

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

عادل سعيد عزوز ، مأثر عبد الله حسين

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

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

الملخص

تركز البحث على تحضير ثلاثة عشر مركباً من ايمينات حامضية جديدة مشتقة من كيتونات اليفانية واروماتية مختلفة مع الادهايدات . تحتوي هذه الاحماض على مجاميع حامضية في تركيب الفينول والاوكزيم ومزجهما .

شخصت تركيب الاحماض تحت الدراسة بواسطة الطرائق الفيزيائية المشتملة على قياسات اطيفات الاشعة فوق البنفسجية UV والاشعة تحت الحمراء IR و درجات الانصهار ، هذا بالإضافة الى الكشوفات الكيميائية النوعية . اثبتت الاواصر الهيدروجينية البنية والضمنية لهذه الاحماض من خلال اطيف UV و IR .

المقدمة

الجدول (١) يبين التسمية والصيغة التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحضررة .

الاجهزة المستعملة :-

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

٢. جهاز المطياف الفوتومتری UV ثانی المسار والحاوي على حاسوب صنع شركة Shimazu اليابانية موديل ١٦٠١ . استخدمت خلايا كوارتز ذات ابعاد $1 \times 1 \times 1$ سم³ . قيست اطيفات الالكترونية للمركبات المحضررة كافة في مذيب البنزين والايثانول وبتراكيز 10^{-3} - 10^{-4} مولاري .

٣. جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء FTIR صنع شركة Bruker موديل ٢٧ Tensor وتم تهيئة النماذج للقياس اما على شكل افراص بروميد البوتاسيوم الصلب او بشكل محلول باستخدام البنزين .

النتائج والمناقشة

تعد الدراسة امتداداً لمجموعة من الدراسات التي قام بها مجموعة من الباحثين حول الاواصر الهيدروجينية^(١) في الاحماض العضوية، تلتها دراسات اخرى في مجال تعين pKa لعدد من الاحماض العضوية مثل البنزالوكزيم^(٢) وبعض موضعاتها وبعض الامينات (Imines) ومعوضاتها والداي بنزاميد DiBenzamide^(٣) الجيدة مع مركبات متعددة اخرى هذا فضلاً عن ان مثل هذه الدراسة تحتوي بين طياتها دراسة التأثر الهيدروجيني في المركبات المحضررة وتأثير مثل هذا التأثر على حامضية المركبات .

ان موضوع تعين pKa له اهمية بالغة في حياتنا العامة وبذلك نلاحظ وجود^(٤) العديد من التطبيقات الطبية والصيدلانية في مثل هذا الموضوع.

تشخيص المركبات المحضررة:

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^(٥) بتحضير اعداد كبيرة من الامينات الاليفاتية والاروماتية والحاوية على C=N وخلط منها بسبب تطبيقاتها^(٦) في مجالات متعددة .

بالسنوات الاخيرة اهتم الباحثون^(٧) بالدراسات الطيفية لامينات مع دراسات أخرى سواء كانت حركية^(٨) او ثرموديناميكية^(٩) ، تكتيلية^(١٠) مختلفة وتكوين معدقات الاوزون^(١١) .

اشتمل البحث الحالي على تحضير ثلاثة عشر حامضاً ايمينياً مشتقة من كيتونات اليفانية واروماتية والدهايدات مع امينات اولية مناسبة . الاحماض المحضررة تحتوي على المجاميع الاوكزيمية والفينولية او خليطهما . شخصت كافة المركبات المحضررة بأسعمال وسائل فيزيائية مثل اطيف UV و IR مع درجات الانصهار ، فضلاً عن الطرق الكيميائية الاخرى المشتملة على الكشوفات النوعية والشاملة للاوكزيميات والفينولات والابنولات . هذه الدراسة ستفتح آفاقاً مستقبلية اخرى لتعيين pKa لمركبات أخرى .

العمل

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

طرائق تحضير المركبات :-

١. تحضير الاوكزيمات^(٧,١)

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

٢. تحضير قواعد شيف^(١٠,١)

حضرت قواعد شيف بالطريقة الشائعة وبخلط كميات مولارية متكافئة لكل من الادهايد او الكيتون مع الامين الاولى المناسبين .

الكشوفات النوعية :-

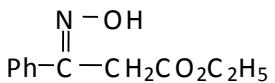
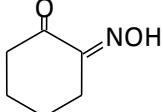
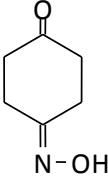
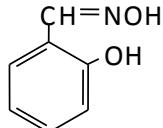
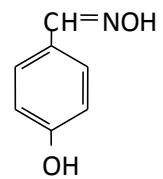
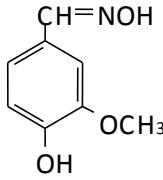
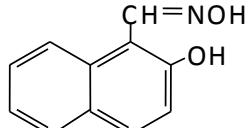
الكشوفات النوعية^(١٢) التي طبقت لتشخيص ناتج التفاعل منها :-
الكشف عن الاوكزيميات والفينولات والابنولات ، حيث اذيب ٥٠-٣٠ ملغم من المركب في ٢ سم³ ماء والكحول الايثيلي واضيف بحدود ثلاثة قطرات من ٢,٥ % محلول كلوريد الحديد المائي يعطي كشف احمر اللون موجب .

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

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

الالكتروني بوساطة قيمة معامل الامتصاص المولاري (ϵ_{\max}) للمركبات في الجدول رقم (٢) والذي يبيّن الحرزة الطيفية لكل مركب. ويتبّين من خلال الجدول ان قيمة معامل الامتصاص المولاري اكثّر من $10^3 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^(١٤) مما يدلّ على ان الانتقال الالكتروني من نوع $(\pi-\pi^*)$.

الجدول (١): التسمية والصيغة التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحسّنة

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

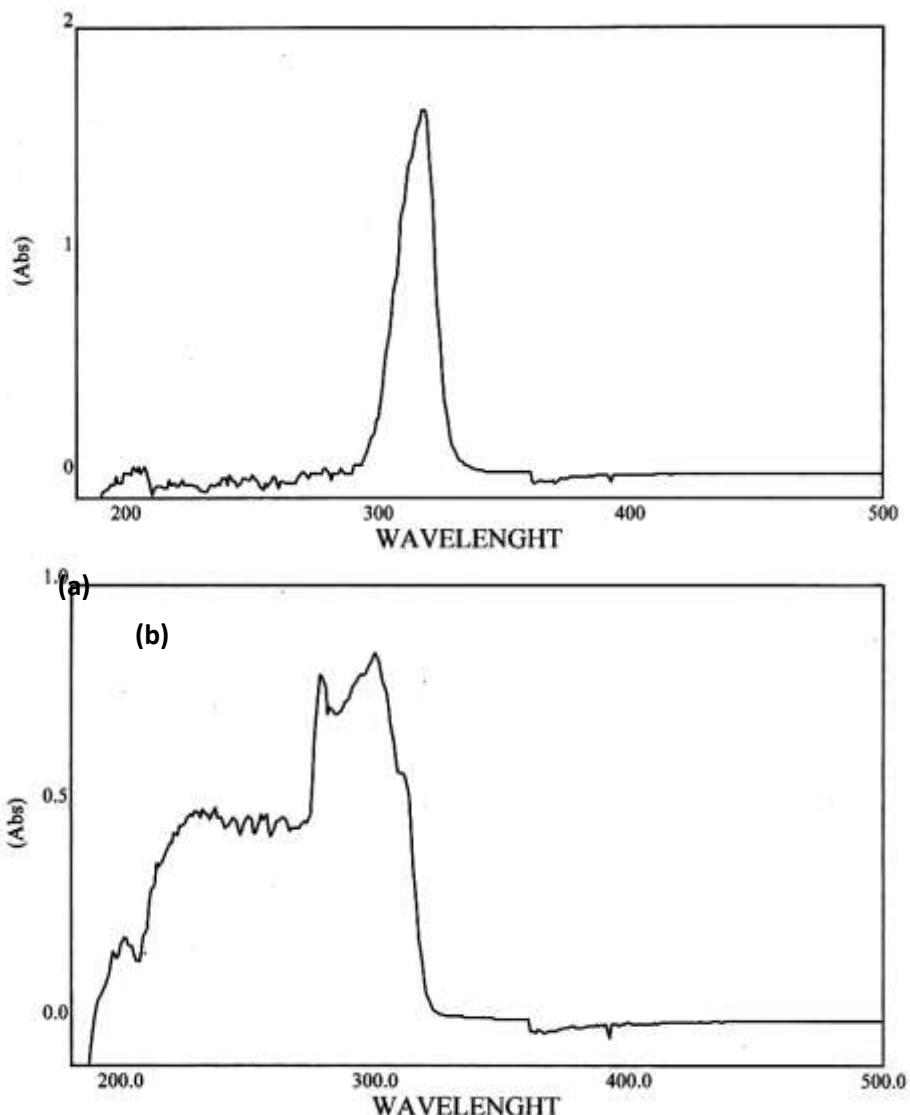
الجدول (١)، يتبع

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): اطیاف الاشعة فوق البنفسجية لمركبات الاوكزیمات وقواعد شیف الفینولیة المحضرۃ

Comp. No.	Structure	λ_{max} EtOH	ϵ_{max} EtOH $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	λ_{max} Benzene	ϵ_{max} benzene $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	Type of trans.	$\Delta\bar{V} \times 10^{-7}$
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): اطیاف U.V النموذجية للمركب (٦) بمذببی

a. ethanolb. benzene (٦) بمذببی
الزمرة الكيتونية لـ (C=O) ايضا ظهرت بشدد نسبية مختلفة بحدود ١٦٩٥-١٧٢٠ cm⁻¹.

ظهور حزمرة الایمین (Imine) لـ (C=N) في المدى المحسور بين (١٦٣٠-١٦٧٣ cm⁻¹) وبشدد نسبية مختلفة.

ظهور حزمرة الاصرة الاوليفينية (C=C) في كافة المركبات المحسورة باستثناء مركب واحد، ان مثل هذه الحزمرة غير مألوفة في الصيغ الكيميائية المثبتة في الجدول رقم (٣)، نرى انها تعود إلى ظاهرة التوتيرية (١٥) الموجودة في مثل هذه المركبات وفي مذبب غير قطبي مثل البنزين والمخطط التالي يوضح امثلة نموذجية على بعض تحولات توتيرية الحاصلة في المركبات المرقمة بـ (٢، ٣، ٤، ٥).

اطیاف الاشعة تحت الحمراء

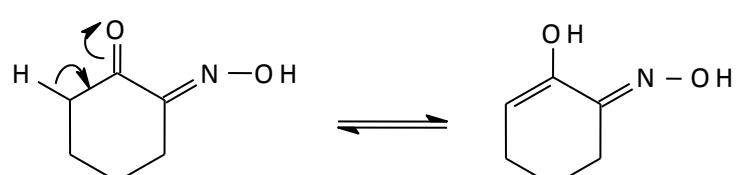
تظهر الاشعة تحت الحمراء حزما في المنطقة بين (٤٠٠-٢٠٠) سـ^{-١} ان

اطیاف الاشعة تحت الحمراء من الوسائل المهمة والسهلة في تشخيص نوع الاواصر الهیدروجينية (١٥) سواء كانت ضمنية أو بينية فلااصرة

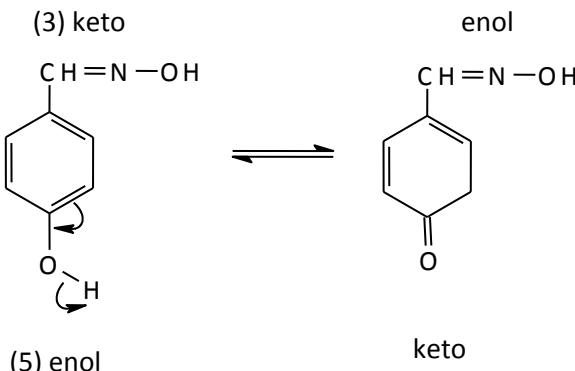
الهیدروجينية الضمنية تتأثر شدتتها بدرجة اقل من الاصرة الهیدروجينية (٤). البينية بعملية التخفيف بالمذبب والجدول رقم (٣) يوضح اطیاف الاشعة

تحت الحمراء لمركبات المحسورة وهي مذابة في مذبب البنزين (١٠^{-٣}-١٠^{-٤}) M وقد استنتج من خلال هذا الجدول ما يأتي:

١. ظهور الاهتزازات الهیكلية للحلقة الاورماتية في المدى المحسور بين ١٦٠٠-١٦٢٠ cm⁻¹.



enol



وبالرجوع إلى الجدول رقم (٣) يلاحظ أن أي مركب اعطى ذرة اوليفينية^٧. ظهور حزم اصارة هيدروجينية عريضة في المدى المحسور -3120 (3300cm⁻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. (OH) فينولية. ان عملية التوتيرية أي تحول الاینول إلى الكينتو تؤدي إلى تحطيم الحالة الاروماتية وتحول المركبات كافة إلى اوليفينيات ذلك تعزز بظهور مجموعة الكاربونييل بشدة نسبية ضعيفة وغالباً متوسطة في مركب^٩. رقم (٦ و ١١). ظهور ذرة عريضة أو ضعيفة لمجموعة (OH) في المدى -3300 (3720 cm⁻¹) وهي تعود إلى مجموعة (OH) الاوكزيمية، الفينولية والكحولية والناتجة من عملية التوتيرية المشار إليها اعلاه.

الجدول (٣): بعض الذروات المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء لمركبات الاوكزيمات وقواعد شيف المحضر في مذيب البنزين (□ cm⁻¹)

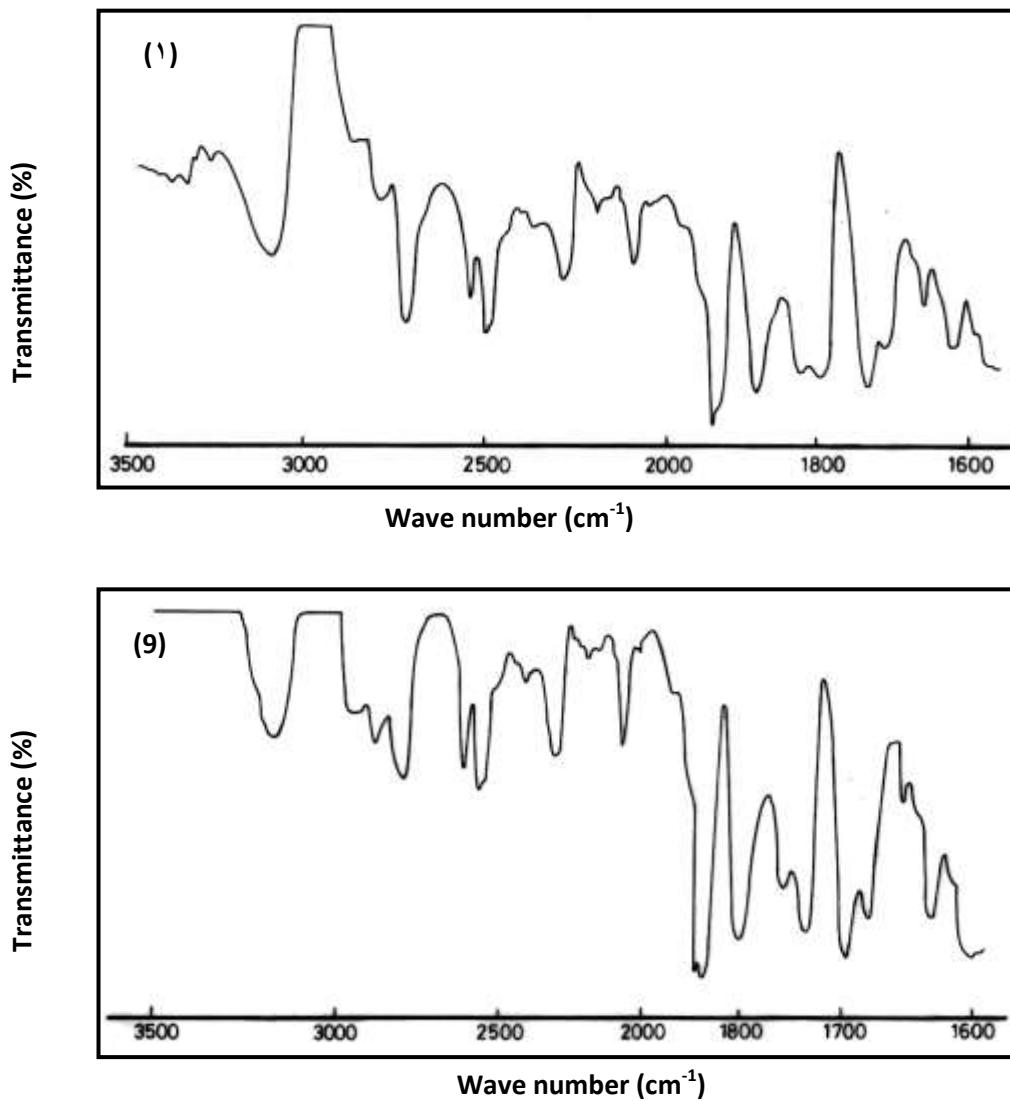
Comp. No.	Ph	□C=O	□C=N	□C=C	□O-H	□H.b	Ester	Ether
1	1620(s)	1700(s)	1655(m)	-	3600(b)	3160(b) **	1750 (s)	-
2	-	1720(s)	1650(m)	1620(w)	3400(w)	3270(b) **	-	-
3	-	1710(s)	1640(m)	1610(w)	3300(w)	3210(b) *	-	-
4	1600	1705(w)	1640(m)	1620(w)	3410(b)	3300(b) **	-	-
5	1600	1700(w)	1630(m)	1621(w)	3400(b)	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 لمركب (١ و ٩) في مذيب البنزين

١. اثبتت اطيف الالكترونية احتواء كافة المركبات على اواصر

هيدروجينية غير واضحة
النوعية سواء اكانت ببنية ام ضمنية وللانتقال الالكتروني ($\pi-\pi^*$)
والمعزز بقيم سالية لقيمة
 ΔV (المعروف بالعلاقة:

$$\overline{\Delta V} = \overline{V} - \overline{V}$$

Ethanol Benzene

٢. اثبتت قياسات اطيف الاشعة تحت الحمراء لمحاليل المركبات المحضره
بتركيز ($M = 10^{-3}$) في البنزين احتواء بعض المركبات على اواصر
هيدروجينية ضمنية كما في المركبات بالارقام (١ و ٤ و ٨) اما
المركبات الاخرى فقد ثبتت تواجدها على هيئة اواصر هيدروجينية ببنية
بالارقام (٣، ٥، ٦، ٩، ١٠) المركب (٧) فقد ثبت احتواه على اصرتين
ضمنية (^{١٥}) وبنية معا.

٣. تأكيد لدينا من حصول ظاهرة التوتomerية في الاحماض المحضره تحت
الدراسة في البنزين وذلك بتحولها من الهيئة الكيتونية إلى الهيئة الانيولية
والذى يرافقه اضعاف مجموعة الكيتونية وتتواله إلى المجموعة
البيدروكسيلية وظهور اصارة مزدوجة وكما موضح في المركبات (٢ و ٣)

درجة الانصهار :

يبين الجدول رقم (١) درجات الانصهار ولكافة المركبات المحضره في هذه
الدراسة والتي تبين وجود درجتي الانصهار العمليه مرجعية لمركب (٤ و ٥)
ونلاحظ من الجدول تقارب قيمتي درجتي الانصهار العمليه والنظريه في
مركب (٤) اما في المركب (٥) نلاحظ تباين في قيم درجتي الانصهار
المقترح المقدم اختلاف نسب تحضير ايزومرين syn و anti في
الاوكيزيمات بعبارة اخرى ان طريقة التحضير الاوكيزيمات عموما قد تغير
من نسب مكونات الخليط والمعززة بتغير درجة الانصهار وهذه الحالة
مطابقة تماما للادبيات (^٤).

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

الاستنتاجات

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

و (١٣-١١) بل اظهرت مركبات اخرى العكس حيث تحولت من الهيئة الاتيولية إلى الهيئة الكيتونية وكما موضح في المركبات (٤) 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 .
13. جون ب انتر يكن ونيوكولاس كيرونيرا ، تشخيص المركبات العضوية ، ترجمة موفق ياسين شناله ، 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 investigagions 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