على (C- 7).

اما(Neal) واخرون [9] درسوا تأثير موقع مجموعة الهيدروكسي (OH) على ثابت السرعة لتفاعل تحلل الهيدروكسي كومارين حيث تم دراسه التحلل الكلي لمجموعة (OH) عند (PH>11) كما حضروا مثيل استر للهيدروكسي كومارين ودرسوا تحلله كمثال لمركبات الهيدروكسي غير المتفكك، وتمت متابعة التحلل بمطيافية الاشعة فوق البنفسجية.

درس (Abu-Gharib&Ezzeldin)[10] التحلل القاعدي للكومارين و(coumarin -3-carboxylate anion) في مزيج (ميثانول - ماء) و فسرا حركية و تأثير المذيب على فعالية المديل للتحلل في الحالة الابتدائية (Initial State) والحالة الانتقالية (Transition State) وتم تقدير ذلك من (Transfer Chemical Potential) للمتفاعلات و البيانات الحركية.

ودرس (Ezz-Eldin & Abu-Gharib) وأخرون[11] تخليق ودراسة حركية التحلل القاعدي للمشتقات (3-bromo thio coumarin,thio coumarin,coumarin-3-carboxylic acid & 3-bromo coumarin) في خليط (ميثانول- ماء).

لقد تم متابعة سرعة التحلل القاعدي لتحلل حلقة اللاكتون في مجموعة من الكومارينات المعوضة بأستخدام تراكيز متساوية وغير متساوية من القاعدة والكومارينات ولوحظ أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية (Second Order) وفق العلاقة الآتية:-

$$\frac{x}{a-x} = akt$$ (1)عند تراكيز متساوية..

$$\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = (a-b)kt$$ (2)عند تراكيز غير متساوية

حيث ان:

a,b التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة عند الزمن صفر.

(a-x) و(b-x) التركيز المتبقي من المواد المتفاعلة عند الزمن (t).

x تركيز المستهلك أو الناتج عند الزمن (t).

و k ثابت السرعة النوعي.

الجزء العملي

تم تحضير مخاليط الايثانول مع الماء بالطريقة الوزنية (Wt%) بالميزان الحساس باستعمال ماء خالي من الايونات (Deionized Water) توصيله النوعي ($< 1 \times 10^{-6}$ S. m^{-1}) وتم التحضير بدقة مقدارها ($\pm 1 \times 10^{-4}$ wt%). كما تم تحضير المحاليل في خليط (أيثانول – ماء) بنسبة (70%) من الايثانول بالطريقة الحجمية وكانت المحاليل المحضرة في حالة تساوي التراكيز لكل من القاعدة والكومارينات (0.01) مولاري.

اما في حالة دراسة التحال بتركيز من القاعدة مساوياً لضعف تركيز الكومارينات فكانت التراكيز (0.02) مولاري من القاعدة و(0.01) مولاري من الكومارينات وتمت الدراسة بخمس درجات حرارية ضمن المدى(293.15 – 313.15) كلفن.

تم الحصول على الكومارين المتوفر تجارياً من شركة (Koh-light Laboratories Ltd) بنقاوة (>99%) وتم تحضير مشتق 6- مثيل كومارين كما ورد في الادبيات [12] وتم تحضير مشتق الـ 6- أمينو كومارين باختزال المشتق 6- نتروكومارين [13].

تم تشخيص المواد المحضرة من خلال دراسة أطياف الاشعة فوق البنفسجية بأستخدام جهاز (UV-160) UV - Visible Recorder Spectrophotometer من شركة (Shimadzu) باستعمال الايثانول (70%wt) كمرجع لمشتقي المثيل و الامينو وبتركيز ($2x10^{-4}$ ≅) مولاري والميثانول كمرجع لدراسة طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لمشتق النترو بتركيز ($3.5x10^{-5}$ ≅) مولاري والجدول (1) يبين قيم الامتصاصية والطول الموجي ومعامل الامتصاص المولاري للمواد المحضرة.

كما تم التشخيص من خلال أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية المحضرة بجهاز Perkin-Elmer Infracord Spectrophotometer (375-B) باستعمال أقراص من المركبات في صلب بروميد البوتاسيوم وتم معايرة الجهاز باستخدام البولي ستايرين كمرجع والاشكال (1)-(3) تبين اطياف الاشعة تحت الحمراء للمواد المحضرة. وتم تعيين درجات الانصهار للمواد المحضرة بجهاز قياس درجة الانصهارMelting Point Apparatus نوع Gallennkamp وكانت مطابقة للادبيات. كما تم قياس النسبة المئوية لعنصري الكاربون والهيدروجين في مشتق 6- مثيل كومارين و6- أمينو كومارين بجهاز(CHNS- Elemental Analyzer O) EA 1108 من شركة Carlo Erba Instruments والجدول (2) يوضح نسبة عنصري الكاربون والهيدروجين.

تم قياس التوصيل النوعي (Specific Conductance) لخليط (ايثانول- ماء) ولمحلول هيدروكسيد الصوديوم في (70% Ethanol-Water) وبالتراكيز (0.02,0.01) مولاري ولمتابعة سرعة تحال الكومارين و مشتقاته في محيط قاعدي بخمس درجات حراريه ضمن المدى (313.15-293.15) كلفن بجهاز قياس التوصيلية من نوع (Siemens) من شركة ELEKTR LEITF^{O}A^{O} HIGKEIT وبثابت خلية مقداره ($0.98\ cm^{-1}$) مع ضبط درجة الحرارة بحدود (± 0.02) درجة مئوية وبدقة تصل الى ($\pm\ 10^{-6}\ S.cm^{-1}$).

النتائج والمناقشة

لقد تم دراسة تحال الكومارين ومشتقاته في وسط قاعدي في مذيب 70% (ايثانول – ماء) بطريقة التوصيل الكهربائي، وذلك بقياس التوصيل الكهربائي لمزيج التفاعل خلال فترات زمنية مختلفة من التفاعل وحتى انتهائه وتكوين الناتج الممثل بالحامض الفينولي. وقد بينت النتائج ان تفاعل تحال الكومارين من المرتبة الثانية لذا ستكون معادلة سرعة التفاعل بدلالة التوصيل الكهربائي كما يلي في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة وعدم تساويها على التوالي:

$$\frac{(C_o - C_t)}{(C_t - C_\infty)} = akt \qquad \ldots\ldots(3)$$

$$\ln\frac{C_t(C_o - C_\infty)}{C_o(C_t - C_\infty)} = (a-b)kt \quad \ldots(4)$$

ومن خلال دراسة التحال القاعدي للكومارين ومشتقاته وفي كلتا الحالتين (تساوي وعدم تساوي تراكيز المواد المتفاعلة) ووفقاً للدراسات السابقة [3، 15] فان

ميكانيكية فتح حلقة اللاكتون تكمن في تقدير سرعة الهجوم على مجموعة الكاربونيل من قبل ايون الهيدروكسيد يتبعه الانقسام السريع للاصرة بين الاوكسجين والكاربونيل وعندما تكون التراكيز متساوية يتكون (mono-anion) للحامض الفينولي وعند عدم تساوي التراكيز يتكون (dianion) للحامض الفينولي وكما مبين في المخطط (1).

ان التعويض على حلقة البنزين في الموقع C- 6 بمجموعة دافعة ($-NH_2$, $-CH_3$) رغم عدم اشتراك حلقة اللاكتون في الرنين الحاصل الا ان قوة الدفع الالكتروني لهذه المجاميع تؤثر عبر الحث على مجموعة الكاربونيل في حلقة اللاكتون وذلك لوقوع كل من المجموعة المعوضة ومجموعة الكاربونيل في مستوي واحد.

فسرت النتائج وفق نظرية الحالة الانتقالية حيث ان المواد المتفاعلة تمر بحالة انتقالية (T.S) مكونة معقداً منشط بطاقة اعلى من المواد المتفاعلة ومن نتاج التفاعل.

ان الحالة الانتقالية المتكونة في كل من الحالتين السابقتين هي نفسها واذا قارنا بين سرعة التفاعل للكومارين وسرعة التفاعل لمشتقي (6-مثيل كومارين و 6-امينو كومارين) في درجة حرارة ثابتة نجد ان زيادة سرعة التفاعل تأخذ التسلسل الاتي:-

Coumarin > 6-methylcoumarin > 6-aminocoumarin

ونجد ذلك واضحاً من خلال بيانات حدود معادلة سرعة التفاعل المبينة في الجداول (3-a, b, c) و (4-a, b, c) في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة وعدم تساويها على التوالي وفي خمس درجات حرارية.

اما الاشكال (4-a, b) فتوضح اختلاف سرعة التفاعل للكومارين ومشتقاته عند تراكيز متساوية وغير متساوية من المواد المتفاعلة على التوالي وفي درجة حرارة ثابتة (298.15) كلفن.

ووفقاً لما جاء في الادبيات[9] فان التعويض على الكومارين بمجاميع دافعة يثبط الهجوم على مجموعة الكاربونيل (C:O) لحلقة اللاكتون من قبل المجاميع النيوكلوفيلية بسبب تمركز الشحنة الالكترونية على مجموعة الكاربونيل حيث ان التعويض بالمجموعة الدافعة الضعيفة الممثلة بمجموعة المثيل يؤدي الى حدوث حالة رنين ناتجة عن ظاهرة فوق التعاقب (Hyperconjugation) بسبب لا موضعية اصرة سكما (σ) مع اصرة مزدوجة مجاورة وبذلك تتأثر مجموعة الكاربونيل عبر الحث بقوة الدفع الالكتروني ويزداد تمركز الشحنة الالكترونية على كاربون مجموعة الكاربونيل وتقل سرعة الهجوم عليها لذا نرى ان سرعة تحال الكومارين اعلى من سرعة تحال مشتق 6- مثيل كومارين وعند التعويض بالمجموعة الدافعة القوية الممثلة بمجموعة الامين فنلاحظ تمركز الشحنة الالكترونية على كاربون مجموعة الكاربونيل يزداد بسبب الرنين الناتج عن وجود المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين والذي يساهم بشكل اكبر من مساهمة ظاهرة فوق التعاقب في زيادة تمركز الشحنة الالكترونية على الكاربون ويثبط الهجوم على مجموعة الكاربونيل من قبل ايون الهيدروكسيد وتقل سرعة التحال لمشتق 6- امينو كومارين اكثر مما في حالة مشتق المثيل كومارين.

ويمكن تمثيل حالات الرنين الحاصلة في مشتق 6- امينو كومارين في المرحلة الانتقالية كما مبين في المخطط (2).

ان حالات الرنين المحتمل حصولها بسبب ظاهرة الرنين الناتجة من المزدوج الالكتروني لذرة النتروجين في مجموعة الامين لمركب 6- امينو كومارين وكذلك بالنسبة لظاهرة فوق التعاقب في مجموعة المثيل لمركب 6- مثيل كومارين تزيد من الثبات النسبي للحالة الانتقالية ولا يتوفر مثل هذا الثبات او الاستقرار في الكومارين غير المعوض لذا ستصل الحالة الانتقالية الى نتاج التفاعل في الكومارين بوقت اقل مما في حالة المشتقين.

كما ان الاصرة الهيدروجينية التي تكونها مجموعة الامين مع جزيئات المذيب تزيد من الثبات النسبي للحالة الانتقالية في مشتق الامينو فتقل سرعة تفاعله ويزداد الزمن اللازم للتحول الى نتاج التفاعل.

وعند مقارنة سرعة التفاعل في حالتي تساوي تراكيز المواد المتفاعلة وعدم تساويها في درجة حرارة ثابتة نجد ان من المفروض زيادة سرعة التفاعل عند مضاعفة تركيز القاعدة (NaOH) الموجودة في المحلول لكن عملياً نرى ان سرعة التفاعل تقل عند مضاعفة تركيز ايون الهيدروكسيد والذي من الممكن ان يعزى الى المنافسة التي تحدث من قبل ايون الهيدروكسيد للهجوم على مجموعة الكاربونيل في الكومارينات وتكوين الحامض الاحادي الشحنة من جهة ولحدوث التبادل البروتوني من الحامض الاحادي الشحنة وتكوين الحامض الثنائي الشحنة كما في المخطط (1) من جهة ثانية، وهذه المنافسة تزيد من الزمن اللازم للوصول الى الحالة الانتقالية فتقل سرعة التفاعل.

كما ان المرحلتين اللتان يمر بها التفاعل في حالة عدم تساوي تراكيز المواد المتفاعلة لتكوين الحامض الثنائي الشحنة تزيد من الفترة الزمنية اللازمة لاكمال التفاعل وتقلل من سرعة التفاعل، بينما يتضمن التفاعل الحاصل عندما تكون التراكيز متساوية مرحلة واحدة لتكوين الحامض الفينولي الاحادي الشحنة.

وعند مناقشة اختلاف سرعة التفاعل باختلاف درجة الحرارة وفي كلتا الحالتين نجد ان ثابت سرعة التفاعل يزداد بزيادة درجة الحرارة من (293.15) كلفن الى (313.15) كلفن فتزداد سرعة التفاعل وتقل الفترة الزمنية اللازمة للوصول الى نتاج التفاعل وكما هو مبين في الجدول (5) الذي يوضح زيادة ثابت سرعة التفاعل في حالة تساوي التراكيز (k^a) وعدم تساويها (k^b) للمواد المتفاعلة بزيادة درجة الحرارة، وبذلك يقال ان تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ايجابي وتوضح الاشكال (5-a,b,c) و (6-a,b,c) هذا التأثير.

الاستنتاجات

من خلال دراسة تأثير وجود مجموعة دافعة في الموقع (6) على حركية فتح حلقة اللاكتون في الكومارين من خلال هجوم ايون الهيدروكسيد على مجموعة الكاربونيل في مذيب 70% (ايثانول-ماء) وجد ان وجود مجموعة دافعة في الموقع المذكور يؤدي الى التقليل من سرعة الهجوم من خلال زيادة الكثافة الالكترونية على كاربون الكاربونيل (التقليل من الموجبية) وبالتالي تقل سرعة هجوم ايون الهيدروكسيد على مجموعة الكاربونيل وان زيادة القوة الدافعة للمجموعة المعوضة يقلل بشكل اكبر من سرعة تحال حلقة اللاكتون.

المصادر

1- D. Barton & W. David Ollis *"Comprehesive Organic Chemistry. The Synthesis & Reaction of Organic Compound"*, Vol. 14, Chap. 18, p. 629, 1975.

2- Antonio Foffoni ; *Atti. Acccad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. E Nat* 14, p.281-285, C.A. 47:7915e, 1953.

3- B. N. Mattoo; *Trans. Faraday. Soc.*,53 , p.760-766, C.A. 52:7306, 1957.

4- B.N. Mattoo; *Trans. Faraday. Soc.*,52, p.1148, 1956.

5- K. Bowden, M. I. Hanson & G. R. Tay lor., *J. Chem. Soc.* B2, p.174-177, 1968, C.A. 68:68128g.

6- Orlov, Yu. E. & Piskareva, R. V. *Khim. Prir. Soedin.* 10(1), p.87, 1974, C.A. 80:119877h.

7- Orlov, Yu. E. & Piskareva, R. V.; *Zh. Obshch Khim.* 45(9), p.2062-2064,1975, C.A.3:205458r.

8- Uekamo. Kaneto; lin. Chein-Li; Hirayana, Fumitoshi, Otagiri, Masaki; Takadate, Akira; Goyo, Shujiro; *Chem. Lett,* (4), p.563-566, 1981, C.A. 95:42081u.

9- O. Neal. Jaffrey S; Schulman, Stephem G; Vander Gesen, Willen F & Rommer Antor; *Int. J. Pharm.* 12 (4), p.355-359, 1982, C.A. 98:40510w.

10- Abu-Gharib, Ezz Eldin A; *Bull. Soc. Chim.* Fr(6), p.916-918 ,1988, C.A. 111:77255e.

11- Ezz-Eldin A. Abu-Gharib & Abdel-Badih A.G. Ghaltas; *J. Indian. Chem. Soc.* Vol. LXV, p.486-489, July 1988.

12- Dhimant H. Desai, Pankaj L. Lakhlani, Sukumar V., and Peter S. Fernandes; *J. Indian Chem. Soc.*,LVIII, p.93-94, January 1981.

13- L. Reppel & W. Schmollack. Coumarin II Preparation of Aminocoumarin; *Arch. Pharm.* 296 (6), p.365-399 ,1963; C.A. 59:7468c (1963).

14- Rana A. Majed, Thesis, Science college, Unevirsity of Baghdad, 2000.

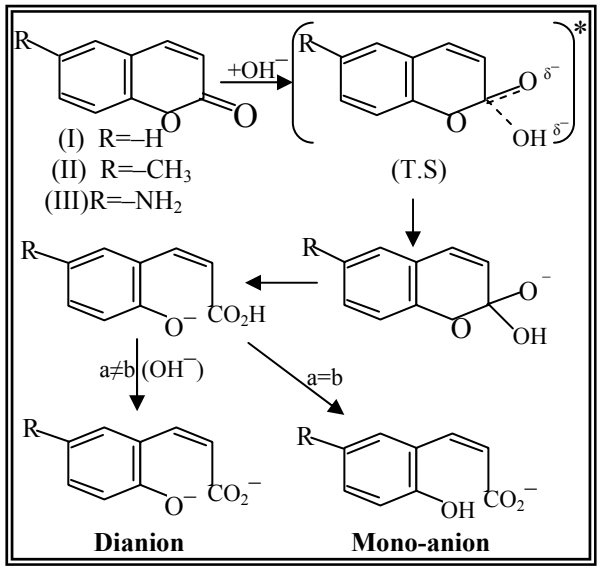
15- G. Giacometti; *Atti, Accad. Naz. Lincei, Rend. Class. Sci. Fis. Mat. Nat.*, 17, p.379 ,1954.

الجدول (1): قيم الأمتصاصية والطول الموجي ومعامل الأمتصاص المولاري في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية للكومارين ومشتقاته.

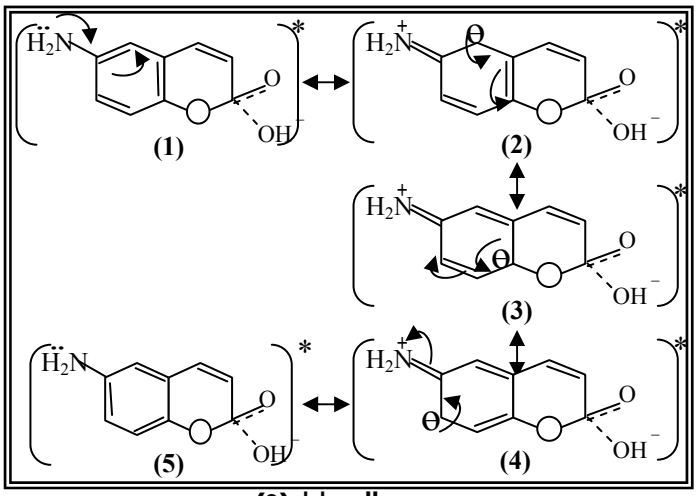
Compound	λ_{max} nm	Abs.	ε $dm^3.mol^{-1}.cm^{-1}$
Coumarin	305	1.216	6098.2948
	270	1.983	9944.8345
	213	1.560	7823.4704
6-methyl coumarin	321	1.109	5561.685
	272	2.059	10325.977
	215	1.867	9363.0892
6-nitro coumarin	313	0.875	25143.678
	260.5	1.306	37528.735
	204.5	0.443	12729.885
6-amino coumarin	362	0.528	2647.9438
	276	1.935	9704.1123
	236	2.394	12006.018

الجدول (2):النسبة المئوية لعنصري الكاربون والهيدروجين الموجودة في مشتقي المثيل الامينو.

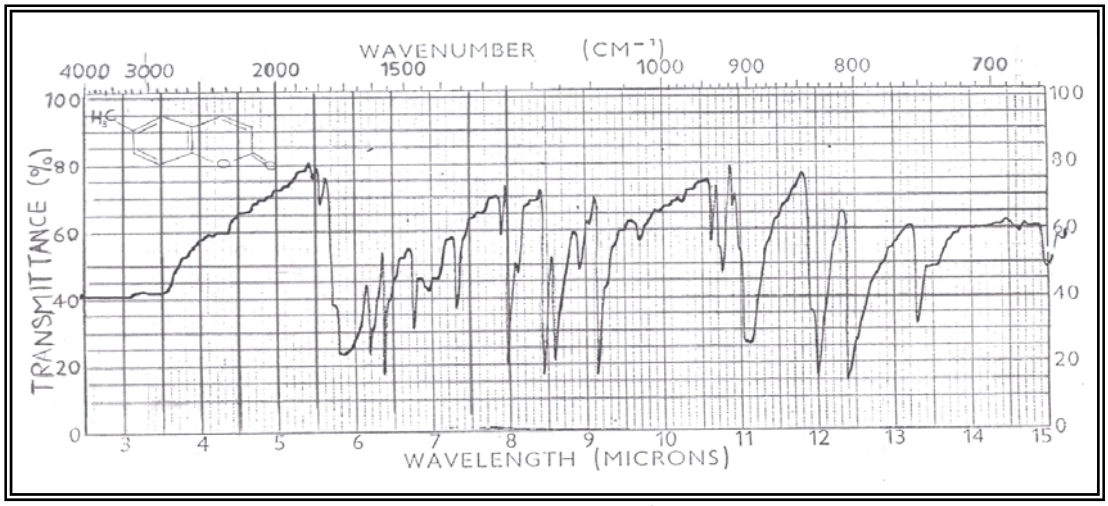
الصيغة الجزيئية للمركب	النسبة المئوية لعنصر الكاربون		النسبة المئوية لعنصر الهيدروجين	
	النظرية	العملية	النظرية	العملية
$C_{10}H_7O_2$	74.99	74.50	5.03	4.84
$C_9H_7O_2N$	67.08	67.24	4.38	4.44



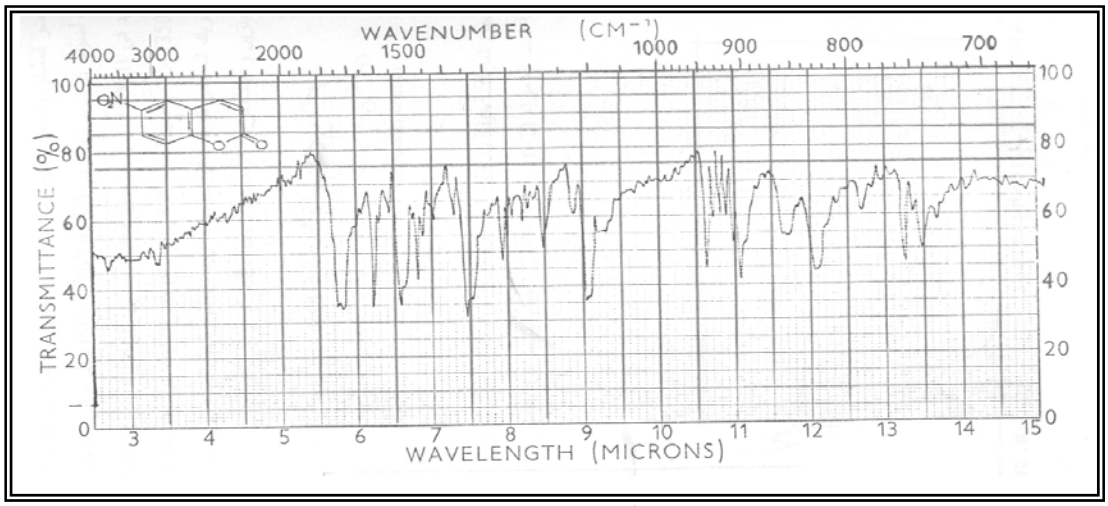
المخطط (1)



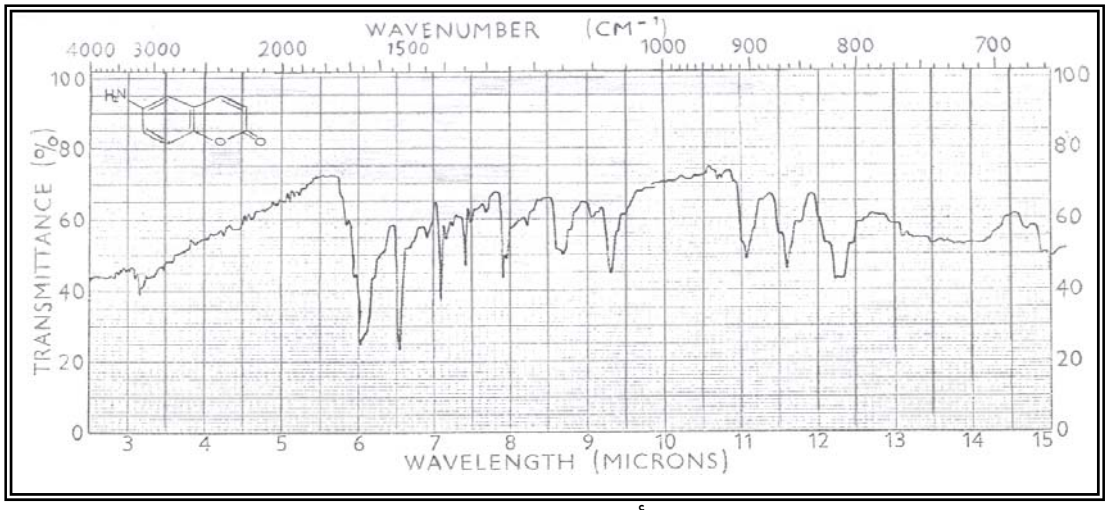
المخطط (2)



الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء لمشتق 6-مثيل كومارين



الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لمشتق 6-نترو كومارين



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمشتق 6-امينو كومارين

الجدول (a -3) : حدود معادلة المرتبة الثانية عند تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة (a=b) لتفاعل التحلل القاعدي للكومارين في خمس درجات حرارية.

t	$(C_o-C_t)/(C_t-C_\infty)$				
sec	***293.15 K***	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
60	0.13457	0.20804	0.30169	0.40109	0.66841
90	0.20186	0.31206	0.45255	0.60164	1.00261
120	0.26914	0.41607	0.60339	0.80219	1.33682
150	0.33643	0.52009	0.75424	1.00274	1.67103
180	0.40371	0.62411	0.90509	1.20328	2.00523
210	0.47100	0.72813	1.05594	1.40383	2.33944
240	0.53829	0.83215	1.20679	1.60438	2.67365
270	0.60557	0.93617	1.35764	1.80493	3.00785
300	0.67286	1.04018	1.50848	2.00547	3.34206
330	0.74014	1.14420	1.65933	2.20602	3.67626
360	0.80743	1.24822	1.81018	2.40657	4.01047
390	0.87472	1.35224	1.96103	2.60711	4.34468
420	0.94200	1.45626	2.11188	2.80766	4.67888
450	1.00929	1.56028	2.26273	3.00821	5.01309
480	1.07657	1.66429	2.41357	3.20876	5.34730
510	1.14385	1.76831	2.56442	3.40930	5.68150
540	1.21114	1.87233	2.71527	3.60985	6.01570
570	1.27843	1.97635	2.86612	3.81039	6.34991
600	1.34572	2.08037	3.01697	4.01095	6.68412
630	1.41300	2.18439	3.16782	4.21149	7.01833
660	1.48029	2.28840	3.31866	4.41204	7.35253
690	1.54757	2.39242	3.46951	4.61259	7.68674
720	1.61486	2.49644	3.62036	4.81314	8.02094
750	1.68215	2.60046	3.77121	5.01368	8.35515
780	1.74943	2.70448	3.92206	5.21423	8.68936
810	1.81671	2.80850	4.07291	5.41478	9.02356
840	1.88400	2.91252	4.22376	5.61532	9.35777
870	1.95128	3.01653	4.37460	5.81587	9.69197
900	2.01857	3.12055	4.52545	6.01642	10.0261

الجدول (3- b) : حدود معادلة المرتبة الثانية عند تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة (a=b) لتفاعل التحلل القاعدي لمشتق 6-مثيل كومارين في خمس درجات حرارية.

t	$(C_o-C_t)/(C_t-C_\infty)$				
sec	*293.15 K*	*298.15 K*	*303.15 K*	*308.15 K*	*313.15 K*
60	0.05498	0.11108	0.14369	0.22127	0.28467
90	0.08246	0.16662	0.21553	0.33191	0.42746
120	0.10995	0.22216	0.28737	0.49254	0.56994
150	0.13744	0.27770	0.35921	0.55318	0.71243
180	0.16493	0.33324	0.43106	0.66382	0.85491
210	0.19241	0.38878	0.50290	0.73757	0.99740
240	0.21990	0.44432	0.57474	0.88509	1.13988
270	0.24739	0.49986	0.64659	0.99572	1.28237
300	0.27488	0.55540	0.71843	1.10636	1.42485
330	0.30236	0.61094	0.79027	1.21699	1.56734
360	0.32985	0.66648	0.86211	1.32763	1.70982
390	0.35734	0.72202	0.93396	1.43827	1.85231
420	0.38483	0.77756	1.00580	1.54891	1.99479
450	0.41232	0.83310	1.07764	1.65954	2.13728
480	0.43980	0.88864	1.14948	1.77018	2.27976
510	0.46729	0.94418	1.22133	1.88081	2.42250
540	0.49478	0.99972	1.29317	1.99145	2.56474
570	0.52227	1.05526	1.36501	2.10209	2.70722
600	0.54975	1.11080	1.43686	2.21272	2.84971
630	0.57724	1.16634	1.50870	2.32336	2.99219
660	0.60473	1.22188	1.58054	2.43400	3.13468
690	0.63222	1.27742	1.65238	2.54463	3.27716
720	0.65971	1.33296	1.72423	2.65527	3.41965
750	0.68719	1.38851	1.79607	2.76590	3.56213
780	0.71468	1.44405	1.86791	2.87654	3.70462
810	0.74217	1.49959	1.93976	2.98717	3.84710
840	0.76966	1.55513	2.01160	3.09781	3.98959
870	0.79714	1.61067	2.08344	3.20845	4.13207
900	0.82463	1.66621	2.15528	3.31908	4.27456

الجدول (c -3) : حدود معادلة المرتبة الثانية عند تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة (a=b) لتفاعل التحلل القاعدي لمشتق 6-أمينو كومارين في خمس درجات حرارية.

t	$(C_o-C_t)/(C_t-C_\infty)$				
sec	***293.15 K***	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
60	0.02221	0.03110	0.03564	0.04022	0.04200
90	0.03331	0.04665	0.05347	0.06032	0.06300
120	0.04441	0.06220	0.07129	0.08043	0.08400
150	0.05552	0.07775	0.08911	0.10054	0.10500
180	0.06662	0.09330	0.10693	0.12065	0.12600
210	0.07772	0.10885	0.12476	0.14076	0.14700
240	0.08883	0.12440	0.14258	0.16086	0.16800
270	0.09993	0.13996	0.16040	0.18097	0.18900
300	0.11103	0.15551	0.17822	0.20108	0.21000
330	0.12214	0.17106	0.19605	0.22119	0.23100
360	0.13324	0.18660	0.21387	0.24130	0.25200
390	0.14434	0.20216	0.23169	0.26140	0.27300
420	0.15544	0.21771	0.24951	0.28150	0.29400
450	0.16655	0.23326	0.26734	0.30162	0.31500
480	0.17765	0.24881	0.28516	0.32173	0.33600
510	0.18875	0.26436	0.30298	0.34184	0.35700
540	0.19986	0.27991	0.32080	0.36195	0.37800
570	0.21096	0.29546	0.33862	0.38205	0.39900
600	0.22206	0.31101	0.35645	0.40216	0.42000
630	0.23317	0.32656	0.37427	0.42227	0.44100
660	0.24427	0.34211	0.39209	0.44238	0.46200
690	0.25537	0.35766	0.40991	0.46249	0.48300
720	0.26648	0.37321	0.42774	0.48259	0.50400
750	0.27758	0.38877	0.44556	0.50270	0.52500
780	0.28868	0.40432	0.46338	0.52281	0.54600
810	0.29979	0.41987	0.48120	0.54292	0.56700
840	0.31089	0.43542	0.49903	0.56303	0.58800
870	0.32199	0.45097	0.51685	0.58313	0.60900

الجدول (4-a) : حدود معادلة المرتبة الثانية عند تراكيز غير متساوية منالمواد المتفاعلة (a≠b) لتفاعل التحال القاعدي للكومارين في خمس درجات حرارية.

t	$ln\,[C_t(C_o - C_\infty)/\,C_o(C_t - C_\infty)]$				
sec	***293.15 K***	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
60	0.02646	0.03337	0.04278	0.05284	0.06250
90	0.03968	0.05006	0.06418	0.07926	0.09375
120	0.05291	0.06675	0.08557	0.10569	0.12499
150	0.06614	0.08344	0.10696	0.13211	0.15624
180	0.07937	0.10012	0.12835	0.15853	0.18749
210	0.09259	0.11681	0.14975	0.18495	0.21874
240	0.10582	0.13350	0.17114	0.21137	0.24999
270	0.11905	0.15018	0.19253	0.23779	0.28124
300	0.13228	0.16687	0.21392	0.26421	0.31249
330	0.14551	0.18356	0.23531	0.29064	0.34373
360	0.15873	0.20025	0.25671	0.31706	0.37498
390	0.17196	0.21693	0.27810	0.34348	0.40623
420	0.18519	0.23362	0.29949	0.36990	0.43748
450	0.19842	0.25031	0.32088	0.39632	0.46873
480	0.21164	0.26699	0.34228	0.42274	0.49998
510	0.22487	0.28368	0.36367	0.44916	0.53123
540	0.23810	0.30037	0.38506	0.47559	0.56247
570	0.25133	0.31706	0.40645	0.50201	0.59372
600	0.26456	0.33374	0.42785	0.52843	0.62497
660	0.29101	0.36712	0.47063	0.58127	0.68747
720	0.31747	0.40049	0.51341	0.63411	0.74997
780	0.34393	0.43386	0.55620	0.68696	0.81246
840	0.37038	0.46724	0.59898	0.73980	0.87496
900	0.39684	0.50061	0.64177	0.79264	0.93746
960	0.42329	0.53399	0.68455	0.84549	0.99996
1020	0.44975	0.56736	0.72734	0.89833	1.06245
1080	0.47620	0.60074	0.77012	0.95117	1.12495
1140	0.50266	0.63411	0.81291	1.00402	1.18745
1200	0.52912	0.66748	0.85569	1.05686	1.24992

الجدول (4- b) : حدود معادلة المرتبة الثانية عند تراكيز غير متساوية من المواد المتفاعلة (a≠b) لتفاعل التحلل القاعدي لمشتق 6-مثيل كومارين في خمس درجات حرارية.

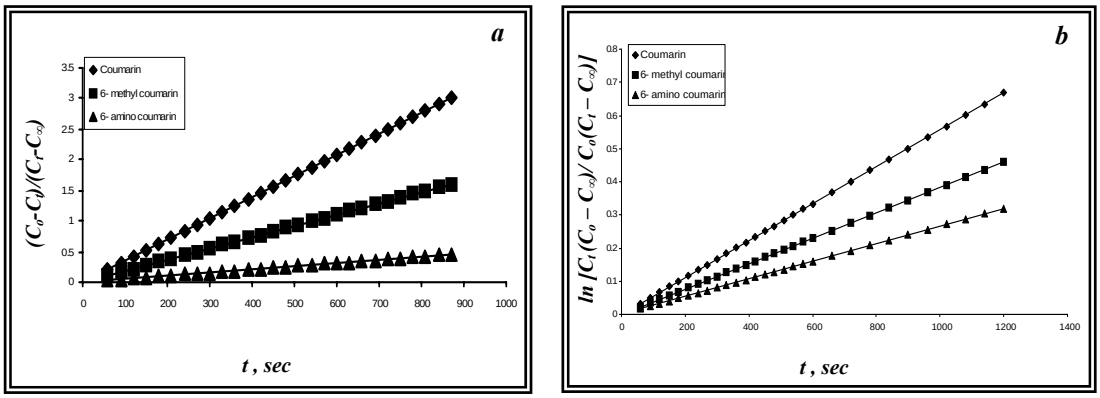
t	$ln\,[C_t(C_o - C_\infty)/\,C_o(C_t - C_\infty)]$				
sec	***293.15 K***	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
60	0.01978	0.02297	0.03174	0.03561	0.04072
90	0.02967	0.03445	0.04761	0.05341	0.06109
120	0.03956	0.04593	0.06348	0.07122	0.08145
150	0.04945	0.05741	0.07935	0.08903	0.10181
180	0.05934	0.06889	0.09523	0.10683	0.12217
210	0.06923	0.08038	0.11109	0.12464	0.14253
240	0.07912	0.09186	0.12697	0.14244	0.16290
270	0.08901	0.10335	0.14284	0.16025	0.18326
300	0.09889	0.11483	0.15871	0.17805	0.20362
330	0.10879	0.12631	0.17458	0.19586	0.22398
360	0.11868	0.13780	0.19045	0.21366	0.24434
390	0.12857	0.14928	0.20632	0.23147	0.26471
420	0.13846	0.16076	0.22219	0.24927	0.28507
450	0.14835	0.17224	0.23806	0.26708	0.30543
480	0.15823	0.18373	0.25393	0.28488	0.32579
510	0.16812	0.19521	0.27510	0.30269	0.34615
540	0.17801	0.20669	0.28568	0.32049	0.36652
570	0.18790	0.21818	0.30155	0.33830	0.38688
600	0.19779	0.22966	0.31742	0.35611	0.40724
660	0.21757	0.25262	0.34916	0.39172	0.44797
720	0.23735	0.27559	0.38090	0.42733	0.48869
780	0.25713	0.29856	0.41264	0.46294	0.52941
840	0.27691	0.32152	0.44439	0.49855	0.57014
900	0.29669	0.34449	0.47613	0.53416	0.61086
960	0.31647	0.36745	0.50787	0.56977	0.65159
1020	0.33625	0.39042	0.53961	0.60538	0.69231
1080	0.35603	0.41339	0.57135	0.64099	0.73303
1140	0.37581	0.43635	0.60310	0.67660	0.77376
1200	0.39559	0.45932	0.63484	0.71221	0.81448

الجدول (c -4) : حدود معادلة المرتبة الثانية عند تراكيز غير متساوية من المواد المتفاعلة (a≠b) لتفاعل التحال القاعدي لمشتق 6-أمينو كومارين في خمس درجات حرارية.

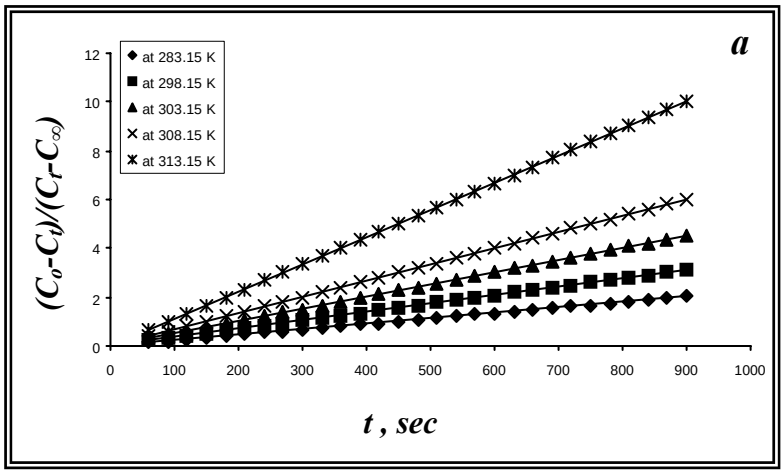
t	$ln\ [C_t(C_o - C_\infty)/\ C_o(C_t - C_\infty)]$				
sec	***293.15 K***	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
60	0.01144	0.01596	0.01904	0.02750	0.03044
90	0.01716	0.02394	0.02855	0.04125	0.04566
120	0.02288	0.03192	0.03807	0.05500	0.06088
150	0.02859	0.03990	0.04759	0.06875	0.07610
180	0.03431	0.04788	0.05711	0.08250	0.09133
210	0.04003	0.05586	0.06663	0.09625	0.10655
240	0.04575	0.06383	0.07615	0.10999	0.12177
270	0.05147	0.07181	0.08566	0.12375	0.13699
300	0.05719	0.07979	0.09518	0.13750	0.15221
330	0.06291	0.08777	0.10470	0.15125	0.16743
360	0.06863	0.09575	0.11422	0.16500	0.18265
390	0.07435	0.10373	0.12374	0.17875	0.19787
420	0.08007	0.11171	0.13326	0.19250	0.21309
450	0.08579	0.11969	0.14278	0.20624	0.22832
480	0.09150	0.12765	0.15229	0.21999	0.24354
510	0.09722	0.13565	0.16181	0.23374	0.25876
540	0.10294	0.14363	0.17133	0.24749	0.27398
570	0.10866	0.15161	0.18085	0.26124	0.28920
600	0.11438	0.15959	0.19037	0.27500	0.30442
660	0.12582	0.17555	0.20940	0.30249	0.32481
720	0.13726	0.19151	0.22844	0.32999	0.36530
780	0.14870	0.20747	0.24748	0.35749	0.39575
840	0.16013	0.22342	0.26651	0.38499	0.42619
900	0.17157	0.23938	0.28555	0.41249	0.45663
960	0.18301	0.25534	0.30459	0.43999	0.48708
1020	0.19445	0.27130	0.32362	0.46749	0.51752
1080	0.20589	0.28726	0.34266	0.49499	0.54796
1140	0.21732	0.30322	0.36170	0.52249	0.57840
1200	0.22876	0.31918	0.38074	0.54999	0.60884

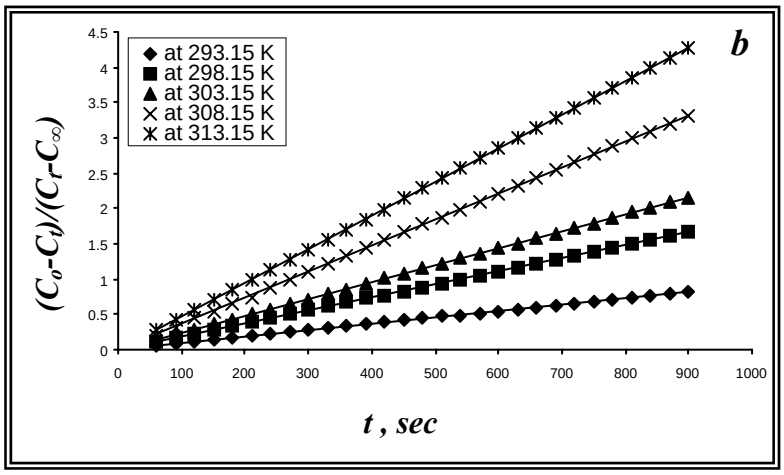
الجدول (5) :قيم ثابت السرعة للتحال القاعدي للكومارين ومشتقاته في خليط 70%(ايثانول-ماء) بخمس درجات حرارية عند تراكيز متساوية (a) وغير متساوية (b) من المواد المتفاعلة.

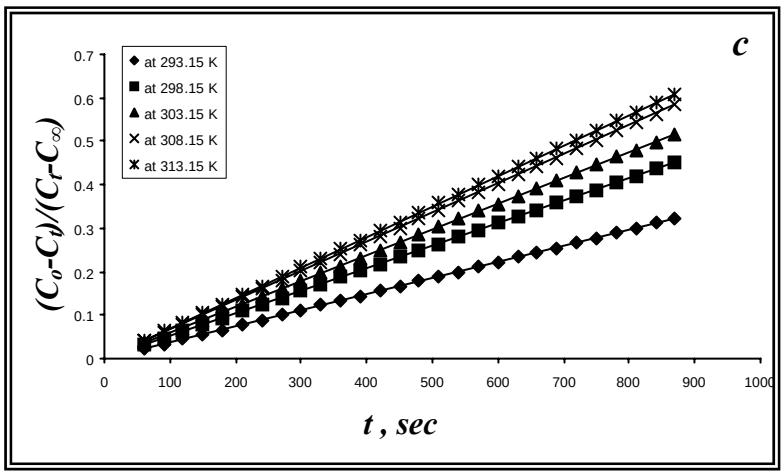
Compound	k^a , $dm^3 . mol^{-1} . sec^{-1}$				
	313.15 K	***308.15 K***	***303.15 K***	***298.15 K***	***293.15 K***
Coumarin	0.2243	0.3467	0.5028	0.6685	1.1140
6-methyl coumarin	0.0916	0.1851	0.2395	0.3693	0.4750
6-amino coumarin	0.0370	0.0518	0.0594	0.0670	0.0700
Compound	k^b , $dm^3 . mol^{-1} . sec^{-1}$				
	313.15 K	***308.15 K***	***303.15 K***	***298.15 K***	***293.15 K***
Coumarin	0.0440	0.0556	0.0713	0.0881	0.1042
6-methyl coumarin	0.0330	0.0383	0.0529	0.0594	0.0679
6-amino coumarin	0.0191	0.0266	0.0317	0.0458	0.0507



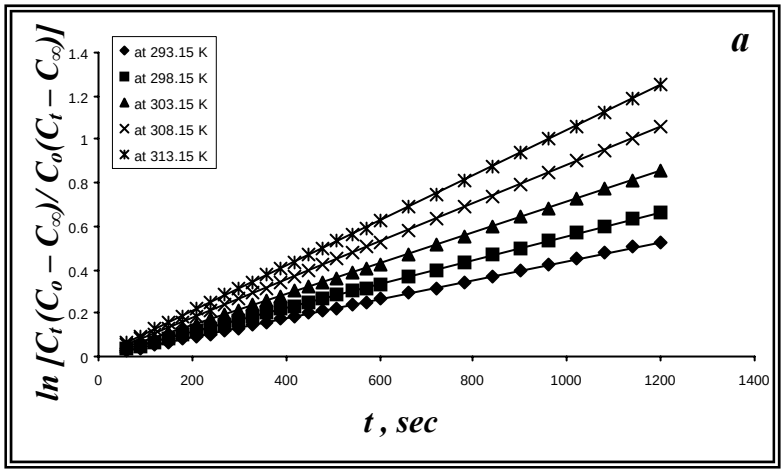
الشكل (4-a, b) : تغير سرعة تفاعل التحال القاعدي للكومارين ومشتق 6- مثيل كومارين ومشتق 6- امينو كومارين في70% (ايثانول-ماء) وعند (298.15) كلفن عند تراكيز متساوية (a) وغير متساوية (b) من المواد المتفاعلة.

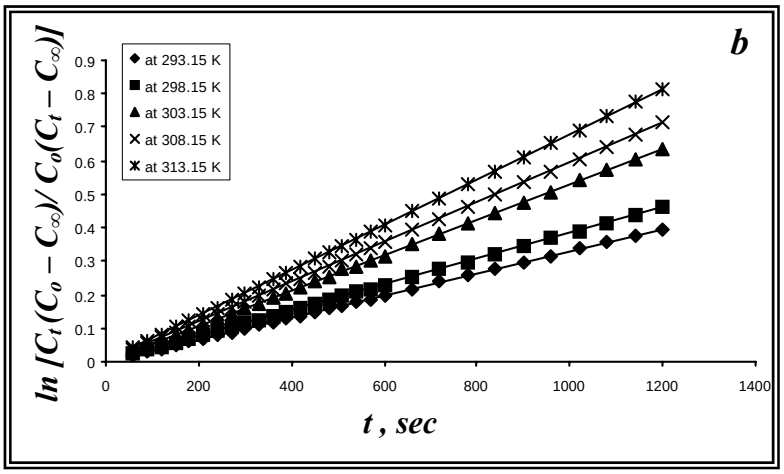


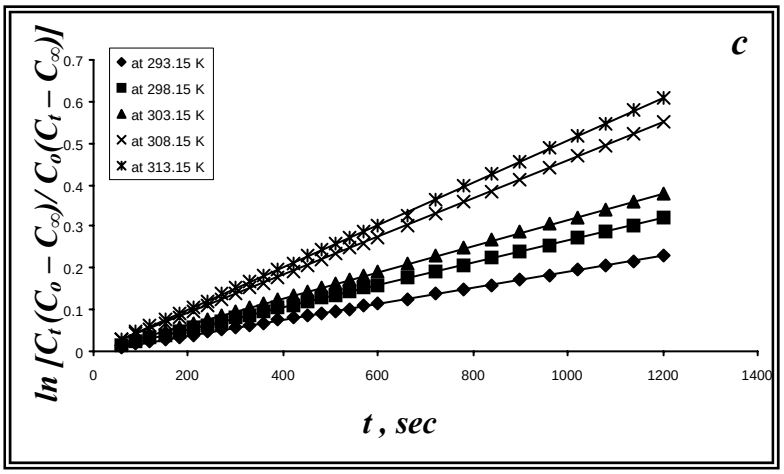




الشكل (5-a, b, c) : تغير سرعة تفاعل التحلل الفاعدي مع درجة الحرارة عند تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة للكومارين و 6- مثيل كومارين و 6- امينو كومارين على التوالي.







الشكل (6-a, b, c) : تغير سرعة تفاعل التحال الفاعدي مع درجة الحرارة عند تراكيز غير متساوية من المواد المتفاعلة للكومارين و 6- مثيل كومارين و 6- امينو كومارين على التوالي.