

تعيين الهيئات التركيبية للأحماض الاوكزيمية والفينولية المشتقة من المركبات الكاربونيلية الاروماتية والاليفاتية بالطرق الفيزيائية

عادل سعيد عزوز ، مآثر عبد الاله حسين

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

(تاريخ الاستلام: ٣٠ / ٣ / ٢٠٠٩ ، تاريخ القبول: ٢٥ / ١٠ / ٢٠٠٩)

الملخص

تركز البحث على تحضير ثلاثة عشر مركباً من امينات حامضية جديدة مشتقة من كيتونات اليفانية واروماتية مختلفة مع الالدهيدات . تحتوي هذه الاحماض على مجاميع حامضية في تركيب الفينول والاوكريم ومزيجهما .

شخصت تراكيب الاحماض تحت الدراسة بواسطة الطرائق الفيزيائية المشتمة على قياسات اطيف الاشعة فوق البنفسجية UV والاشعة تحت الحمراء IR ودرجات الانصهار ، هذا بالاضافة الى الكشف الكيمائية النوعية . اثبتت الاواصر الهيدروجينية البينية والضمنية لهذه الاحماض من خلال اطيف UV و IR .

المقدمة

الجدول (١) يبين التسمية والصيغ التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحضرة .

الاجهزة المستعملة :-

١. جهاز قياس درجة الانصهار موديل ٥١٠ صنع شركة Buchi .

٢. جهاز المطيف الفوتومتري UV ثنائي المسار والحاوي على حاسوب صنع شركة شيمازو اليابانية موديل ١٦٠١ . استخدمت خلايا كوارتز ذات ابعاد ١×١ سم^٢ . قيست الاطيف الالكترونية للمركبات المحضرة كافة في مذيبي البنزين والايثانول وبتركيز ١٠^{-٤} - ١٠^{-٣} مولاري .

٣. جهاز مطيف الاشعة تحت الحمراء FTIR صنع شركة Bruker موديل ٢٧-Tensor وتم تهيئة النماذج للقياس اما على شكل اقراص بروميد البوتاسيم الصلب او بشكل محلول باستخدام البنزين .

النتائج والمناقشة

تعد الدراسة امتدادا لمجموعة من الدراسات التي قام بها مجموعة من الباحثين حول الاواصر الهيدروجينية^(١-٤) في الاحماض العضوية، تلتها دراسات اخرى في مجال تعيين pka لعدد من الاحماض العضوية مثل البنزالدوكزيم^(٥-٧) وبعض معوضاتها وبعض اليمينات (Imines) ومعوضاتها والداي بنزاميد DiBenzamide^(٨) الجديدة مع مركبات متعددة اخرى هذا فضلا عن ان مثل هذه الدراسة تحتوي بين طياتها دراسة التأصر الهيدروجيني في المركبات المحضرة وتأثير مثل هذا التأصر على حامضية المركبات .

ان موضوع تعيين pka له اهمية بالغة في حياتنا العامة وبذلك نلاحظ وجود^(٩) العديد من التطبيقات الطبية والصيدلانية في مثل هذا الموضوع.

تشخيص المركبات المحضرة:

الطريقة الطيفية:

الاطيف الالكترونية: (UV)

تم قياس الاطيف الالكترونية في المركبات تحت الدراسة في مذيب قطبي مثل الايثانول ومذيب ضعيف القطبية مثل البنزين، وشخص نوع الانتقال

خلال العقود الاخيرة قام عدد من الباحثين^(١-١٠) بتحضير اعداد كبيرة من الالامينات الالفانية والاروماتية والحاوية على C=N وخليط منهما بسبب تطبيقاتها^(١١-١٢) في مجالات متعددة .

بالسنوات الاخيرة اهتم الباحثون^(١٣،١٤) بالدراسات الطيفية للامينات مع دراسات أخرى سواء كانت حركية^(١٥) او ترموديناميكية^(١٦) ، تكتلية^(١٧) مختلفة وتكوين معقدات الازوت^(١٨) .

اشتمل البحث الحالي على تخليف ثلاثة عشر حامضاً ايمنياً مشتقة من كيتونات اليفانية واروماتية والدهايدات مع امينات اولية مناسبة . الاحماض المحضرة تحوي على المجاميع الاوكزيمية والفينولية او خليطهما . شخصت كافة المركبات المحضرة باستعمال وسائل فيزيائية مثل اطيف UV و IR مع درجات الانصهار ، فضلاً عن الطرق الكيمائية الاخرى المشتمة على الكشف النوعية والشاملة للاوكزيمات والفينولات والايثولات . هذه الدراسة ستفتح آفاق مستقبلية اخرى لتعيين pKa لمركبات أخرى .

العملي

المواد الكيمائية الاولية المستعملة في البحث مجهزة من شركات Fluka و BDH وقد استخدمت مباشرة من دون عملية تنقية اضافية .

طرائق تحضير المركبات :-

١. تحضير الاوكزيمات^(١٩)

الاساس المعتمد في الطريقة هو خلط كميات مولارية متكافئة من الالدهايد او الكيتون المناسب مع هيدروكسيل امين هابروكلوريد .

٢. تحضير قواعد شيف^(٢٠)

حضرت قواعد شيف بالطريقة الشائعة وبخلط كميات مولارية متكافئة لكل من الالدهايد او الكيتون مع الامين الاولي المناسب .

الكشوفات النوعية :-

الكشوفات النوعية^(٢١) التي طبقت لتشخيص ناتج التفاعل منها :-

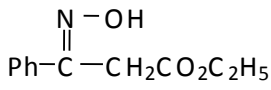
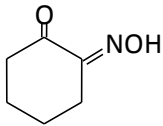
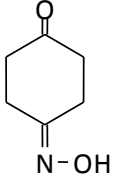
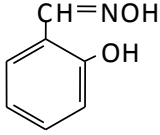
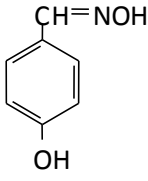
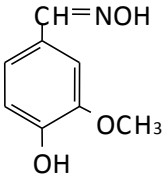
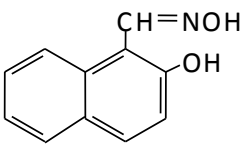
الكشف عن الاوكزيمات والفينولات والايثولات ، حيث اذيب ٣٠-٥٠ ملغم من المركب في ٢ سم^٣ ماء والكحول الايثيلي واضيف بحدود ثلاث قطرات من ٢،٥% محلول كلوريد الحديد المائي يعطي كشف احمر اللون موجب .

كما يتبين من الجدول ان كافة قيم الوحدة $\overline{\Delta v}$ هي سالبة والتي تؤكد وجود اواصر هيدروجينية غير واضحة النوعية فيما اذا كانت ضمنية أو بينية في كافة المركبات، كما ان $\overline{\Delta v}$ أي التغيير في العدد الموجي للحزمة الالكترونية هو المحسوب من العلاقة^(١٥) :

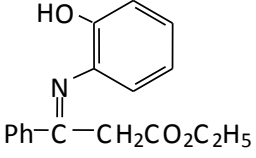
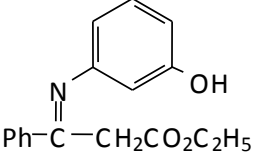
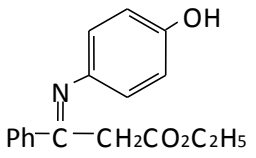
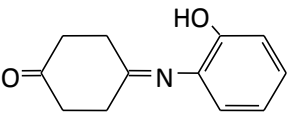
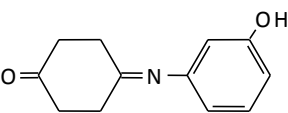
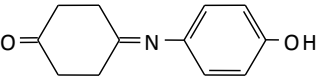
$$\overline{\Delta v} = \overline{v}_{\text{ethanol}} - \overline{v}_{\text{benzene}}$$

الالكتروني بوساطة قيم معامل الامتصاص المولاري (ϵ_{max}) للمركبات في الجدول رقم (٢) والذي يبين الحزمة الطيفية لكل مركب. ويتبين من خلال الجدول ان قيم معامل الامتصاص المولاري اكثر من $10^3 \text{L.mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ مما يدل على ان الانتقال الالكتروني من نوع $(\pi-\pi^*)$ ^(١٤).

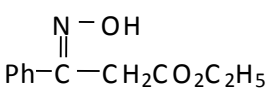
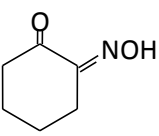
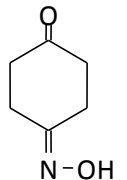
الجدول (١): التسمية والصيغ التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحضرة

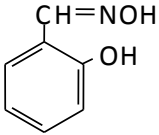
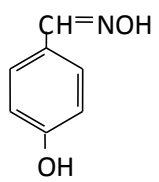
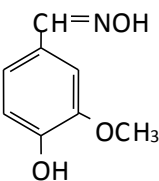
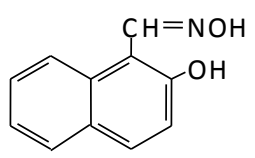
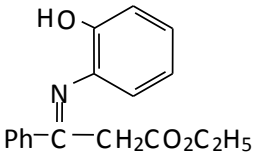
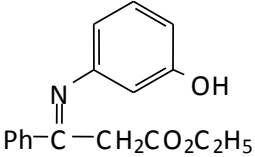
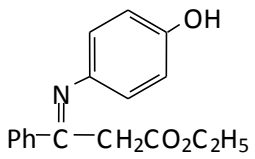
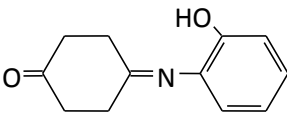
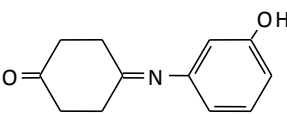
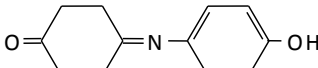
Comp. No.	Structure	Nomenclature	Melting point (°C)	
			Lit.	Pract.
1		Ethyl benzoyl acetate oxime		142-144
2		Cyclohexanone oxime-2-one		140
3		Cyclohexanone oxime-4-one		162-165
4		2-Hydroxy-benzaldoxime	63	61
5		4-hydroxy-benzaldoxime	72	94
6		3-methoxy-4-hydroxy benzaldoxime		138-140
7		2-Hydroxy-1-naphthyl aldoxime		133-140

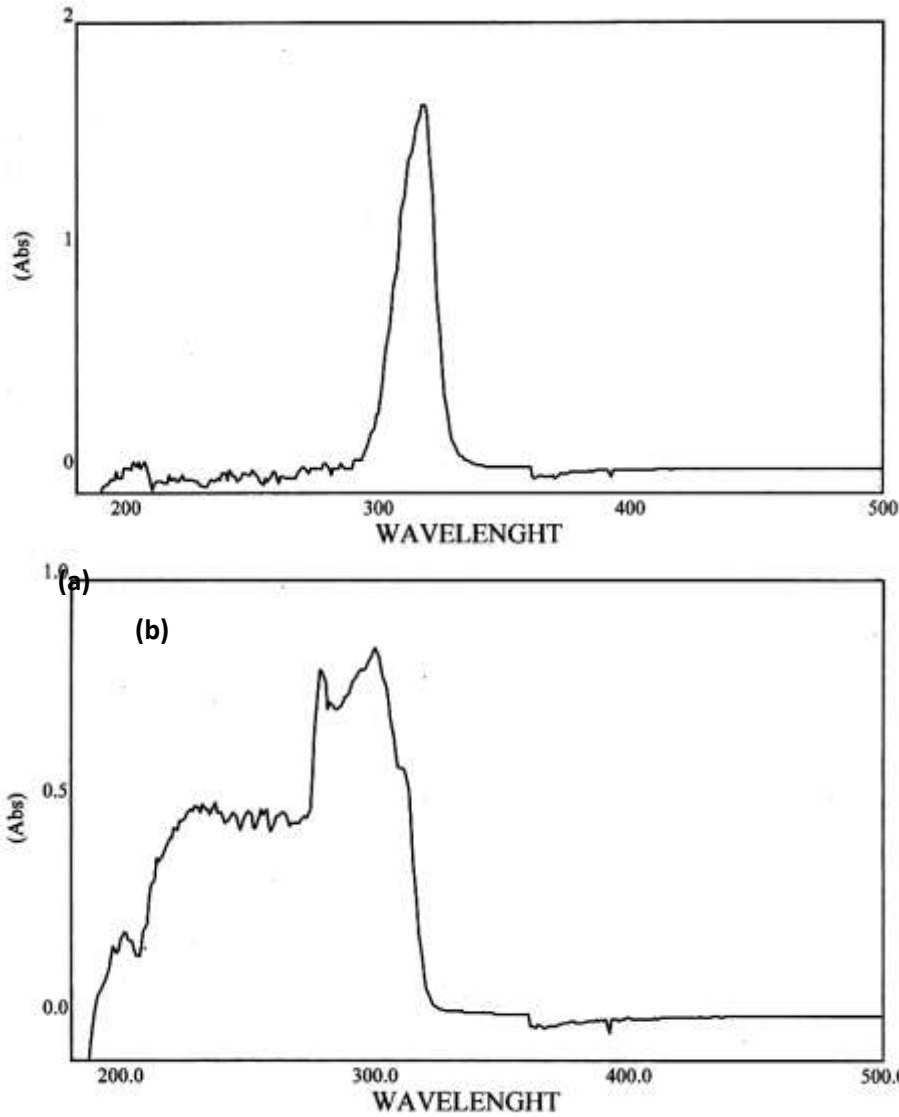
الجدول (١)، يتبع

Comp. No.	Structure	Nomenclature	Melting point (°C)	
			Lit.	Pract.
8		Ethyl-3-phenyl-3-(2-hydroxy iminophenyl) propionate		147-167
9		Ethyl-3-phenyl-3-(3-hydroxy iminophenyl) propionate		81-93
10		Ethyl-3-phenyl-3-(4-hydroxy phenyl) propionate		167-177
11		2-Hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one		68-70
12		3-Hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one		67-77
13		4-hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one		78-80

الجدول (٢): اطياف الاشعة فوق البنفسجية لمركبات الاوكزيمات وقواعد شيف الفينولية المحضرة

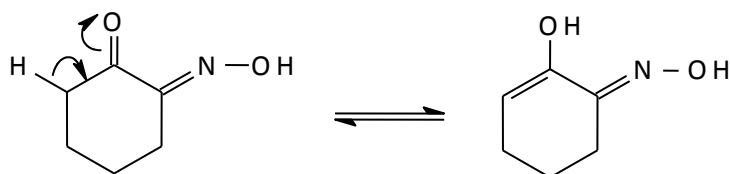
Comp. No.	Structure	$\epsilon_{\max}^{\text{EtOH}}$	$\epsilon_{\max}^{\text{EtOH}}$ $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\max}^{\text{Benzene}}$	$\epsilon_{\max}^{\text{benzene}}$ $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	Type of trans.	$\Delta\bar{\nu} \times 10^{-7}$
1		319	1020	297	1025	$\square \rightarrow \square^*$	- 2322.07
2		302	5000	280	6047	$\square \rightarrow \square^*$	- 2601.71
3		249	2600	231	2577	$\square \rightarrow \square^*$	- 3129.7

4		298	36600	293	18800	$\square \rightarrow \square^*$	- 500.7
5		262	1475	260	1310	$\square \rightarrow \square^*$	- 293.6
6		318	16275	311	5655	$\square \rightarrow \square^*$	- 707.8
7		351	265540	293	18690	$\square \rightarrow \square^*$	- 5639.66
8		370	5100	302	2472	$\square \rightarrow \square^*$	- 6085.55
9		375	5000	348	2906.2	$\square \rightarrow \square^*$	- 2068.96
10		477	2338.3	320	2498.9	$\square \rightarrow \square^*$	- 10285.64
11		295	5200	292	2634.1	$\square \rightarrow \square^*$	- 348.27
12		372	5100	291	4357	$\square \rightarrow \square^*$	- 7482.5
13		439	5000	309	2454.4	$\square \rightarrow \square^*$	- 9583.42

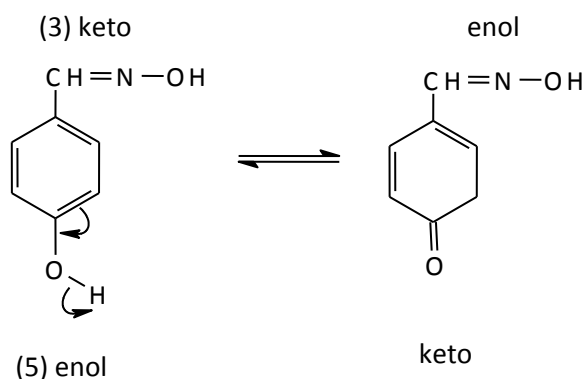


الشكل (١): اطياف U.V النموذجية للمركب (٦) بمذيب ethanolb. benzene

١. ظهور الاهتزازات الهيكلية للحلقة الاورماتية في المدى المحصور بين $(1600-1620 \text{ cm}^{-1})$.
٢. الحزمة الكيتونية لـ $(\text{C}=\text{O})$ ايضا ظهرت بشدد نسبية مختلفة بحدود $(1695-1720 \text{ cm}^{-1})$.
٣. ظهور حزمة اليمين (Imine) لـ $(\text{C}=\text{N})$ في المدى المحصور بين $(1630-1673 \text{ cm}^{-1})$ وبشدد نسبية مختلفة.
٤. ظهور حزمة الاصرة الاوليفينية $(\text{C}=\text{C})$ في كافة المركبات المحضرة باستثناء مركب واحد، ان مثل هذه الحزمة غير مألوفة في الصيغ الكيميائية المثبتة في الجدول رقم (٣)، نرى انها تعود إلى ظاهرة التوتيرية^(١٥) الموجودة في مثل هذه المركبات وفي مذيب غير قطبي مثل البنزين والمخطط التالي يوضح امثلة نموذجية على بعض تحولات توتيرية الحاصلة في المركبات المرقمة بـ (٢، ٣، ٥).



enol



وبالرجوع إلى الجدول رقم (٣) يلاحظ أن أي مركب أعطى ذروة أوليفينية^٧. ظهور حزم اصرة هيدروجينية عريضة في المدى المحصور (3120-3300 cm^{-1}) ضعيفة صاحبه ظهور (OH) كحولية كما في مركبات (٢) و (٣) و (١١) - (١٣) اما المركبات الاخرى بالارقام (٤-١٣) فانها كافة تحتوي على^٨. ظهور مجموعة الاستر في المدى المحصور (1750-1770 cm^{-1}) و يحزمة حادة وهي تنطبق مع الهيئات التركيبية للمركبات بالارقام (١ و ٨ و ٩ و ١٠).

تظهر المركب (٦) ذروة متوسطة الشدة عند عدد موجي 1110 cm^{-1} وهي تعود إلى مجموعة الايثر.

٦. ظهور ذروة عريضة أو ضعيفة لمجموعة (OH) في المدى (3300-3720 cm^{-1}) وهي تعود إلى مجموعة (OH) الاوكزيمية، الفينولية والكحولية والنااتجة من عملية التوترمية المشار عليها اعلاه.

الجدول (٣): بعض الذروات المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء لمركبات الاوكزيمات وقواعد شيف المحضرة في مذيب البنزين (cm^{-1})

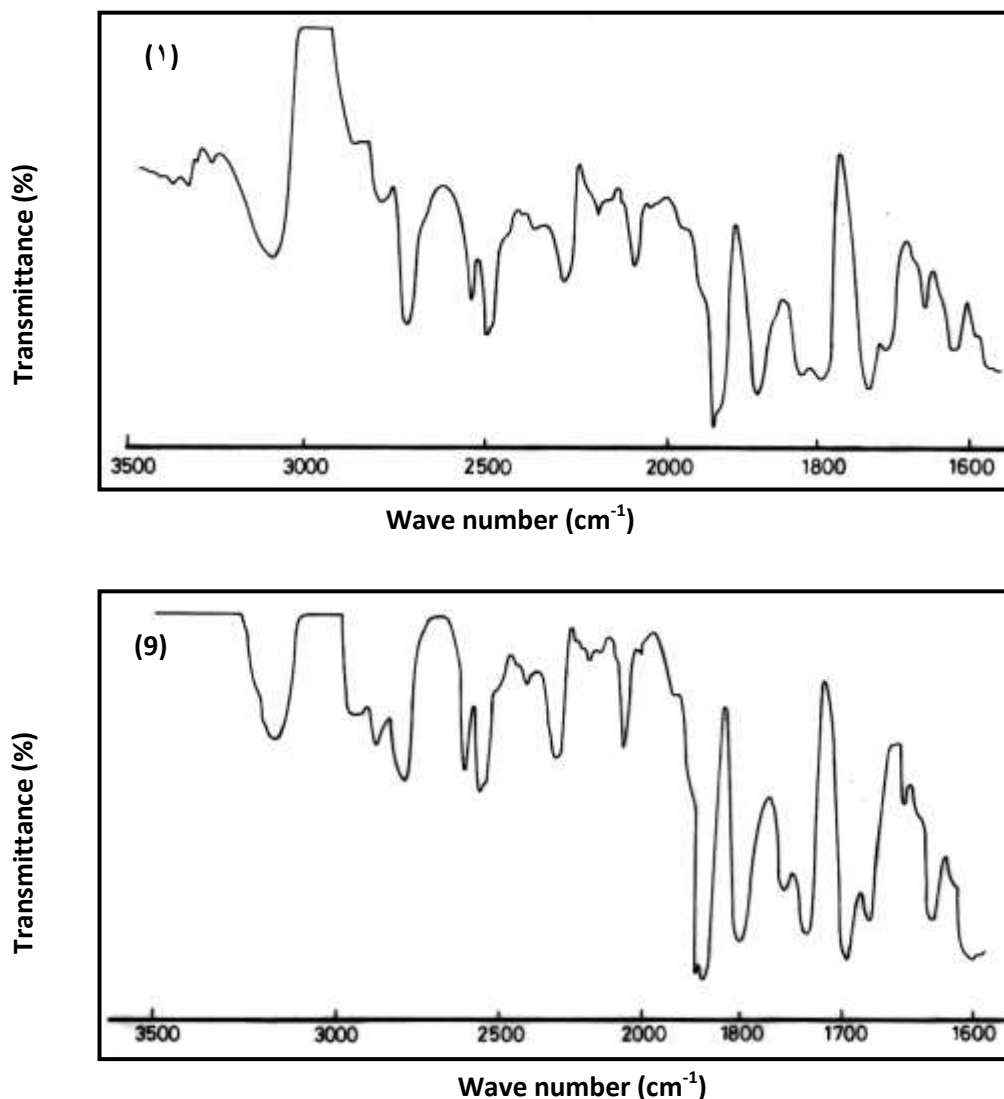
Comp. No.	Ph	$\square \text{C=O}$	$\square \text{C=N}$	$\square \text{C=C}$	$\square \text{O-H}$	$\square \text{H.b}$	Ester	Ether
1	1620(s)	1700(s)	1655(m)	-	3600(b)	3160(b) **	1750 (s)	-
2	-	1720(s)	1650(m)	1620(w)	3400(w)	3270(b) **	-	-
3	-	1710(s)	1640(m)	1610(w)	3300(w)	3210(b) *	-	-
4	1600	1705(w)	1640(m)	1620(w)	3410(b)	3300(b) **	-	-
5	1600	1700(w)	1630(m)	1621(w)	3400(b)	3250(b) *	-	-
6	1602(m)	1705(m)	1640(s)	1621(w)	3700(b)	3300(b) *	-	1110(m)
7	1600(s)	1709(w)	1673(w)	1610(m)	3600(b)	3218(b) ***	-	-
8	1600(s)	1700(w)	1670(m)	1610(m)	3600(b)	3200(b) **	1770(s)	-
9	1600(s)	1695(w)	1665(m)	1610(w)	3650(b)	3160(b) *	1750(s)	-
10	1605(m)	1700(w)	1670(m)	1620(w)	3650(b)	3200(b) *	1750(s)	-
11	1600(s)	1700(m)	1670(m)	1620(w)	3700(b)	3120(b) *	-	-
12	1600(m)	1700(w)	1660(m)	1618(m)	3720(b)	3165(b) *	-	-
13	1605(s)	1700(w)	1670(s)	1620(m)	3460(b)	3160(b) *	-	-

* Intermolecular hydrogen bond.

** Intramolecular hydrogen bond.

*** Inter and intramolecular hydrogen bond.

W = weak, b = broad, m = medium, s = strong.



الشكل (٢): طيف IR النموذجي لمركبي (١ و ٩) في مذيب البنزين

درجة الانصهار :

١. اثبتت الاطياف الالكترونية احتواء كافة المركبات على اواصر

هيدروجينية غير واضحة

النوعية سواء اكانت ببنية ام ضمنية ولانتقال الالكتروني ($\pi-\pi^*$)

والمعزز بقيم سالبة لقيمة

(ΔV) والمعرف بالعلاقة:

$$\overline{\Delta V} = \overline{V}_{\text{Ethanol}} - \overline{V}_{\text{Benzene}}$$

٢. اثبتت قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء لمحاليل المركبات المحضرة

بتركيز (10^{-3} , 10^{-4} M) في البنزين احتواء بعض المركبات على اواصر

هيدروجينية ضمنية كما في المركبات بالارقام (١ و ٢ و ٤ و ٨) اما

المركبات الاخرى فقد ثبتت تواجدتها على هيئة اواصر هيدروجينية ببنية

بالارقام (٣، ٥، ٦، ٩، ١٠) المركب (٧) فقد ثبت احتواؤه على اصرتين

ضمنية^(١٥) وببنية معا.

٣. تأكد لدينا من حصول ظاهرة التوتومية في الاحماض المحضرة تحت

الدراسة في البنزين وذلك بتحولها من الهيئة الكتونية إلى الهيئة الانبولىة

والذي يرافقه اضعاف مجموعة الكيتونية وتحولها إلى المجموعة

الهيدروكسيلية وظهور اصرة مزدوجة وكما موضح في المركبات (٢ و ٣

يبين الجدول رقم (١) درجات الانصهار ولكافة المركبات المحضرة في هذه الدراسة والتي تبين وجود درجتى الانصهار العملية مرجعية لمركبي (٤ و ٥) ونلاحظ من الجدول تقارب قيمتي درجتى الانصهار العملية والنظرية في مركب (٤) اما في المركب (٥) نلاحظ تباين في قيم درجتى الانصهار المقترح المقدم باختلاف نسب تحضير ايزومرين syn و anti في الاوكزيمات بعبارة اخرى ان طريقة التحضير الاوكزيمات عموما قد تغير من نسب مكونات الخليط والمعززة بتغير درجة الانصهار وهذه الحالة مطابقة تماما للادبيات^(٩).

وبالرجوع إلى الجدول (١) نلاحظ ان درجات الانصهار المرتفعة نسبيا كانت للمركبين (٣ و ١٠) ذلك لاحتوائها على اواصر هيدروجينية ببنية^(١٧) والتي تعمل على زيادة التكتل بين جزيئات المواد الكيماوية والمصحوبة بزيادة درجة انصهار المركب. واخيرا يمكن القول ان عدم احتواء الجدول (١) على درجات انصهار المرجعية لكافة المركبات باستثناء مركبي (٤ و ٥) وذلك لان مثل هذه المركبات الجديدة لم نعرث على درجات انصهارها في المراجع المختلفة.

الاستنتاجات

٤. ان وجود الاصرة الهيدروجينية البينية في المركبات تعمل على رفع درجة الانصهار النسبية^(١٧) عندما تكون الهيئات التركيبية متشابه جاء هذا الكلام مطابق للحامض (٣) الحاوي على اصرة هيدروجينية بينية وبالمقارنة مع الحامض رقم (٢) الحاوي على اصرة هيدروجينية ضمنية.

و ١١-١٣) بل اظهرت مركبات اخرى العكس حيث تحولت من الهيئة الانبولىة إلى الهيئة الكيتونية وكما موضح في المركبات (٤-١٠) وهذا مطابق للادبيات^(١٨).

المصادر

1. Ed. S. Patai, The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond, John Wiley, New York, 1970.
2. A.A. Saeed J. Chem. Eng. Data, 29 (1984) 358 .
3. S. K. Al-Dilami, A.S.P. Azzouz and Ahmad N.G., Mutah J. Res. and Stud., 7 (1992) 409 .
4. A.S.P. Azzouz, Z. Phys. Chem., 216 (2002) 1 .
5. A.S.P. Azzouz, M.S. Saeed and Kh.I Al-Niemi, J.Edu.Sci., 18(2) (2006) 1 .
6. Ibid, J.Edu.Sci., 18(2) (2006) 1 .
7. A.S.P. Azzouz, K.A. Abadalla and Kh.I Al-Niemi, Microchem. J., 43 (1991) 45 .
8. A.S.P. Azzouz and S.S. Othman, J.Edu.Sci., 48 (2001) 32 .
9. J.R. Majer and A.S.P. Azzouz, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 79 (1983) 675 .
10. A.S.P. Azzouz Spectroscopy Lett., 28 (1995) 1 .
11. A.S.P. Azzouz and S.M. Saleh, J.Edu.Sci., 46 (2000) 51.
12. A.S.P. Azzouz and A.N. Obed Agha, Nat. J. Chem., 30 (2008) 251 .
١٣. جون ب انتريكين ونيوكولاس كيرونيرا ، تشخيص المركبات العضوية ، ترجمة موفق ياسين شندالة ، روعة غياث الدين ونزار حسن الجبور ، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل ، ١٩٨٦ .
14. G.J. Brealy, and M. Kasha, J.Amer.Chem.Soc., 77 (1959) 4462 .
15. A.S.P. Azzouz, A.A. Rahman and A.G. Taki, J.Edu.Sci., 46 (2000) 51 .
16. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, Spectrophotometric Identification of Organic Compounds, 2nd ed., John Wiley, New York , p.68, 1967 .
17. G.C. Pimental and AL.McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, pp.169-195 , 1960 .
18. Ed. J. Zabicky, "The Chemistry of the Carbonyl Group", Vol. 2, Interscience, London, pp. 162-207 , 1970 .

Abstract

The work presented here is concerned with the preparation of thirteen new acidic imines, derived from various – aliphatic and aromatic ketones , beside other aldehydes . These acids contain acidic groups in a forms of phenol , oxime and a mixture of them .

The structures of acids under investigtions are confirmed by physical methods or by the measurements of their UV , IR spectra and melting points . The occurrence of intra or inter molecular hydrogen bonding in acids are proved by UV and IR spectra