تأثير المذيبات والمعوضات على ثوابت توازن توتومرية الايمينات المشتقة من 2-هايدروكسي-1- نفثال الدهايد

عادل سعيد عزوز و ازهر عبد اللطيف عبد الرحمن و انمار غانم تقي
جامعة الموصل / كلية التربية / قسم الكيمياء / العراق

(NJC)
(تاريخ الاستلام 2006/10/18) **(تاريخ القبول 2007/5/9)**

الخلاصة

يشتمل البحث على دراسة تأثير المذيبات غير القطبية مثل ثنائي كلوروايثان او ميثـان والقطبيـة مثـل ايثانول والاسيتون على توتومرية نوع اينول ⟹ كيتو ولثمانية ايمينات مختلفة الهيئات التركيبية ومحضرة من تفاعلات 2-هيدروكسي-1- نفثال الدهايد مع امينات اولية مناسبة. استعملت المتغيرات التجريبيـة E_T^N ، $\mu 10^{-30}_{cm}$ و $E_{T(30)}$ kcal.mole^{-1} للتمييز بين قطبية المذيبات المستعملة وتأثيرها على ثوابـت تـوازن توتومريـة الايمينات المحضرة. خلصت الدراسة على ان ثابت توازن التوتومرية في الايمينات تعتمد بـشكل علـى الهيئـة التركيبية أو نوع المعوض في الايميين ونوع المذيب المستعمل. دعمت النتائج الاخيرة بظهور خط مستقيم ممتاز والمستحصل من تطبيق معادلة هامت والذي تم مناقشته.

Abstract

The study is concerned with the influence of non polar solvents as DCE and DCM and polar solvents as ethanol and acetone on tautomerism reaction process of type enol ⟹ keto in eight different imines structures prepared by the reactions of 2-hydroxy-1-napthyl aldehyde with an appropriate primary amines. Three different empirical parameters for solvent polarity are used as E_T^N , $\mu 10^{-30}_{cm}$ and $E_{T(30)}$ Kcal/mole^{-1} , beside their influence on tautomerism process in imines under study. Finally , the study comes to a conclusion that the equilibrium constant value of tautomerism reaction is largely depend on the structure or type of substituent of imines and the type pf solvent used through out the study. The last is supported by the appearance of a very good linear plot from Hammett equation when applied to imines and discussed.

المقدمة

لقد شهدت مرحلة الستينات الدراسات المختلفة لتفاعلات توتومرية نوع اينول الى كيتو في عدد من قواعد[1,2] شيف المشتقة من 2-هيدروكسي-1- نفثال الدهايد ومركبات الكاربونيل الاخرى معتمد بذلك على طريقة الرنين النووي المغناطيسي للبروتون. توصلت الى استنتاج أن عملية التبادل البروتوني بين ذرتي الاوكسجين في توتومر الاينول والناتروجين في توتومر الكيتو هي سريعة وتعتمد على درجة الحرارة ونوع المذيب المستعمل. قامت دراسة اخرى لدراسة التوتومرية[3] في مركب بنزالدين – اورثو هايدروكسي انيلين وبدالة حامضية متعادلة باستعمال طريقة معقد الازوتة للحالة السائلة والتي اثبتت أن هذا النوع من التفاعل باعث للحرارة وبقيمة ΔH تبلغ $-1.1\ kJ.mole^{-1}$. عززت هذه بدراسة توتومرية لنفس المركب في الحالة الغازية. اشتمل البحث على دراسة مقارنة لثوابت التوازن في الحالتين السائلة والغازية للمركب والتي اكدت سهولة التوتومرية للمركب بالحالة الغازية وبالمقارنة مع الحالة السائلة.

أما توتومرية المركبات الكاربونيلية الاحادية الحاوية على الفا هايدروجين مثل مركبات البنزوين أي نوع كيتو الى اينول والمعاكس لتوتومرية المركبات اعلاه. فقد دونت بدراسة[4] سابقة وفي الحالة السائلة. قام باحثون بدراسة[5] مركبات توتومرية الكاربونيل ثنائية الكيتون -β diKetone مثل اسيتايل اسيتون والتي اكدت مثل هذه الدراسات على اعتماد ثابت التوازن على درجة الحرارة والذي سهل حساب المتغيرات الثرموديناميكية للتفاعل المذكور. إن دراسة التوتومرية في الحالة الغازية ذات خصوصية لصعوبة القياس وعدم توفر المستلزمات المختبرية. ذلك شجعت دراسة[6] التوتومرية على مركبات بنزوين في الحالة الغازية وبطريقة منحني التيار الايوني بجهاز مطياف الكتلة والتي اكدت أن توتومر الاينول اكثر تطاير من توتومر الكيتو والتي عززت باستخراج المتغيرات الثرموديناميكة للتفاعل.

قام الباحثون[7] بدراسة تأثير الدالة الحامضية ودرجة الحرارة على توتومرية الايمينات المشتقة 2-هايدروكسي-1- نفثال الدهايد والتي بينت أن نسب توافر شكلي الكيتو والاينول في الايمينات هي متغيرة وتعتمد على الدالة الحامضية ودرجة الحرارة اثناء القياس.

الدراسة التالية هي استمرار للدراسة الاخيرة وهي تعنى بدراسة تأثير المذيب الغير قطبي مثل 1،2- ثنائي كلوروايثان و ثنائي كلوروميثان او القطبي مثل الايثانول والاسيتون اضافة الى تأثير المعوضات على توتومرية المركبات الايمينية. الاخيرة قد تفتح أفاق لاعمال مستقبلية وعلى مركبات مشابهة اخرى.

المواد المحضرة والطرق

ان كافة المواد الكيمياوية المستعملة في البحث هي صنع شركة Fluka.

تحضير الايمينات وتشخيصها:

حضرت كافة الايمينات من المركب الاساس-2 Hydroxy-1-napthaldehyde والمرقم (1) وبالاعتماد على طريقة قياسية[7]. هذه المركبات وارقامها بين قوسين هي وفق التسلسل التالي :-

2-Hydroxy-1-napthaldoxime (2)
2-Hydroxy-1-napthylidene aniline (3)
2-Hydroxy-1-napthylidene o-hydroxyaniline (4)
2-Hydroxy-1-napthylidene m and p-hydroxyaniline (5,6)
2-Hydroxy-1-napthylidene o and m-phenylenediamine (7,8)
2-Hydroxy-1-napthylidene -p-phenylenediamine (9)

شخصت كافة المركبات الواردة تـوأ باسـتعمال طرق طيفية مختلفة مثـل IR , UV ودرجـات الانصهار كما وضح ذلك في دراسة[7] سابقة.

حساب ثابت التوازن لتفاعل التوتومرية

حسب ثابت التوازن K كل تفاعل توتومرية مادة ايمينية من اطياف UV لكل مركب في المـذيب القطبي او غير القطبي وكما اشـير الـى ذلـك بدراسة[7] سابقة من العلاقة:-

$K=A_{keto}/A_{enol}$ حيث ان

A_{enol}= امتصاصية الاينول

A_{keto}= امتصاصية الكيتو

الاجهزة المستعملة

قيست اطياف الاشعة فوق البنفـسجية للمركبـات (2-9) في مذيبات ثنائي كلورو ميثـان DCM ، ثنائي كلورو ايثان DCE ،الاسيتون والايثـانول بواسطة جهاز:-

Computerized UV visible 160 double beam recording spectrophotometer

ضد المحلول الصوري بأستعمال خلايا مـصفرة من السليكا ذات ابعاد 1×1 × 3سم^3. كما تضمت درجة حرارة المحاليل عند$^{\circ}$C 25 بأستعمال منظم حرارة نوع

Julabo Paratherm PT 40 PS

تأثيرالمذيب على التوتومرية

ان تأثيرالمذيبات على التوازن الكيميائي عرف منذ فترة طويلة ويتزامن مع اكتشاف توتومرية كيتوانيول ، إذ ان اطياف امتصاص UV/Visb قد تتأثر بالحالة (غازية أو سائلة) وان المذيب يحدث تغيرات في موقع وشدة وشكل حزم الامتصاص.

في المذيبات الهدروكربونية تعـد التوتمريـة بطيئية جداً وان التوازن يكون باتجاه هيئـة keto فهذه الحقيقة تجعل من غير الممكن عملياً قيـاس ثابت التوازن و قياس الفرق في الطاقة باسـتخدام مثل هذه المذيبات[8] .

و هناك عـدة متغيـرات تجريبيـة لقطبيـة Empirical Parameters of solvent Polarity المذيبات و تعد هذه المتغيرات مقياساً لتأثير المذيب على ثوابت التوازن و بالتالي علـى تتومرية المركبات .

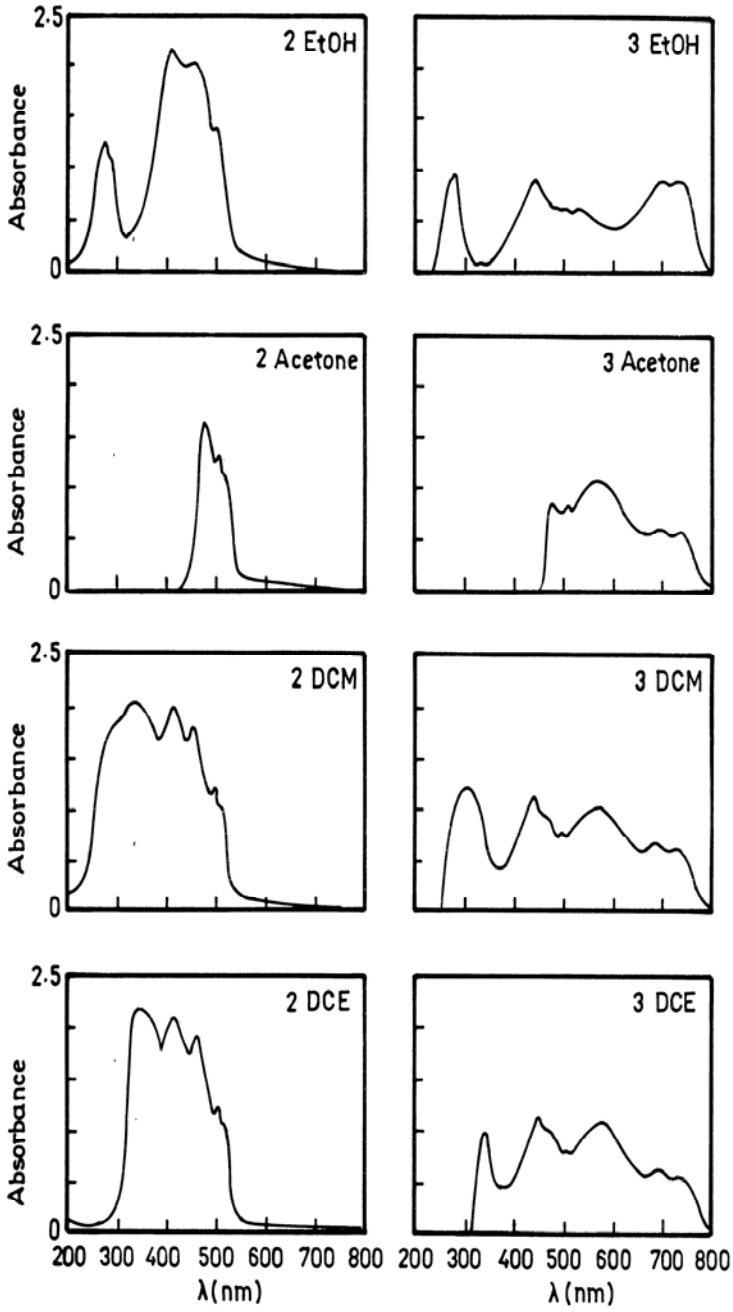
اجريت هذه الدراسة للمركبات (2-9) و في مذيبات قطبية مثل الايثانول والاسيتون و مذيبات ضعيفة الاستقطاب مثل DCE وDCM و بتركيز 10^{-4}M و عند درجة حرارة 25C$^{\circ}$ و كما فـي الشكل (1) و قد حـسبت قـيم ثـابتي التـوازن للمركبـات (7-3) وفـق المعادلـة الاتيـة :

cis –keto $\rightleftharpoons$ enol form $\rightleftharpoons$ trans-keto

في حين حسبت قيم ثابت التوازن للمركبات (2,8,9) وفق المعادلة الاتية :

keto form $\rightleftharpoons$ enol form

و من اجل ايضاح تأثير المذيب على توتومريـة المركبات (2-9) فقد اعتمدة دراسة ثلاث متغيرات تجريبيـة[9] (E_T^N , kcal.mole^{-1} , $\mu 10^{-30}$cm) ($E_T(30)$) اذ تمثل E_T^N القيم المشتقة من الاطوال الموجية العالية لحزم امتـصاص UV/Vis فـي صـبغة Phenoidebetaine Pyridinium-N- و يمثل الماء اعلى قيمة تبلـغ (1.00) و اقل قيمة (0) لمذيب TMS . في حين E_T يعبر عن انتقال الى الاطوال الموجية العالية لحزم الامتصاص لنفس الصبغة ، اذ يعطي هـذا المتغير خصائص حساسة جدا و ممتازة لقطبيـة المذيبات ، ان القيم العالية لهذا المتغير تعد مقياساً لإرتفـاع قطبيـة المـذيب و تقـاس بوحـدة Kcal.mole^{-1} .اما $\mu 10^{-30}$cm فيمثل عزم ثنـائي الاستقطاب للمذيبات العضوية و التـي تتـراوح قيمها بين (Deby 5.5-0) .والجدول (1) يبـين العلاقة بين ثابت التوازن للتتومرية و المتغيـرات الثلاثة الأنفة الذكر. و في ما يلي النتائج التي تـم الحصول عليها لكل متغير مع ثابت التوازن



الشكل (1) اطياف امتصاص المركبين (2,3) في مذيبات الايثانول , الاسيتون , DCE و DCM

جدول (1) العلاقة بين ثابت توازن التوتومرية مع المتغيرات التجريبية للمذيبات

Compound No.	DCE		DCM		Acetone		EtOH	
	K	In K	K	In K	K	In K	K	In K
2	0.60	-0.510	0.65	-0.430	0.80	-0.223	0.68	-0.385
3	0.51	-0.678	0.61	-0.494	0.50	-0.693	1.37	0.314
	0.56	-0.579	0.66	-0.415	0.54	-0.616	1.42	0.350
4	0.33	-1.108	0.29	-1.237	1.35	0.300	1.49	0.398
	0.26	-1.347	0.33	-1.108	1.39	0.329	1.60	0.470
5	0.61	-0.446	0.51	-0.673	0.58	-0.544	0.94	-0.061
	0.71	-0.342	0.57	-0.562	0.63	-0.462	0.99	-0.010
6	0.27	-1.309	0.34	-1.078	0.29	-1.237	1.18	0.165
	0.34	-1.078	0.42	-0.867	0.35	-1.049	1.39	0.329
7	0.71	-0.342	0.85	-0.162	0.74	-0.301	1.33	0.285
	0.78	-0.248	0.93	-0.072	0.84	-0.174	1.43	0.357
8	1.50	0.405	1.08	0.076	1.43	0.357	0.84	-0.174
9	1.08	0.076	1.11	0.104	1.07	0.067	0.99	-0.010
E_T^N	0.327		0.309		0.355		0.654	
$E_T(30)$	40.7		41.3		42.2		51.9	
$\mu(10^{-30}$ cm)	6.1		5.2		9.0		5.8	

جدول (2) تأثير المعوضات للمركبات (4-9) على ثابت توازن التوتومرية

Compound No	Substituent	EtOH	Acetone	DCM	DCE
		K/K_0	K/K_0	K/K_0	K/K_0
4	o-OH	1.087	2.700	0.540	0.568
		1.126	2.574	0.393	0.589
5	m-OH	0.686	1.160	1.049	1.000
		0.697	1.166	1.070	1.010
6	p-OH	0.861	0.580	0.557	0.529
		0.914	0.648	0.636	0.607
7	o-NH_2	0.970	1.480	1.393	1.392
		1.007	1.555	1.409	1.392
8	m-NH_2	0.613	2.860	1.770	2.940
		0.598	2.648	1.636	2.678
9	p-NH_2	0.722	2.140	1.819	2.117
		0.697	1.981	1.681	1.928

جدول (3) العلاقة بين ثابت المعوض و$Log\ K_1/K_0$ او $Log\ K_2/K_0$ لتفاعل توازن التوتومرية في مذيب الايثانول

No. of Compound	Substituent	σ Values	K_1/K_0	$Log\ K_1/K_0$	K_2/K_0	$Log\ K_2/K_0$
5	m-OH	0.02±0.08	0.686	-0.163	0.697	-0.156
6	p-OH	-0.22±0.12	0.861	-0.064	0.914	-0.39
8	m-NH_2	-0.09±0.05	0.613	0.212-	0.598	-0.222
9	p-NH_2	-0.30±0.11	0.722	-0.141	0.697	0.156

Slope= -3.09077, Intercept= 0.86693 , Corr. = 0.998958, S.E= 0.0207883

علاقة E_T^N مع ثابت التوازن

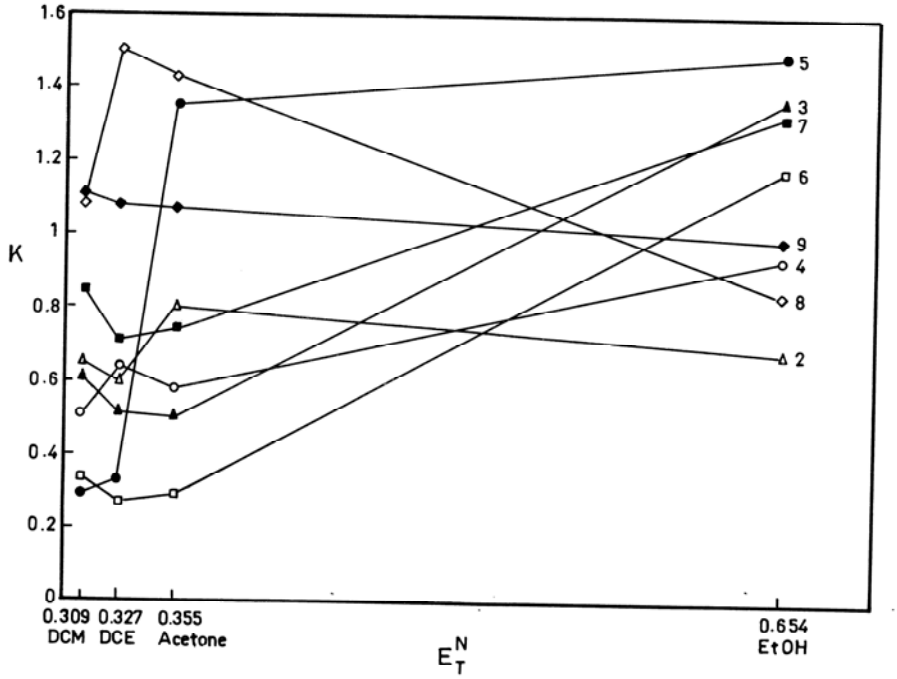
تبين من الشكل (2) ان اقصى قيم لثابت التـوازن ممرة في الايثانول كما في المركبات (3 ، 4 ،5 ، 6 ، 7) وممرة اخرى في مـذيب DCE في المركب (8) وممرة في الاسيتون في المركـب (2) ويلحظ من هذه النتائج التباين بشكل واضـح من مركب الى اخر.

علاقة عزم ثنائي الاستقطاب مع ثابت التوازن

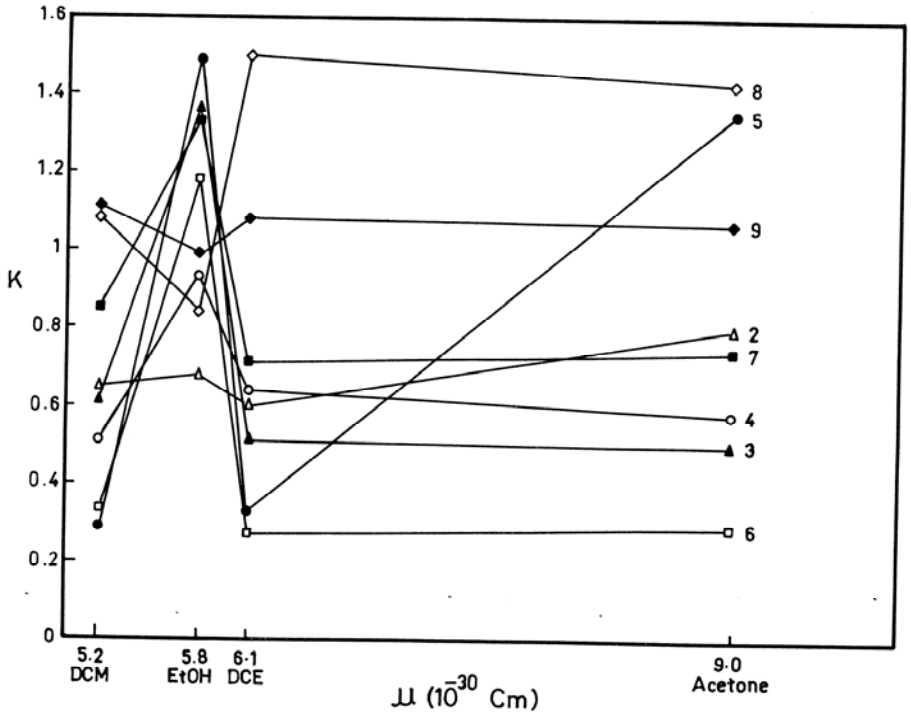
يلحظ من الشكل (3) ان المركبات (7-3) ابـدت قيمة قصوى لثابت التوازن في الايثـانول وهـذه الحالة تعنـي تـوافر نـسبة الكيتـو بـالهيئتين (cis,trans) نسبة الى الاينول وهذا يـدل علـى استقرارية هذه الهيئة في هذا المذيب وهذا ينسجم مع دراسات سابقة[10] فضلا عن ان زيادة قطبيـة المذيب كما في الاسيتون و DCE يصاحبه تقريبا انخفاض ثم ثبوت في ثوابت التوازن فـي كافـة المذيبات بأستثناء المركب (5) الذي اعطى زيادة واضحة وعالية في قيمـة ثابـت التـوازن فـي الاسيتون ذي القطبية القصوى في هذه الدراسة ، والسبب في ذلك قد يعزى الى احتواء المركب (5) على اصرة هيدروجينية ضـمنية الناشـئة بـين مجموعة هيدروكسيل حلقة الامين الاروماتي وذرة نتروجين مجموعة الازوميثاين وهذا بدوره ربمـا يقلل استقراريةالاصرة الهيدروجينيـة الـضمنية الناشئة من مجموعة هيدروكسيل حلقة النفثالديهايد ومجموعة الازوميثاين. ان ضعف قـوة تأصـر الاصرة الهيدروجينية الثانية من المحتمـل يزيـد نسبة توافر توتومرية هيئـة الكيتـو أي سـهولة حصول التوتومرية في مثل هذا المذيب.

اما المركبين (9،8) فكانا على النقيض ممـا ورد في المركبات الانفة إذ ان ادنى قيمة لثابت التوازن كانت في مذيب الايثانول وثبـوت قـيم ثوابـت التوازن في مذيبي الاسيتون و DCE ممـا يـدل على احتمالية ان تكون هيئة الاينول هي الـسائدة في هذين المركبين.

في حين اظهـر المركـب (2) علاقـة شـبيهة للمركبـــــــــــــــــــــات (7-3).



الشكل (2) علاقة E_T^N مع ثابت التوازن للمركبات (2-9) في مذيبات الايثانول ، الاسيتون ، DCE و DCM



الشكل (3) علاقة $\mu 10^{-30}$ cm مع ثابت التوازن للمركبات (2-9) في مذيبات الايثانول ، الاسيتون ، DCE و DCM

علاقة E_T مع ln K

يتضح من خلال الشكل (4) ان اقصى قيمة لثابت التوازن للمركبات (3-7) في مذيب الايثانول في حين كانت اوطأ قيم لثابت التوازن في المركبين (9،8) في حين كانت أعلى قيمة لثابت التوازن في مذيب الاسيتون للمركب (2).

وخلاصة نتائج العلاقات الثلاث يتضح انسجام العلاقتين الاخريتين ممايؤكد صحةالنتائج وذلك بسبب التشابه في الصيغ التركيبية للمركبات تحت الدراسة ، فكانت أقصى قيم لثوابت التوازن في مذيب الايثانول ، أي سهولة حصول التوتومرية لهذه المركبات والتحول من الهيئات الاينولية إلى الهيئات الكيتونية واستقرارها في مذيب الايثانول.

اما المتغير E_T^N فقد اظهر نتائجا متباينة والتي خلصت إلى الاستنتاج بأن القيمة القصوى لثابت التوتومرية متغير من مذيب الى اخر وعند مقارنة نتائج المتغيرات الثلاثة يبين بأن المتغيرين (E_T,μ) يفضلان على المتغير E_T^N وذلك لاعطائهما نتائجا متشابهة مقارنة مع المتغير الثالث.**تأثير المعوضات على التوتومرية**

مما لاشك فيه ان للمعوضات تأثيراً مباشراً على التفاعلات الكيميائية[11] إذ يمكن من خلال هذا التأثير أحياناً تحديد ميكانيكية التفاعل ، فالمعوضات تؤثر على ثوابت استقرارية المعقدات[12] المتكونة من تفاعل كلوريد الالمنيوم مع قواعد شيف ، كذلك تؤثر على حركية تفاعل إعادة ترتيب بكمان للاوكزيمات الاروماتية المتجانسة[13] وثوابت التأين الحامضية (pKa) بطريقتي التوصيل الكهربائي[14] والتسحيح المجهادي[15] فضلا عن تأثير المعوضات على الاطياف الكترونية للاوكزيمات الاروماتية[16] .

واكدت الدراسات(17،18,19) اعتماد ثوابت توازن التوتومرية على المعوضات ، فضلا عن تأثير المذيب المستخدم .

فقد تمت دراسة تأثير المعوضات على التوتومرية للمركبات (9-4) وفي اربعة مذيبات مختلفة القطبية (الايثانول ، الاسيتون ، DCM ، DCE) وعند تركيز (10^{-3} M) وفي درجة حرارة 25 C° .

وقد ظهر جلياً تأثير المعوضات ، إذ تبين ذلك من خلال الاختلاف في قيم ثوابت التوازن في المذيبات كافة للمركبات المدروسة .

وعلى الرغم من ان المجموعتين (NH_2 ,OH) في المركبات المدروسة دافعة للالكترونات بفعل ظاهرة الرنين الا ان هناك اختلافاً واضحاً بين هاتين المجموعتين بتأثيرهما على ثابت التوازن و بالتالي على التوتومرية اذ انهما تختلفان في في قوة الدفع الالكتروني و قابليتهما على تكوين أواصر هيدروجنية . و هذا يتبين من خلال اختلاف قيم (K/K_0) المدونة في الجدول (2) ، اذ تمثل K ثابت التوازن enol/keto للمركب المعوض في حين تمثل K_0 ثابت التوازن للمركب الغير المعوض (3) ، اذ يتضح من الجدول (2) بان المركبات المعوضة بمجموعة OH في المواقع (o,m,p) تكون قيم K_2 لها أعلى من قيم K_1 في المذيبات كافة بستثناء القيم في مذيبي الاسيتون وDCM لمعوض الاورثو . و قد يعزى ذلك الى تأثير الاصرة الهيدروجنية الضمنية ، في حين كانت قيم K_2 للمركبات المعوضة بمجموعة NH_2 في موقعين (m,p) على عكس ذلك ، إذ ان قيم K_1 اعلى من قيم K_2 باستثناء المركب (7) المعوض في موقع اورثو في المذيبات كافة ، الذي كانت قيم K_2 اعلى من قيم K_1 وبذا يتضح تأثير المعوضات على قيم ثوابت التوازن وبالتالي على التوتومرية .

ومن ناحية اخرى فأن لموقع المجموعة المعوضة ذاتها تأثير بتغيير المذيب ، إذ يلحظ التأثير الواضح للمذيب ولنفس المجموعة في المواقع (o,m,p) ونوعيته ، ذو تأثير على التوتومرية ، أي ان حركة الالكترونات من خلال

المجموعة المعوضة على حلقة الامين الاروماتي بتأثير ظاهرتي السحب والدفع الالكتروني للمجموعة المعوضة ، اما يسهل او يعرقل التوتومرية ، أي التحول من هيئة الى اخرى ، وعلى الرغم من ان التوتومرية متمركزة بين مجموعتي الفينول الاديهايدية ومجموعة الازوميثان ، الا ان حركة الالكترونات في حلقة الامين الاروماتي تؤثر بشكل غير مباشر على الكثافة الالكترونية على ذرة مجموعة الازوميثان ، وهذا بالتأكيد سوف يسهل او يعرقل التوتومرية عند وجود هذه المعوضات وعند استخدام نفس المذيب. وهذا الاستنتاج يدعم ميكانيكيتي التوتومرية بوجود الايونات الموجبة مرة والسالبة مرة اخرى وكما ورد في الادبيات[20] .

ودرس تأثير المعوضات على ثوابت توازن التوتومرية لقواعد شيف (3,5,6,8,9) وفق معادلة هامت وقد اظهرت النتائج المبينة في الجدول (3) والشكل (5) وجود علاقة خطية عند رسم العلاقة بين ثابت المعوض σ لمعوضات (m,p) مقابل $\log K/K_0$ وفي مذيب الايثانول وبعد ادخال معاملات التصحيح لمعادلة هامت[21] ويتبين من خلال قيمة رو(p) السالبة بأن التفاعلات تزداد سرعة توتومريتها بوجود المجاميع التي تزيد من الكثافة الالكترونية عند مركز التفاعل وتتراوح قيم (p) ضمن المدى (4±0) ، كما ان القيمة تظهرمدى مشاركة المجموعة في التأثير على مركز التفاعل ، أي كلما ازدادت قيمة (p) كلما كان التأثير اقوى[22] .

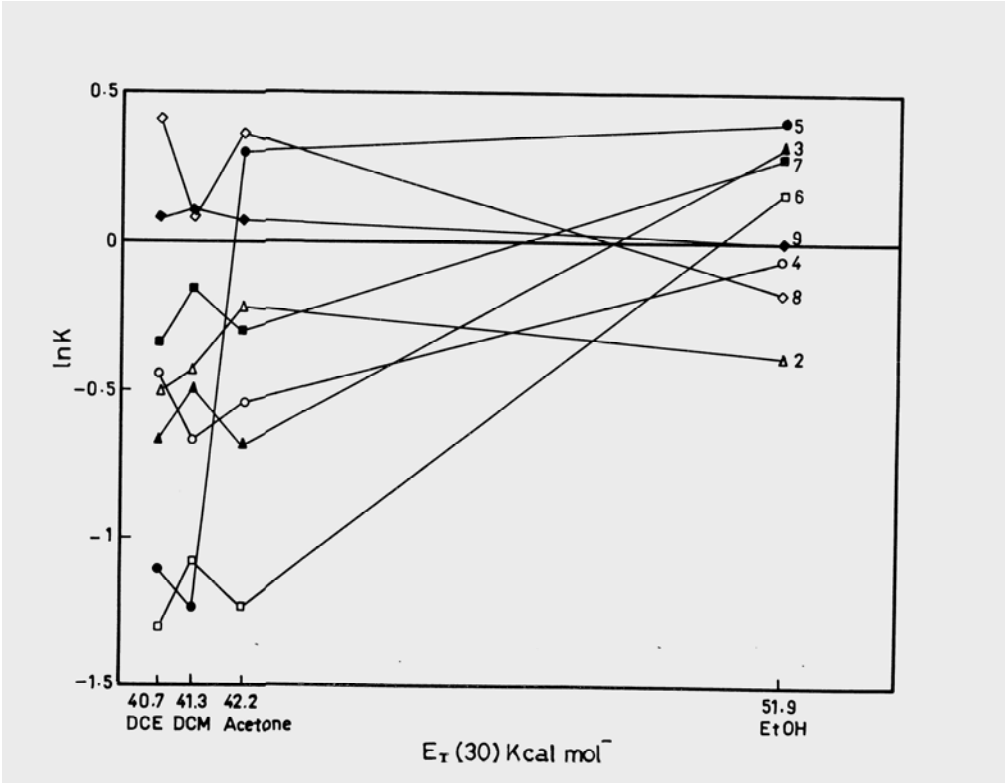
ان مجموعة NH_2 تعد مجموعة دافعة للالكترونات اقوى من مجموعة OH وخصوصاً في موقعي (o,p) حسب تأثيرهما الرنيني . أما في الموقع (m) فتعد ساحبة للالكترونات حسب التأثير الحثي لعدم حدوث ظاهرة الرنين ، الا ان هذه المجموعة تبدي تأثير (Relay) إذ تظهر شحنة سالبة في الموقع اورثو بالنسبة لمركز التفاعل وبالتالي سوف تبدي تأثير دافع للالكترونات ، غير ان هذه الحالة تكون ضعيفة بالنسبة لمجموعة OH ، وعليه فأن مجموعة OH في موقع ميتا هي ساحبة للالكترونات حسب التأثير الحثي .

الاستنتاجات

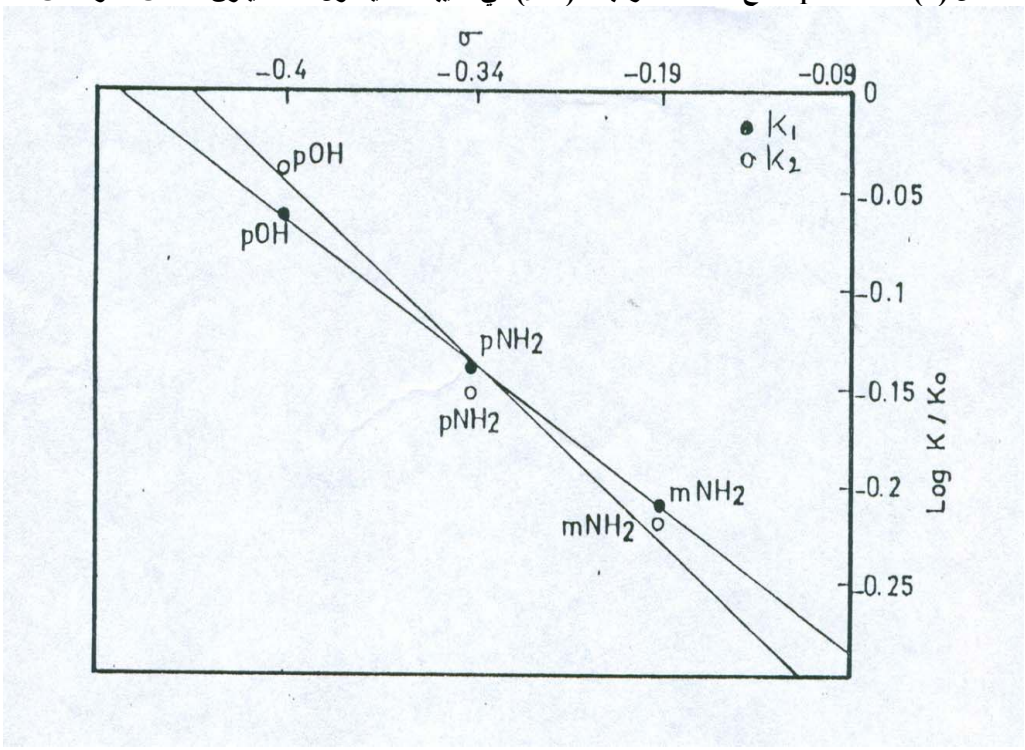
1. اجريت دراسةتأثير المذيب على التوتومرية بعد تثبيت كل من التركيز ودرجة الحرارة والدالة الحامضية واستخدمت ثلاثة متغيرات تجريبية لقياس قطبية المذيب E_T^N ، $\mu 10^{-30}$cm و $^{-1}$kcal.mole $_{(30)}E_T$واظهرت النتائج انسجام العلاقتين الاخيرتين .

2. درس تأثير المعوضات على التوتومرية للمركبات (4,9) في مذيبات الايثانول والاسيتون و DCM وDCE وبتركيز 10^{-3} M ، إذ تبين ان قيم ثابت التوازن K_2 للمركبات (4,5,6) اعلى من قيم K_1 في مذيبي الايثانول وDCE ، في حين لم تنسجم هذه النتائج في مذيبي الاسيتون وDCM والتي قد تعزى الى تأثير الاصرة الهيدروجينية الضمنية ولحظ عكس ذلك في المركبين (9,8) ، إذ يستنتج ان للمعوضات تأثير على ثابت التوازن وبالتالي عرقلة او تسهيل التوتومرية ، وعلى الرغم من ان التوتومرية متمركزة بين مجموعتي الفينول الاديهايدية ومجموعة الازوميثاين ، الا ان حركة الالكترونات في حلقة الامين الاروماتي تؤثر بشكل غير مباشر على الكثافة الالكترونية على ذرة نتروجين مجموعة الازوميثاين وهذا يدعم ميكانيكيتي التوتومرية بوجود الايونات الموجبة مرة والسالبة مرة اخرى .

ودرس تأثير المعوضات للمركبات (5,6,8,9) على ثوابت توازن التوتومرية وفق معادلة هامت وتبين وجود علاقة خطية بين ثابت المعوض σ كما ان قيمة p المستخرجة تظهر مدى مشاركة المجموعة في التأثير على التوتومرية.



الشكل (4) علاقة $E_T^{(30)}$ مع In K للمركبات (2-9) في مذيبات الايثانول ، الاسيتون ، DCE و DCM



الشكل (5) علاقة ثابت المعوض σ مع $\log K/K_o$ للمركبات (3,5,6,8,9) في مذيب الايثانول

المصادر

1. G.O.Dudek and E.p.Dudek ,***J.Am.Chem.Soc***. , 1964 , **86,**4283.
2. G.O.Dudek and E.p.Dudek ,***J.Am.Chem.Soc***.1966 , **88** ,2407.
3. A.S.P.Azzouz , ***Nat. J. Chem***. ,2006, **22**,214.
4. Ed.Z.Zabicky, ***The Chemistry Of Carbonyl Compound*** , Vol. 2,1970,Interscience, London , PP.157 -165.
5. G.Allen and R.A.Dwek***, J.Chem. Soc***.B,1966, 161.
6. A.S.Azzouz , Mutah ***J.Res. and Stud*** . ,1993, **8**,93.
7. A.S.P.Azzouz , A.A.Rahman and A.G.Taki, ***Nat.J.Chem***. 2005,**20**,568.
8. H.Baba and T.Takemura**,** ***Tetrahydron*** ,1968 ,**24**,4779.
9. S.F.Mason, ***J.Chem. Soc***.,1957,5010.
10. A.B.N.Al-Dabbagh, ***M.Sc Thesis*** , Mosul University ,1999.
11. A.R.Butler , ***Problems in Physical Organic Chemistry*** ,John Wiley, London , 1972.
12. S.K.Al-Dilami and A.S.Azzouz, ***Egypt. J.Chem***. ,1979,143.
13. S.K.Al-Dilami , A.S.Azzouz and B.D.Kashmola, ***Iraqi J.Chem***.1990,**15**,288.
14. A.S.Azzouz and S.S.Othman ,***J.Edu.Sci***. ,1997,**26**,86.
15. A.S.Azzouz and N.A.Al-Azzawi , ***J. Edu.Sci***. ,2002,**1**,20.
16. A.S.Azzouz and S.S.Othman ,***J.Edu.Sci***. , 2000,**45**,3.
17. S.Kishim,S.Kitanara., O.Manabe and H.Hiyama, ***J.Org.Chem***. ,1978,**43**,3882.
18. A.Burawoy and A.R.Thompson , ***J.Chem.Soc***.,1953,1443.
19. A.Burawoy , A.G.Salem and A.R.Thompson, ***J.Chem.Soc***.1952,4793.
20. A.N.Nesmeyanov and N.A.Nesmeynov ,***Fundamental of Organic Chemistry*** , Vol.2,Mir Publisher, Moscow 1981, pp.73-86.
21. N.B.Chapman and J.Shorter, ***Correlation Analysis in Chemistry***, Plenum press , New York, 1978,p.471.
22. C.D.Johnson , ***The Hammett Equation*** , Cambridge University Press, Cambridge , p.33.