مقارنة قيم pKa للاوكزيمات سين وانتي المشتقة من بريدينات 3–اسيتايل و 4–اسيتايل باستخدام قطب الزجاج

عادل سعيد عزوز **رواء داود سليمان**

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

الاستلام **القبول**

2012 / 01 / 03 **2012 / 04 / 03**

Abstract

The study includes the preparation of four syn and anti oximes derived from mother ketones, namely 3-acetyl and 4-acetyl pyridine by standard method. The structures of these oximes were confirmed by using UV and IR spectra, melting points and specific chemical tests.

The main aim of the study was the determination of pKa for these prepared oximes by potentiometric titration method, which was found, simple, fast and accurate. Finally, the study concluded that values of ionization constants depend on three main factors as:-

1. The structure of oxime.
2. Type of syn and anti isomer.
3. Temperature.

خلاصة

تشمل الدراسة على تحضير اربعة كيتوكزيمات وبالهيئتين سين وانتي مشتقة من الكيتونات الام 3–اسيتايل بريدين و 4–اسيتايل بريدين بطريقة قياسية. تم التأكد من الهيئات التركيبية للمركبات المحضرة بواسطة قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء ودرجات الانصهار فضلاً عن الكشوفات النوعية.

الهدف المرسوم للدراسة هو تعيين ثوابت التأين للمركبات المحضرة بواسطة طريقة التسحيح المجهادي والتي تميزت ببساطتها وسرعتها ودقتها. أخيراً توصلت الدراسة الى استنتاج ان قيم ثابت التأين لاي مركب اوكزيمي، تعتمد على ثلاثة عوامل رئيسية وهي:–

1. الهيئة التركيبية للاوكزيم.
2. نوع الايزومر المستخدم بنوعيه سين وانتي.
3. درجة الحرارة اثناء القياس.

المقدمة

بالسنوات الأخيرة اهتم الباحثون[1-4] بالدراسات الطيفية للايمينات وذلك للأهمية الكبيرة للاوكزيمات في تثبيط[5] الانزيم كتسليس في التفاعلات الكيميائية وغيرها[6].

بالسنوات الاخيرة اهتم الباحثون بالاوكزيمات في مجال الحركيات[5,7] الكيميائية الثرموديناميك[2]، تكوين معقدات الازوتة[8-9] وغيرها[10]. ولاحظ الباحثون[11] ان الهيئات التركيبية المختلفة تؤثر على العديد من الصفات الفيزيائية للمركبات مثل استقرارية[8] معقدات الازوتة الناتجة من تفاعل الاوكزيمات الفينولية مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانليك المؤزوت، تكتلات[2] الفينولات مع بنزل احادي بنزلدين انيلين، فضلاً عن اطياف[12] UV للبنزالدوكزيمات المعوضة في مواقع اورثو وقيم ثوابت التأين لقواعد شيف المشتقة من بنزل مع الامينات الاليفاتية[13] والاروماتية[14]. فضلاً عن الاحماض المشتقة من المركبات الكاربونيلية[15] الاروماتية والاليفاتية والبنزوايل اسيتون[11].

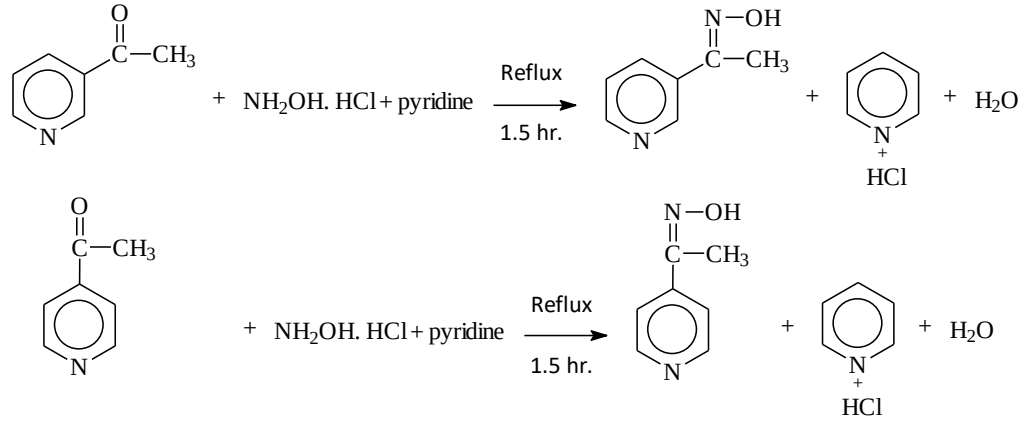
البحث الحالي امتداد للدراسات الاخيرة وهو يعنى بتعيين pKa للاوكزيمات المشتقة من بريدينات 3-اسيتايل و 4-اسيتايل، فضلاً عن دراسة مقارنة الايزومرية سين وانتي في الاوكزيمات وتأثيراتها على الحامضية للمركبات تحت الدراسة.

العملي

جهزت جميع المواد الكيمياوية المستخدمة في الدراسة من شركات BDH , Fluka و Molckula.

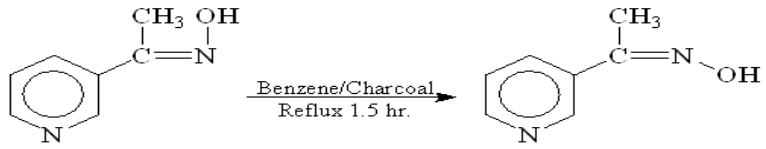
حضرت اوكزيمات السين بطريقة قياسية[16] من مفاعلة الكيتونات مع هايدروكسيل امين هايدروكلوريد والتي خلاصتها التالي:-

في دورق دائري سعة (100) مل مربوط الى مكثف معد للتقطير الارجاعي يمزج (0.7) غم من ملح هيدروكسيل امين هيدروكلوريد مع (1,1) مل من الكيتون (3-Acetyl pyridine) او (4-Acetyl pyridine) و (5) مل من كحول الايثانول و(0.5-1) مل من البريدين. وتجرى عملية التصعيد الحراري لمدة ساعة ونصف ومن بعدها تسكب محتويات الدورق في بيكر ويترك للتبريد الى ان تنفصل بلورات الاوكزيم وبكمية مناسبة، يتم ترشيح الناتج ومن ثم تجرى له عملية اعادة بلورة بالايثانول للتخلص من الشوائب. يجفف الاوكزيم المستحصل ثم تقاس درجة انصهاره. كانت درجتي انصهار سين 3 ميثايل بريدين وسين 4 ميثايل بريدين هي 100-102 و (159-162)مْ على الترتيب.



تحضر الاوكزيمات انتي بطريقة الايزومرية الحرارية[17] بوجود مذيب البنزين والفحم المنشط والتي خلاصتها التالي:-

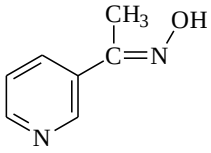
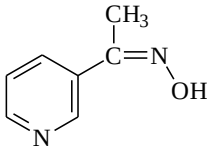
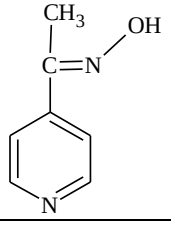
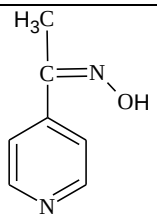
في دورق دائري مربوط الى مكثف معد للتقطير الارجاعي تم اذابة كمية معقولة من السين اوكزيم اذابة تامة في كمية من البنزين النقي، ثم أضيف (0.25) غم من الفحم المنشط (Charcoal) الجاف. بعدها تم إجراء عملية التصعيد الحراري لمدة ساعة ونصف، ومن ثم تمت عملية الترشيح الساخن لضمان عدم ترسب المادة العضوية في الترشيح البارد. يؤخذ الراشح ومن ثم يبخر المذيب منه، عندئذ تتكون بلورات بيضاء تترك معرضةً للهواء فترة زمنية لغاية الجفاف.



Syn-oxime Anti-oxime

كانت درجتي الانصهار انتي 3 ميثايل بريدين و 4 ميثايل بريدين هي (117–119)مْ و (154–155)مْ على الترتيب.

الجدول (1): يوضح الأسماء والصيغ التركيبية للمركبات المحضرة مع ارقامها

Comp. No.	Nomenclature	Structure
1	syn-Methyl-3-pyridyl ketoxime	
2	anti-Methyl-3-pyridyl ketoxime	
3	syn-Methyl-4-pyridyl ketoxime	
4	anti-Methyl-4-pyridyl ketoxime	

الأجهزة المستخدمة **Instrumentations**

1. جهاز قياس درجة الانصهار من نوع (Electrothermal melting point-apparatus)
2. جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء الحاوي على حاسوب (FTIR spectrophotometer) صنع شركة (Bruker) الالمانية موديل (Tensor-27).
3. جهاز المطياف الفوتومتري ثنائي المسار والحاوي على حاسوب صنع شركة (Shimadzu) اليابانية موديل (UV-1601).
4. الأجهزة المستخدمة في تعيين الحامضية للمركبات قيد الدراسة فيما يأتي تفصيلاً لمحتوياته:

أ. حمام مائي نوع (Memmert) صنع شركة (Searle) موديل (L200) لغرض تنظيم درجة الحرارة.

ب. خلية القياس وهي خلية زجاجية اسطوانية الشكل ذات قطر (5) سم وارتفاع (15) سم مصنعه في مختبر نفخ الزجاج بالجامعة تحتوي على سطحين زجاجين بينهما فراغ لغرض ادخال الماء بدرجة حرارة ثابتة من خلال فتحتين للدخول والخروج. تم لف الخلية بعوازل للحفاظ على درجة الحرارة ثابتة داخل الخلية. كما يتم تدوير الماء بين سطحي الخلية وعند الدرجة الحرارية المطلوبة والمحصورة بين (15-55)°م بواسطة مضخة ماء (Water pump) والتي تسحب الماء من منظم الحرارة (Thermostat).

جـ. محرك مغناطيسي صنع شركة (Heidolph) موديل (RZRO) لغرض مزج المحاليل اثناء قياس (pKa) للمركبات كافة وذلك اثناء اضافة مادتي التسحيح (NaOH) و (HCl).

د. جهاز قياس الدالة الحامضية صنع شركة (WTW) الالمانية موديل (82362-Weilheim).

6. نفذت جميع الرسوم بواسطة نظام (Excel) على الحاسبة الالكترونية.

تحضير (10^{-2}) مولاري من محاليل الاوكزيمات عند نسب كحولية ثابتة والبالغة (10%)

تحضر هذه المحاليل لأجل تعيين قيم (pKa) لكل مادة وفي المدى من درجات الحرارة التي تتراوح بين (15-55)°م ولاجل ذلك يتم وزن (0.136) غم من الاوكزيمات وتذوب بـ(10) مل من الكحول الاثيلي الاعتيادي (98%) ومن ثم يكمل الحجم الى (100) مل بالقنينة الحجمية. هذا المحلول المحضر ولكل مركب يكفي لتعيين خمس قيم لـ (pKa) عند خمس درجات حرارية والمحصورة بين (15-55)°م.

تعيين ثابت التأين (pKa)[18] للمواد قيد الدراسة

احتسبت قيم ثوابت التأين كافة من قيم الدالة الحامضية (pH) بعد إجراء التسحيح المجهادي وذلك من خلال معادلة (Handerson-Hassellbalch) كما في أدناه.

للمواد الحامضية المسححة ضد القواعد

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

اذ يمثل كل من [HA] و [A^-] تركيز الحامض المتعادل وتركيز القاعدة القرينة للحامض. ويتم ايجاد كل من [HA] و [A^-] اعتماداً على معادلات التوازن البروتوني (PBE) والمعروفة في احد الأدبيات[18].

النتائج والمناقشة

للمركبات قيد الدراسة والواردة الذكر في الجدول (1) كان لابد من التأكد من صيغها التركيبية وتشخيصها بالكشوفات الكيمياوية النوعية فضلاً عن قياسات الفيزياوية التي تشمل درجات الانصهار، اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والواردة في دراسة[18] سابقة.

تجري المقارنة للحامضية pKa بثبوت درجة الحرارة والمذيب المستخدم والبالغ (10%) من الكحول الاثيلي. ولغرض ايضاح هذه الفقرة سنعمد تقسيمها على الدراسات الفرعية الاتية:

1. مقارنة (pKa) للاوكزيمات المشتقة من 3-اسيتايل بريدين.

يعد اوكزيمي سين وانتي بالارقام (1) و(2) على الترتيب والمشتقين من المركب اعلاه ايزومرات هندسية [17]. وان كلا الاوكزيمين يحويان اواصراً هيدروجينية ضمنية وبينية على الترتيب كما أكدت ذلك مطيافية الاشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية لهما والموضحة في دراسة[18] سابقة. وبالرجوع الى الجدولين (2) و(3) نستنتج ما يأتي:

1. ان زيادة درجة الحرارة في المركب الواحد يصاحبها نقصان في قيمة ($\overline{pKa}$) بشكل تدريجي ومنتظم أي زيادة الحامضية. وهذا يعني زيادة التاين وتوليد اعداد اكبر من ايونات (H^+) والمتسببة بسهولة كسر الاصرة الاوكزيمية الحامضية (O-H). بعبارة اخرى فان هناك علاقة طردية بين درجة الحرارة وتركيز ايونات (H^+) المتحررة.
2. عند ثبوت درجة الحرارة نلاحظ ان حامضية الاوكزيم سين هي اعلى من حامضية الاوكزيم انتي. وقد يعزى ذلك الى احتواء المركب الاول على اواصر هيدروجينية ضمنية. اذ ان وجود هذا النوع من الاواصر في الجزئية يجعلها اكثر استوائية [17]. وان الاخيرة تزيد من حامضية هايدروجين مجموعة الهيدروكسيل بسبب ان ذرة الهيدروجين تكون محصورة بين ذرتي الاوكسجين والنايتروجين ذوات السالبية الكهربائية المرتفعة, أي ان الاصرة الهايدروجينية نوع ($N\cdots H-O$) تكون ضعيفة مما يسهل تأين الاوكزيم.

الجدول (2): قيم (pKa) العملية لمركب سين-ميثايل-3-بيردال كيتوكزيم في (10%) ايثانول وعند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ml of (0.1 M) NaOH	pH	pKa	$\overline{pKa}$
288	0.2	5.32	6.2817	9.4858
	0.4	6.46	7.0731	
	0.6	9.91	10.3085	
	0.8	10.33	10.5610	
	1.0	10.59	10.6777	
	1.2	10.79	10.7497	
	1.4	10.92	10.7489	
298	0.2	5.20	6.1066	9.4592
	0.4	7.00	7.6133	
	0.6	9.91	10.3085	
	0.8	10.30	10.5283	
	1.0	10.48	10.5517	
	1.2	10.63	10.5546	
	1.4	10.77	10.5514	
308	0.2	5.11	6.0702	9.3615
	0.4	7.11	7.7233	
	0.6	9.82	10.2152	
	0.8	10.16	10.3777	
	1.0	10.34	10.3964	
	1.2	10.49	10.3927	
	1.4	10.61	10.3551	
318	0.2	5.01	5.9693	9.1997
	0.4	7.07	7.6833	
	0.6	9.68	10.0712	
	0.8	9.99	10.1487	
	1.0	10.17	10.2134	
	1.2	10.29	10.1714	
	1.4	10.38	10.0907	
328	0.2	4.92	5.8781	8.9292
	0.4	6.57	7.1831	
	0.6	9.44	9.8268	
	0.8	9.73	9.9303	
	1.0	9.93	9.9619	
	1.2	10.03	9.8948	
	1.4	10.14	9.8295	

الجدول (3): قيم (pKa) العملية لمركب انتي-ميثايل- 3- بيردال كيتوكزيم في (10%) ايثانول وعند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ml of (0.1 M) NaOH	pH	pKa	$\overline{pKa}$
288	0.2	9.74	10.7321	10.9847
	0.4	10.26	10.9264	
	0.6	10.56	11.0225	
	0.8	10.76	11.0628	
	1.0	10.89	11.0499	
	1.2	11.03	11.0736	
	1.4	11.11	11.0257	
298	0.2	9.78	10.7749	10.8361
	0.4	10.21	10.8704	
	0.6	10.46	10.9051	
	0.8	10.60	10.9217	
	1.0	10.74	10.8574	
	1.2	10.82	10.7879	
	1.4	10.91	10.7352	
308	0.2	9.65	10.6367	10.6601
	0.4	10.10	10.7496	
	0.6	10.31	10.7359	
	0.8	10.47	10.7169	
	1.0	10.58	10.6661	
	1.2	10.68	10.6142	
	1.4	10.73	10.5011	
318	0.2	9.20	10.1720	10.2879
	0.4	9.74	10.3689	
	0.6	9.98	10.3817	
	0.8	10.16	10.3777	
	1.0	10.28	10.3313	
	1.2	10.33	10.2149	
	1.4	10.45	10.1694	
328	0.2	9.15	10.1211	10.0918
	0.4	9.64	10.2656	
	0.6	9.84	10.2359	
	0.8	9.95	10.1570	
	1.0	10.05	10.0869	
	1.2	10.13	10.0001	
	1.4	10.09	9.7763	

مقارنة (pKa) للاوكزيمات المشتقة من 4- اسيتايل بريدين.

ان كلا الاوكزيمين سين وانتي بالارقام (3) و(4) عل الترتيب يكونان اواصراً هيدروجينية بينية. كما موضح في دراسة[18] سابقة وبالرجوع الى الجدولين (4) و(5) نستنتج ما يأتي:

الجدول (4): قيم (pKa) العملية لمركب سين-ميثايل-4-بيردال كيتوكزيم في (10%) ايثانول وعند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ml of (0.1 M) NaOH	pH	pKa	$\overline{pKa}$
288	0.2	9.70	10.6896	10.7213
	0.4	10.10	10.7496	
	0.6	10.35	10.7803	
	0.8	10.49	10.7396	
	1.0	10.64	10.7365	
	1.2	10.76	10.7121	
	1.4	10.84	10.6417	
298	0.2	9.41	10.3869	10.4666
	0.4	9.87	10.5044	
	0.6	10.14	10.5511	
	0.8	10.30	10.5283	
	1.0	10.43	10.4789	
	1.2	10.55	10.4612	
	1.4	10.61	10.3551	
308	0.2	9.24	10.2128	10.2833
	0.4	9.73	10.3585	
	0.6	9.96	10.3607	
	0.8	10.13	10.3458	
	1.0	10.24	10.2882	
	1.2	10.36	10.2478	
	1.4	10.45	10.1694	
318	0.2	9.11	10.0805	10.0763
	0.4	9.57	10.1938	
	0.6	9.77	10.1636	
	0.8	9.92	10.1259	
	1.0	10.03	10.0659	
	1.2	10.13	10.0001	
	1.4	10.21	9.9045	
328	0.2	8.93	9.8983	9.8432
	0.4	9.35	9.9696	
	0.6	9.55	9.9385	
	0.8	9.70	9.8996	
	1.0	9.78	9.8074	
	1.2	9.86	9.7183	
	1.4	9.99	9.6709	

الجدول (5): قيم (pKa) العملية لمركب انتي-ميثايل-4-بيردال كيتوكزيم في (10%) ايثانول وعند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ml of (0.1 M) NaOH	pH	pKa	$\overline{pKa}$
288	0.2	9.31	10.2843	10.4258
	0.4	9.86	10.4939	
	0.6	10.09	10.4977	
	0.8	10.28	10.5065	
	1.0	10.38	10.4403	
	1.2	10.52	10.4268	
	1.4	10.59	10.3313	
298	0.2	9.21	10.1822	10.2819
	0.4	9.71	10.3378	
	0.6	9.96	10.3607	
	0.8	10.16	10.3777	
	1.0	10.26	10.3097	
	1.2	10.38	10.2698	
	1.4	10.42	10.1355	
308	0.2	9.04	10.0197	10.0679
	0.4	9.54	10.1630	
	0.6	9.75	10.1431	
	0.8	9.93	10.1363	
	1.0	10.06	10.0974	
	1.2	10.12	9.9895	
	1.4	10.23	9.9261	
318	0.2	8.78	9.7471	9.8131
	0.4	9.26	9.8784	
	0.6	9.53	9.9182	
	0.8	9.68	9.8792	
	1.0	9.83	9.8588	
	1.2	9.87	9.7286	
	1.4	10.00	9.6814	
328	0.2	8.45	9.3655	9.5994
	0.4	9.18	9.7975	
	0.6	9.34	9.7256	
	0.8	9.48	9.6758	
	1.0	9.58	9.6034	
	1.2	9.68	9.5336	
	1.4	9.82	9.4942	

1. وجود علاقة طردية بين ثابت تأين المركب الواحد وزيادة درجة الحرارة المطلقة, أي ان رفع درجة الحرارة في المركب الواحد يصاحبه زيادة في قيمة ثابت التأين.
2. ان حامضية الاوكزيم انتي هي اعلى من حامضية الاوكزيم سين عند ثبوت درجة الحرارة. اذ يعتقد ان موضوع الاستوائية بالجزئيات الكيميائية له الأثر الاكبر في التأثير على حامضية المركبات والذي يمكن الاستدلال عنه من قيم (ε_{max}). اذ يلحظ عند مقارنة قيم (ε_{max}) للايزومرين سين وانتي ان قيمهما هي (1219) و (2101) بوحدة لتر. مول$^{-1}$.

سم$^{-1}$ على الترتيب. ان زيادة (ε_{max}) للايزومر انتي مقارنة مع الايزومر سين دليل على زيادة استوائية الايزومر انتي والمسبب بزيادة الحامضية. جاء هذا الكلام منسجما مع دراسة [20,13] قواعد شيف الفينولية والحاوية على مجموعة (OH) في مواقع اورثو, ميتا وبارا على الحلقة الاروماتية المشتقة من (N- فورمايل باي بريدين). ودراسة[17] اخرى لايزومري سين وانتي للبنزلدوكزيم. بذلك نرى ان زيادة استوائية الايزومر انتي له الوزن الاكثر بزيادة حامضيته مقارنة مع الاوكزيم سين.

الاستنتاجات

ان وجود الاواصر الهيدروجينية الضمنية والبينية في ايزومري سين وانتي على الترتيب والمشتقين من المركب 3-اسيتايل بريدين سبب زيادة حامضية الايزومر سين مقارنة مع الايزومر انتي. بينما حصل العكس مع الايزومرين سين وانتي المشتقين من 4-اسيتايل بريدين والحاويان على اواصر بينية معاً. وقد فسر التباين الاخير بسبب زيادة استوائية الايزومر انتي والمنسجم مع دراسة سابقة[20].

المصادر

1) Ed.S.Patai, The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond, Wiley, New York, 1970.

2) A.S.P.Azzouz, Z.Phys.Chem., 216, 1053, 2002.

3) A.A.Saeed, N.A.Abood, N.A.Al-Mosoudi and G.T.Matti, Can.J.Spectrosc., 30, 142, 1985.

4) A.S.P.Azzouz, Spectroscopy Lett., 28, 1, 1995.

5) A.S.P.Azzouz, K.A.Abdalla and Kh.I.Al-Niemi, MicroChem.J., 43, 54, 1991.

6) http:mhest.com/supparticles, (2007), oxime, McGraw-Hillcompanies.

7) A.S.P.Azzouz, K.A.Abdullah and Kh.I.Al-Niemi, Mutah J.Res.and Stud., 1995, 10, 77.

8) A.S.P.Azzouz and A.N.O.Agha, Phy.Chem. An Indian J., 2(3), 151, 2007.

9) A.S.P.Azzouz and A.N.O.Agha, Nat.J.Chem., 30, 251, 2008.

10) A.S.P.Azzouz, A.A.S.Siddieq and N.B.Sharif, J.Edu.sci., 22(1), 1, 2009.

11) A.S.P.Azzouz and F.H.Maree, J.Edu.Sci., 23(3), 17, 2010.

12) A.S.P.Azzouz and S.S.Othman, J.Edu.Sci., 3, 45, 2000.

13) A.S.P.Azzouz, M.S.Saeed and Kh.I.Al-Niemi, J.Edu.Sci., 18(4), 1, 2006.

14) Ibed, 18(2), 1, 2006.

15) A.S.P.Azzouz and M.A.Al-Zybaidi, J.Edu.Sci, 24(3), 1, 2011.

16) A.I.Vogel, A Text Book of Practical Organic Chemistry, 4th ed., 1978, Longman, London, 847.

17) J.R.Majer and A.S.P.Azzouz, J.Chem.Soc., Farad.Trans.1, 79, 675, 1983.

18) A.S.P.Azzouz and R.D.Sulaiman J.Edu.Sci, 2011 Accepted for publication.

19) A.Albert and E.P.Serjeant, 1984, "The Determination of Ionzation Constants", 3rd ed., Chapman and Hall, London, pp. 128-207.

20) H.J.Al-Mula M.Sc Thesis, Mosul University, 2008.