

دراسة ثرموداينميكية وتوتومرية للسالسليدين بارا-نايترو أنلين

أبتهاج زكي سليمان الحليم

قسم الكيمياء ، كلية التربية للبنات ، جامعة الموصل ، موصل ، العراق

(تاريخ الاستلام: ١٤ / ٤ / ٢٠٠٨ ، تاريخ القبول: ٢٩ / ١٠ / ٢٠٠٨)

الملخص

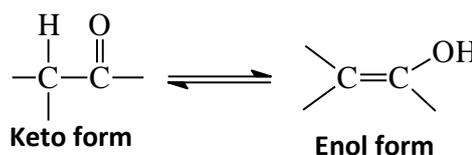
يتضمن البحث دراسة بعض العوامل المؤثرة على توازن الهيئة التوتومرية لمركب السالسليدين بارا نايترو- أنيلين (I) كتأثير تغير المذيب (من قطبي الى لاقطبي) (الايثانول ، اسيتون ، بنزين) ، وتغيير التركيز وتغيير دالة حامضية (٤-١٠) وتغيير درجة الحرارة (٢٨٨-٣١٨) مطلقة، في تقنية الاشعة فوق البنفسجية ومطيافية الاشعة تحت الحمراء.

كما تم استنباط بعض المتغيرات الثرموداينميكية لعملية التوازن بدرجات الحرارة المختلفة والمتمثلة بلاتلقائية التحول (قيم ΔG الموجبة) وتكون العملية ماصة للحرارة (قيم موجبة ل ΔH) ومصحوبة بالانتظام (قيم سالبة ل ΔS).

المقدمة:

ان مصطلح التوتومرية يستخدم لوصف الايسومرات التي يحدث فيها تحول داخلي بشكل سريع ويوجد بهيئتين الكيتو والايينول. إن كلمة توتومرية تتكون من كلمتين كلمة Tauto

merism هو قابلية المادة على الوجود بهيئتين ايزومرتين تكونان في حالة اتزان وان التحول بين الهيئتين يتميز بهجرة البروتون وإزاحة في موقع الأصرة المزدوجة في ان واحد^(٨-١) كما في الشكل (1).



الشكل (١) : هيئة الكيتو والايينول

وهناك دراسات توتومرية^(١٧-١٩) لمركبات قواعد شيف المشتقة من السالسالديهايد وامينات اروماتية اعتماد قيمة ثابت توازن التوتومرية على عوامل مثل درجة الحرارة واستقطابية المذيب والدالة الحامضية والتركيز، كما دعمت هذه الدراسة باستخراج المتغيرات الثرموداينميكية.

اما دراسة التوتومرية في الحالة الغازية ذات خصوصية وذلك لصعوبة القياس وعدم توفر المستلزمات المختبرية اللازمة فنلاحظ ان عدد الأبحاث المنشورة عن التوتومرية في الحالة الغازية تكون قليلة فقد استطاع عزوز^(٢٠) دراسة التوتومرية في الحالة الغازية باستخدام تقنية منحني التيار الايوني وبواسطة مطيافية الكتلة وقد اكد ان تحول توتومر الكيتو الى ايينول هي غير تلقائية من خلال القيم الموجبة للمتغير ΔG وباعثة للحرارة من خلال القيم السالبة للمتغير ΔH ، ومصحوب بالانتظام وهذا ما اكدته القيم السالبة للمتغير ΔS . بالاضافة الى الدراسات النظرية العديدة حول ظاهرة التوتومرية^(٢١-٢٤).

الجزء العملي: Experimental Part

المواد الكيميائية: Materials

جهزت جميع المواد الكيميائية الأولية كافة والمذيبات المستعملة من شركتي (Fluka) أو شركة (BDH) وقد استخدمت مباشرة دون اجراء عملية تنقية اضافية باستثناء الايثانول ،والاسيتون ،والبنزين حيث تمت تنقيته بالتقطير .

A- الاجهزة المستخدمة:

- ١- جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية من نوع UV. Visible double-beam spectrometer (GBC Scientific equipment pty ltd (c) 1998) حيث استخدمت خلايا كوارتز متناظرة matched بابعاد $1 \times 3 \times 1 \text{ cm}^3$ اثناء القياس تم قياس كافة الاطياف ضد المحلول الصوري.
- ٢- جهاز الاشعة تحت الحمراء من نوع Pye UNICAM SP 1100 Infrared Spectrophotometer قيس طيف الاشعة تحت الحمراء بتحضير نموذج القياس على شكل قرص بمادة بروميد البوتاسيوم (KBr) في المنطقة المحصورة بين (٤٠٠-٤٠٠٠) سم^{-١}.

ان لموقع التوازن^(٤) يعتمد على درجة الحرارة بدرجة كبيرة وكذلك الدالة الحامضية والتركيز وكذلك نوع المذيب المستخدم لذلك فان سرعة تحول التوتومرات تختلف باختلاف الظروف. كما تظهر الاشعة تحت الحمراء^(٩) احزما في المنطقة بين (200-400) سم^{-١} ان اطياف الاشعة تحت الحمراء من الوسائل المهمة والسهلة في تشخيص نوع الاواصر الهيدروجينية^(١٠) سواء كانت ضمنية أو بينية فالاصرة الهيدروجينية الضمنية^(١١) تتأثر شدتها بدرجة اقل من الاصرة الهيدروجينية البينية بعملية التخفيف بالمذيب^(١٢).

وهناك دراسات عديدة باستخدام تقنية (H NMR)⁽¹³⁾ لقواعد شيف والمشتقة من (O-hydroxxxynaphthaldehyde) مع ¹⁵N-مثيل أمين ومركبات أخرى تبين بان للهيئة التركيبية ودرجة الحرارة تأثيراً واضحاً على التوتومرية في مثل هذه المركبات. وعند استخدام الكلوروفورم والامين او الامين.

وفي دراسة لانيليات السالسالديهايد⁽¹⁴⁾ أظهرت بان اللون الاصفر ينشأ عن وجود حزم الامتصاص عند طول موجي (٤٤٠ nm) في المذيبات التي لها فعل تاصر هيدروجيني بسبب تكوين ايزوميرات (cis- keto).

وأجرى الباحثون العديد من الدراسات لتوازن (keto- enol) فيمركبات (β-diketone)

٣. النتائج والمناقشة: Results and Discussion

ان الكشوفات النوعية (٢٨) التي طبقت لتشخيص ناتج التفاعل منها: الكشف عن الاينول، اذيب ٣٠-٥٠ ملغم من المركب (١) في 2ml ماء أو خليط من الماء والكحول الايثيلي واضف بحدود ثلاث قطرات من ٢,٥% من المحلول المائي لكلوريد الحديدك يعطي كشف احمر اللون يدل على كشف موجب، يظهر طيف فوق البنفسجية U.V حزم امتصاص للمركب (١) في مذبي الايثانول البنزين، وشخص نوع الانتقال الالكتروني بواسطة قيم معامل الامتصاص المولاري (ϵ_{max}) للمركب (١) كما مبين في الجدول (١)، ويتبين بان قيمة معامل الامتصاص المولاري للذروتين اكثر من ($10^3 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) مما يدل على ان الانتقال الالكتروني من نوع ($\pi-\pi^*$) (٢٩-٣٠).

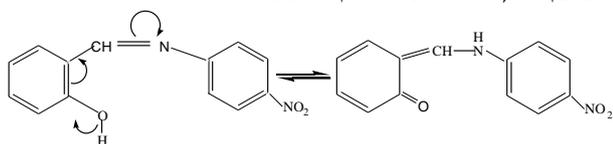
ولوحظ ان قيم التغير في العدد الموجي $\Delta\bar{V}$ سالبة للانتقال نفسه والتي تؤكد وجود اواصر هيدروجينية غير واضحة النوعية فيما اذا كانت ضمنية أو بينية في المركب (١)، كما ان $\Delta\bar{V}$ أي التغيير في العدد الموجي للزمة الالكترونية هو المحسوب من العلاقة (١):

$$\Delta\bar{V} = \bar{V} \text{ Ethanol} - \bar{V} \text{ Benzene} \dots (1)$$

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء I.R حزم امتصاص تمثلت بالشكل الآتي

حزمة امتصاص تمثل التردد الانبساطي لمجموعة الكربوكسيل الفينولية ($2750-2770 \text{ cm}^{-1}$) وحزمة امتصاص التردد الانبساطي لمجموعة الكربونيل (1722 cm^{-1}) بالاضافة الى حزمة امتصاص العائدة لمجموعة الازوميثاين عند ($1640-1644 \text{ cm}^{-1}$) بالاضافة الى الحزم الحقيقية للحلقة الاروماتية عند ($1650-2000 \text{ cm}^{-1}$) بالاضافة الى ظهور حزمة أنسايترو الثنائية المتناظرة عند ١٣١٥ والغير المتناظرة عند ١٥٦٠. وجاءت هذه متطابقة مع دراسات سابقة (٨١٩) وتبين هذه الحزم امتلاك المركب أصرة هيدروجينية ضمنية حلقة سداسية بين مجموعة الفينول الحرة والنتروجين اما الحزمة (1722) العائدة لمجموعة الكربونيم الحصول عليها من تفاعل التوتومرية كيتو - اينول للمركب (١) وفق المعادلة التالية:

حيث اظهر المركب (١) النتائج الموضحة في الجدول (١) يظهر حزمة ايون النتريليوم في الدوال الحامضية (PH=4-7) في حين اختفت حزمة النتريليوم عند (PH=7) وذلك لعدم استقراره.



وتتناسب شدة هذه الحزمة عكسيا مع الدالة الحامضية اذ تقل شدة هذه الحزمة بازدياد الدالة الحامضية اما الحزم التي تلي هذه الحزمة في الاطوال الموجية الاقل نسبيا فانها تمثلا حزم هيئتي الكيتو والاينول على التوالي. اذ يصبح ترتيب تلك الحزم (ايون انتريليوم <كيتو>اينول). وجاءت هذه مطابقة لدراسات سابقة (٣٠).

اما عند الدوال القاعدية (PH=8-10) تظهر ثلاث حزم أحدى هذه الحزم تعود لتوتومر الكيتو اما الحزمة الأخرى تعود إلى ايون الفينوكسيد السالب

٣- اجريت قياسات درجات الانصهار باستخدام جهاز من نوع

Electrothermal Melting point-Apparatus

٤- حمام مائي نوع Memmert لغرض تنظيم درجات الحرارة.

٥- جهاز قياس الدالة الحامضية من نوع (NX) (meter)modet pH

٦- تم رسم جميع المنحنيات مستعينين باحد البرامج الجاهزة في الحاسبة الالكترونية (نظام Excel).

طريقة العمل: 1528-1611 (C-NO₂) 597

تم تحضير المركب Salicylidene P-Nitro aniline (١) احد قواعد شيف حسب الطريقة الشائعة في الادبيات (٢٥-٢٦) بخلط كميات مولارية متكافئة لكل من الساليسالديهايد وبارا نايترو انيلين كما في المعادلة الآتية:



وذلك باذابة الخليط في اقل كمية من الكحول الايثيلي ونضيف إلى الخليط قطرة واحدة من حامض الخليك المركز بوصفه عاملا مساعدا. ثم يسخن الخليط في حمام مائي واجراء عملية التطهير الارجاعي لفترة تقترب من ساعة ونصف الى ساعتين ونصف. ويبرد بالتلج ويستخلص الراسب الناتج بالترشيح و يتم التخلص من المواد الأولية المتبقية بواسطة اعادة بلورة الراسب بتركه في الهواء لفترة من الزمن وكان لون المركب (١) لونه أصفر غامق وذو انصهار ١٥٦-١٥٨ م° في أحوال الجافة، تم تشخيص المركب طيفياً بواسطة تقنية IR و UV.

B- دراسة العوامل المؤثرة على توتومرية Salicylidene P-Nitro aniline

١- تأثير المذيب :

اجريت قياسات الاطياف الالكترونية للمركب (١) في مذبيات قطبية كالايثانول والاسيتون وضعيفة الاستقطاب كالبنزين بدرجة حرارة الغرفة ٢- تأثير التركيز :

حضرت ثلاث تراكيز ($10^{-4} M$, $0,5 \times 10^{-4} M$, $0,25 \times 10^{-4} M$) من القاعدة في كل مذيب من المذبيات الثلاثة الواردة اعلا وقيست الاطياف الالكترونية في درجة حرارة الغرفة .

٣- تأثير الدالة الحامضية :

حضرت محاليل مختلفة من المركب (١) في الايثانول بتركيز ($10^{-4} M$) ومحاليل منظمة بمدى حامضي (PH=4-10) لدراسة ظاهرة التوتومرية للمركب جدول (٢).

٣- تأثير درجة الحرارة :

كما تم دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على المركب (١) في المذبيات الثلاثة

اعلا بمدى ($288-318K$) للحصول على الثوابت الترموداينميكية كما في الجداول (٣-٥) باستخدام معادلة فان ت هوف (٢٧):

$$\ln k_a = \text{constant} - \frac{\Delta H}{RT} \dots (2)$$

اذ:

K_a = ثابت التأيّن.

R = ثابت الغاز =T درجة الحرارة المطلقة.

ΔH = التغير في الانتالبي

(PhO) الذي يظهر عن طول موجي أوطا من حزمة توتومر الكيتو وجاءت هذه النتائج مطابقة لدراسات سابقة⁽³¹⁾.

وتم دراسة الأطياف الالكترونية لمتابعة التأثيرات التي تحصل في الأطياف بتغيير درجة الحرارة ما بين (288-328K) على توتومرية المركب (1) في مذبي الايثانول والبنزين وهناك دراسات عديدة⁽³²⁾ تبين بان للحرارة تأثيرات ايجابية على توتومرية الكثير من المركبات، وهذا شجعنا على دراسة هذا التفاعل من الناحية الترموديناميكية، أي استخراج المتغيرات الترموديناميكية وهي كل من التغير في طاقة جيس الحرة ΔG والتغير بالانثالي ΔH والتغير بالانثروبي ΔS .

حسبت قيم ΔH من معادلة فانث هوف التكاملية في ومدى من درجات الحرارة (288-328K) مطلقاً، ومن رسم العلاقة بين $\ln K_i$ مقابل $1/T$ من خلال حسابات قيم ثابت الاتزان عند درجات حرارية مختلفة مستعنيين باحد البرامج الجاهزة في الحاسبة الالكترونية (نظام Excel)، وقد اعطت جميعها علاقات خطية موضحة بالاشكال (2-4) وبعدها تم حساب قيم ΔH من العلاقة الخطية ($\Delta H/R$) وبتعويض قيمة R ثم حسبت قيم ΔG و ΔS من العلاقات (6، 5، 4، 3)⁽³³⁻³⁴⁾.

ان القيم السالبة لكافة انثاليات التفاعل (ΔH) دلالة على ان تفاعل التوتومر (تحول مجموعة الاينول الى كيتو) للمركب (1) هو باعث للحرارة.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \dots \dots (3)$$

من قيم الجداول (3-5) ΔH السالبة وقيم ΔG الموجبة وقيم ΔS السالبة تغلب هيئة الكيتو على هيئة الاينول

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots \dots (4)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad \dots \dots (5)$$

حيث ان:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad \dots \dots (6)$$

S_2 : تمثل انثروبي توتومر الكيتو.

S_1 : تمثل انثروبي توتومر الاينول.

وبالرجوع إلى الجدول رقم (3-5)، يتبين ان قيم ΔS سالبة، وذلك يعني ان S_2 هي اقل من S_1 أي تغلب انتظام توتومر الكيتو على توتومر الاينول.

وان للمذيب والتركيز دورين اساسين في توتومرية قواعد شيف وهذا ما اكدته دراسات عديدة⁽³⁵⁾ ان احد العوامل المؤثرة على المسافات البينية بين الجزيئات زيادة تركيز المذاب في المحلول يصاحبه زيادة في قوى التجاذب الجزيئية وبالتالي نقصان المسافات البينية بين الجزيئات وبالتالي زيادة استقرارية المادة.

حيث تم تحضير ثلاث تراكيز من المركب (1) في مذبيات الاسيتون والايثانول والبنزين حيث تم استخراج ثابت التوازن K ^(17-18، 31) واستخراج ΔG لتفاعل التوتومرية بدرجة حرارة (298K) وكما مبين في الجدول (6) حيث القيم العالية في الامتصاصية مع زيادة التركيز، وبما ان الامتصاصية تمثل نسبة وجود توتومر الكيتو او توتومر الاينول وذلك بالاعتماد على قانون بير- لامبرت حيث ان زيادة او نقصان التركيز يحدد العلاقة بنسبة وجود توتومر الكيتو او توتومر الاينول الا ان هذه الزيادة الطفيفة عند التراكيز العالية تعني ان التركيز تأثير طفيف على التوتومرية وهذا ما وجدته الباحثين^(17-18، 31).

التركيز أما في مذيب الايثانول فانه بزيادة التركيز للمركب (1) يقل ثابت التوازن وبذلك تكون العلاقة عكسية.

كما اظهر المركب (1) في المذبيات القطبية (الأسيتون والايثانول) والضعيفة القطبية (البنزين) ثبوت اللاتلقائية عند كافة التراكيز.

الاستنتاجات: Conclusions

1. اثبتت الطرائق الفيزيائية (درجات الانصهار الجافة) والاطياف الالكترونية احتواء المركب (1) على أواصر هيدروجينية ضمنية ولانتقال الاكتروني ($\pi-\pi^*$) والمعزز بقيمة سالبة لقيمة ($\Delta \bar{V}$) والمعرف بالعلاقة:

$$\Delta \bar{V} = \bar{V} \text{ Ethanol} - \bar{V} \text{ Benzene}$$

2. الدالة الحامضية لها تأثير مباشر على توتومرية المركب (1) فقد ظهر ايون النتريليوم في الدالة الحامضية المنخفضة وايون الفينوكسيد السالب ظهر في الدالة الحامضية المرتفعة كما ان موقع حزمة امتصاص توتومر الكيتو في طيف الاشعة فوق البنفسجية اعلى من موقع حزمة توتومر الاينول.

3. واطهر المركب (1) في مذيب الايثانول والبنزين علاقة عكسية لثابت التوازن مع زيادة درجة الحرارة عند تحول توتومر الاينول الى توتومر الكيتو.

4. أكدت الدراسة ان تفاعل التوتومرية في المركب (1) لا تلقائي وهذا ما اكدته القيم الموجبة للمتغير ΔG وتغلب انتظام توتومر الكيتو على توتومر الاينول من القيم السالبة للمتغير ΔS وباعثة للحرارة من القيم السالبة للمتغير ΔH .

5. التركيز له تأثير طفيف على ثابت توازن التوتومرية للمركب

(1) (علاقة طردية) بازدياد التركيز في مذيب الاسيتون والبنزين، بينما ظهرت العلاقة عكسية في مذيب الايثانول أي ان زيادة التركيز للمركب (1) يقلل ثابت التوازن، كما اظهر المركب ثبوت اللاتلقائية عند التراكيز العالية

الجدول (1): العلاقة بين والطول الموجي وقيم معامل الامتصاص المولاري والاعداد الموجية لمركب Salicylidene P-Nitro anilin

في مذبي الايثانول والبنزين

المذبيات	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$\Delta \lambda_{\max}(\text{nm})$	$\bar{V}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta \bar{V}(\text{cm}^{-1})$
الايثانول	281	1234	-21	37425	-446

	٣٧١	١٢٨٩		39584	
البنزين	٣٠٢ 382	٢٧٨١ ١٣٠٨	-11	37871 38996	-588

الجدول (2) : العلاقة بين الدوال الحامضية والطول الموجي والامتصاص لمركب Salicylidene P-Nitro anilin

في مذيب الايثانول

	λ	A	λ (nm)	A	λ (nm)	A
PH ₄	254	0.462	311	0.361	340	0.242
PH ₅	256	0.541	309	0.612	343	0.211
PH ₆	271	0.645	313	0.643	354	0.534
PH ₆	265	0.725	312	0.685	356	0.654
PH ₇	265	0.754	315	0.665		
PH ₈	267	0.958	311	0.732	355	0.634
PH ₉	270	0.535	310	0.625	351	0.720
PH ₁₀	265	0.863	314	0.645	348	0.534

الجدول (3) : المتغيرات الترموديناميكية لتوتومرية Salicylidene P-Nitro aniline

في مذيب الايثانول

°T K	K	lnK	ΔH K _J .mole ⁻¹	ΔG K _J .mole ⁻¹	ΔS K _J .mole ⁻¹ .K .
٢٨٨	0.9014	- 0.1037	- 210.9099	0.2483	- 0.7331
٢٩٨	0.8907	- 0.1157	- 218.2332	0.2867	- 0.7332
٣٠٨	0.8807	- 0.1269	- 225.5564	0.3250	-0. 7333
٣١٨	0.8764	- 0.1319	- 232.8797	0.3487	-0. 7334
328	0.8641	- 0.1459	- 240.203.	0.3979	- 0.7335
338	0.8506	- 0.1618	- 247.5262	0.4546	- 0.7336

$$34309399 \quad \Delta S^- = -0.73341542 \quad \Delta G^- = 0. \quad \Delta H^- = - 158.25578$$

الجدول (٤) : المتغيرات الترموديناميكية لتوتومرية Salicylidene P-Nitro aniline

في مذيب الأستون

°T K	K	lnK	ΔH K _J .mole ⁻¹	ΔG K _J .mole ⁻¹	ΔS K _J .mole ⁻¹ .
---------------	---	-----	--	--	--

٢٨٨	1.2773	- 0.2448	- 199.990	0.5861	- 0.6969
٢٩٨	0.7775	- 0.2515	- 206.9341	0.6233	- 0.6968
٣٠٨	0.7757	- 0.2539	- 213.8782	0.6502	- 0.6966
٣١٨	0.7560	- 0.2702	- 220.8223	0.7258	- 0.6965
328	0.7433	- 0.2966	- 227.7664	0.8089	-0.6965
338	0.7400	-0. 3009	- 234.7105	0.8457	-0. 6964

$$\Delta H^{\circ} = - 217.3502 \quad \Delta G^{\circ} = 0.7067$$

$$\Delta S^{\circ} = -0. 6966$$

الجدول (٥) : المتغيرات الترموديناميكية لتوتومرية Salicylidene P-Nitro aniline

في مذيب البنزين

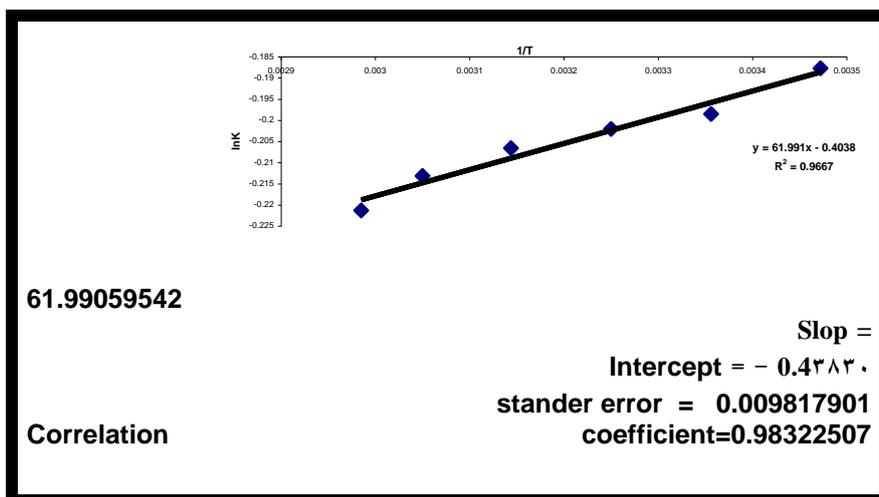
°T K	K	lnK	ΔH K _J ..mole ⁻¹	ΔG K _J ..mole ⁻¹	ΔS K _J ..mole ⁻¹ .
٢٨٨	0.8288	- 0.0187	- 148.4308	0.4494	- 0.5169
٢٩٨	0.8199	- 0.1984	- 153.5861	0.4917	- 0.5170
٣٠٨	0.8170	- 0.2020	- 158.7400	0.517.1	- 0.5170
٣١٨	0.8133	- 0.2065	- 163.8939	0.5461	- 0.5171
328	0.8080	- 0.2131	- 169.0478	0.5811	- 0.5171
338	0.8014	- 0.2212	- 174.2017	0.6218	- 0.5172

$$- 0.5170 \quad 5345 \quad \Delta S^{\circ} = \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} = - 161.3167$$

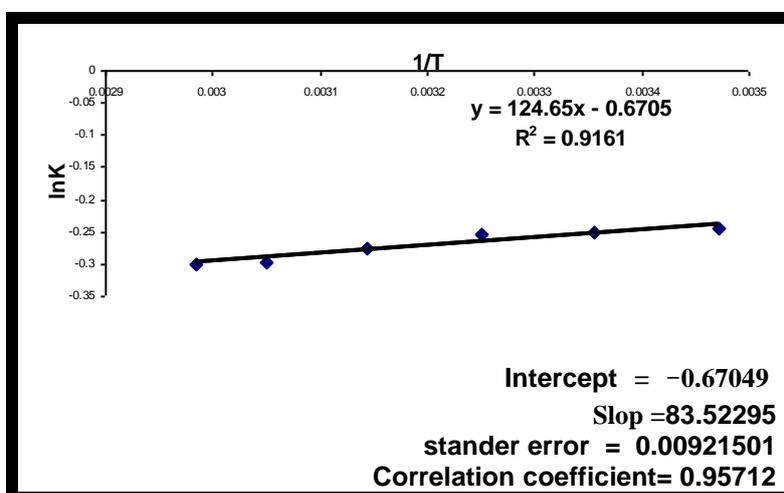
الجدول (٦) : تاير التركيز على توتومرية Salicylidene P-Nitro aniline

في مذيبات قطبية وضعيفة القطبية

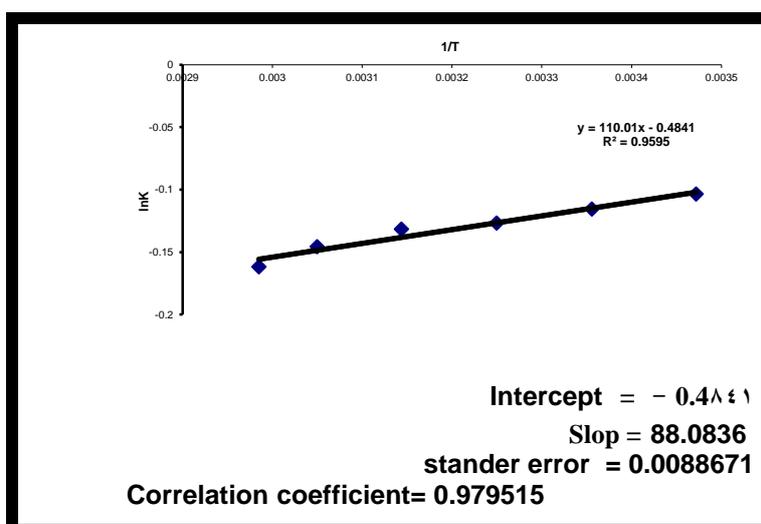
المذيب	التركيز	$1 \text{ nm } \lambda$	A_1	$2 \text{ nm } \lambda$	A_2	$K=A_1/A_2$	lnK	ΔG K _J ..mole ⁻¹ .
Ethanol	0.25×10^{-4}	281	0.795	327	0.899	0.8792	- 0.1286	0.3188
	0.50×10^{-4}	281	0.765	327	0.852	0.8522	- 0.1598	0.3959
	1.00×10^{-4}	281	0.770	327	0.832	0.8207	- 0.1975	0.4893
Acetone	0.25×10^{-4}	275	1.534	312	1.624	0.8631	- 0.1472	0.3647
	0.50×10^{-4}	275	1.632	312	1.733	0.9393	- 0.0625	0.1550
	1.00×10^{-4}	275	1.751	312	1.831	0.9885	- 0.0114	0.2846
Benzene	0.25×10^{-4}	290	0.673	302	0.737	0.7979	- 0.2257	0.5593
	0.50×10^{-4}	290	0.692	302	0.863	0.8135	- 0.2063	0.5111
	1.00×10^{-4}	290	0.721	302	0.881	0.9722	- 0.0281	0.6969



الشكل رقم (٢) يبين العلاقة بين lnK ومقلوب درجة احارة المطلقة للمركب Salicylidene P-Nitro anilin في مذيب البنزين



الشكل رقم (٣) يبين العلاقة بين lnK ومقلوب درجة احارة المطلقة للمركب Salicylidene P-Nitro anilin في مذيب الايثانول



الشكل رقم (٤) يبين العلاقة بين lnK ومقلوب درجة احارة المطلقة للمركب Salicylidene P-Nitro anilin في مذيب الالاسيتون

- 1- Zuman, P. and Michl, J., Nature 192, (1961); 655 – 657.
- 2- Elguero, J., Marzin, C, Katritzky. A. R. and Linda, P., "The Tautomerism of Heterocycles", Academic Press, New York, (1976).
- 3- Myles Harcourt, P. and Rory More O'Ferrall, A., J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2, (1995).
- 4-Smith, M. B. March. J. Advanced Organic Chemistry, 5thed., Wiley Interocycles, New York, (2001), 1218 -1223.
- 5- Murry, J.M., "Fundamentals of Organic Chemistry", Brooks Cole Publishing Company, California, (1986), 328-330.
- 6- Schmid, G.H., "Organic Chemistry", New York, (1996), 376.
- 7- Christopher R. F. ,Ivan . K., Alan, H. C., and Michael , K. W., J. Am. Chem. Soc., 123, (2001), 3006-3012.
- 8- Pati, E.D.S., "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond", John Wiley and Sons, New York, (1979).
- 9- Robert, M., Silverstein Clayton, G., Dassler, and Terence ,C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3rd. Ed Jonh willy an Sons Lnc. , (1974).
- 10- March, J., "Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, London, (1977),75-78.
- 11- Azzouz, A.S. Abdulla K.A. and Al-Niemi, Kh. I, Mu'tah J. Res. and Stud., 10, 77., (1995).
- 12- Palm, A. and Werbin, H , Can. J. Chem., 32: 858; Chem. Abst., 49, 725a. . (1954).
- 13- Dudek, G. D. and, Dudek, E. P., J., Am. Chem. Soc., 88, (1966) , 2407.
- 14- Becker, R.S. and Richey, W. F., J. Amer. Chem. Soc. 89, .(1967),1298.
- 15- Bardett, J. L. ,Rogers, M. T. , J. Phys.. Chem., 70, (1966), 939.
- 16- Allen, G. and Dwek, R.A., J. Chem. Soc., B, 161, (1966).
- 17- Al-Dabbage, A.B.N., M.Sc. Thesis, Mosul University,(1999).
- 18- Taki, A.G., Ph.D. Thesis, Mosul University, (2000).
- 19- Azzouz, A.S.P. and Sulyman, I.Z., J. Edu. Sci., 16, 125. , (2004)
- 20- A. S. P. Azzouz, Mu'tah J. Res. & Stud., 8., 93. (1993) .
- 21- Baldy, J., Elguero, R. Faure, M., Pierrotand, E., Vincent J. J. Am. Chem. Soc., 107, (1985), 5290 .
- 22- José Luis, G. , and de Paz, G., J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2, (1997), 101-109 .
- 23-Strittmatter, E. F.; and Williams, E. R., Int. J. Mass Spectrom, 185/186/187, (1999), 935-948.
- 24- Wasim F. Al-Halasaah and Salim M. KhalilZ, Naturforsch. 59a,(2000),980-989.
- 25- Vogel, A. I., Text Book of Practical Organic Chemistry, Longman, London, 3rd., Ed., (1964), 106.
- 26- Kriz, P. L "Introduction to Organic Laboratory techniques",W.B. Saunders Company,3rd., Ed ., United Stateo of America, (1976),452.
- 27- A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 1, 20. (2002),
- 28- Saeed, A. A. H., Al-Zagoum, M. N. and Watton, , M. H., Can. J. Spectrosc., 25, 137, (1980).
- 29- Jeffrey, G.A., "An Introduction to Hydrogen Bonding", Oxford University Press, (1997).
- 30- Saleh, S.M., M. Sc. Thesis, Mosul University. (1998).
- 31- Sulyman, E. Z. Sci. Res. Nat. J. Chem. 14,(2004).

Abstract :

This research involve studying the factors affecting tautomeris form equilibrium of Salicylidene P-Nitro aniline (I), the effect of solvent (polar or non polar) like ethanol ,acetone and benzene, as well as, The change of concentrating , PH (from 4-10), and temperature (from 288-318 K) in UV& IR.Were investigated thermodynamic changes in different temperatures,show non- spontaneous ($+\Delta G$), endothermic ($+\Delta H$) process accompanied by a decrease in the disorder of the system($-\Delta S$).

Keywords: Thermodynamic properties, Tautomerism, Salicyliden P-Nitro aniline