P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2014 ,(8), (2) :57-66

(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

تحضير وتشخيص بعض مشتقات حامض الهيدروكساميك ودراسة تفككها بتأثير التشعيع الحراري والضوئي

اسماعيل خليل الخطيب* صداع عبد عبد الله** سلمان علي احمد***

* جامعة الانبار – كلية العلوم

** جامعة الانبار – كلية التربية للبنات

*** –جامعة النهرين – كلية العلوم

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2013/00/00
تاريخ القبول: 2014/5/6
تاريخ النشر: / / 2022

DOI: 10.37652/juaps.2014.123981

الكلمات المفتاحية:

حامض الهيدروكساميك ،
مشتقات حامض الهيدروكساميك.

الخلاصة:

يتضمن البحث تحضير ودراسة حركية التأثير الحراري والتشعيع الضوئي لمركبات حامض الهيدروكساميك المشتقة من استر ثنائي ايثايل سكسنيت. حيث تم تحضير ودراسة مركبات حامض الهيدركساميك من تفاعل ثنائي اثيل سكسنيت مع هاليدات الالكيل الاولية بوجود قاعدة قوية ومن ثم تحويلها الى مركبات حامض الهيدروكساميك عن طريق التفاعل بين مشتقات الاستر وهايدروكسيل امين هايدروكلورايد في وسط قاعدي قوي الايثانول المطلق كمذيب. تم تعيين الاوزان الجزيئية ودرجة الانصهار للمركبات المحضرة وتشخيصها بالطرق الطيفية. كذلك تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على ثابت تفكك مشتقات حامض الهيدروكساميك في المحاليل المائية وبقياس التوصيلية الأيونية لهذه المحاليل بدرجات حرارية مختلفه حيث وجد أن قيم ثابت التأين تزداد بازدياد درجة الحرارة. تمت دراسة تأثير التشعيع الضوئي على ثابت تفكك محاليل مشتقات حامض الهيدروكساميك وذلك بتعريضها للاشعاع الضوئي بطول موجي (254 nm) ثم قيست التوصيلية الأيونية وبفترات زمنية مختلفة وتعين ثابت التفكك (pK ، Ka) عند كل فترة زمنية حيث وجد أن ثابت التفكك يزداد بازدياد الفترة الزمنية للتشعيع بينما لوحظ انخفاض قيمة pK.

المقدمة:

تؤكد الدراسات الخاصة بالتحلل الضوئي والحراري المتجانس للآصرة (N—O) في المركبات الحلقية المختلفة لحوامض الهيدروكساميك[2,1] على أن المجاميع المعوضة على ذرة النايتروجين في المركبات (2–Pyridoners) و(1–hydroxyl–4,6–diphenyl–2–pyridone) و(3–hydroxyl–2–phynyl–4(3H)–quinazolineone) و(2– benzene sulfonamido pyridine 1–oxides) تفقد الالديهايدات الأروماتية المناظرة نتيجة التأثير الضوئي وتتشابه في التحلل الضوئي

والحراري[3] وقد وجد أن حوامض الهيدروكساميك في محاليل مفرغة الهواء ومنزوعة الأوكسجين المنتقل من النايترونونات تحت تأثير التشعيع الضوئي يؤدي إلى تكوين تركيب كيميائي مغلق يسمى بالاوكسازريدين[4] ويتحلل حراريا الى الاميدات التي تتجزأ بالحرارة ان الجزيئات المثارة الى الحالة الثلاثية تتأكسد ضوئيا الى الايمينات [5]. اما حوامض الهيدروكساميك تتكون من اكسدة الاوكسازريدينات فضلاً عن المسار الرئيس الذي يتضمن إعادة اتحاد النواتج المتجزئة كالتي يسلكها المركب (N–methyl anthranilo hydroxamic acid)[6]. يعطي التشعيع الضوئي لمشتقات (1–octyloxy) و(N–benzoyloxy) للمركب 1– هيدروكسي–4,6– ثنائي فنيل –2– بايريدون في الاسيتون الجاف ايسومرات بنسبة % 10من اوكسي (10% 5– p – toluoyloxy) و% 15 من (p– 3– 16%toluoyloxy). أما مركبات (1– Imaidoyloxy) فتعاني من إعادة ترتب كيميائي ضوئي الى (3–and5– amido–2–pyridones) وهي تفاعلات تتضمن انشطار الاصرة N – O وإعادة ترتب الهايدروجين ضمن الجزيئة [7,3].وأن الطريقة العملية للتحسس الضوئي لازالة الكاربوكسيل من المركب N– (اسيلوكسي) فيثاليميدات عن طريق تفاعل يتضمن انتقال إلكتروني وهذه التفاعلات تعطي نواتج عالية باستخدام عملية التشعيع المرئي [8].وهي تفاعلات يمكن تطبيقها على أنواع مختلفة من (N–(acyloxy) phthalimides) تتضمن توليد جذر الاريل بالتشعيع المباشر للحوامض الكاربوهيدروكساميك

الحلقية [9]. تنتج حوامض الهيدروكساميك من بعض التفاعلات الكيميائية وذلك اما عن طريق تحلل الناتيرتيات ضوئيا الى اوكسيد النتريك وجذر الالوكسي[10] او عن طريق اعادة الترتب الضوئي لأيونات الايترونات السالبة [11]. وقد تم التأ كد من هذه الالية عن طريق دراسة النظائر في الكيمياء الضوئية للنايترونات والاوكزيمات [12] وذلك من خلال اعادة الترتيب لمركبات النايترو الى حامض الهايدروكساميك. وتتكون المواقع الانتقائية في اعادة الترتيب الضوئي للنايترونيت السالب بسرعة عالية ويتم التحكم بهذا التفاعل ظاهريا بوساطة عدد المجاميع المعوضة على ذرات كاربون بيتا حيث تكون المجموعة الساحبة للالكترونات الاسرع مغادرة نحو ذرة الهيدروجين [12].يهدف البحث الحالي الى تحضير ودراسة حركية التأثير الحراري والتشعيع الضوئي لمركبات حامض الهيدروكساميك المشتقة من استر ثنائي ايثايل سكسنيت.

الجزء العملي:

الأجهزة المستخدمة:

تم أستخدام الأجهزة الأتية لأنجاز البحث ،حمام مائي مزود بجهاز تبريد وتسخين ومضخة لتدوير السائل نوع MGW-Laudu RMS-6 و ميزان حساس نوع BL 210 S ، مطياف الاشعة تحت الحمراء (FT.IR)، مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV.VIS) نوع GBC، مقياس الحموضة pH meter thermometer ، مقياس التوصيلية الايونية نوع TWT. Germany ، جهاز التشعيع نوع UV Dark room Cabinet UVP ، يحتوي الجهاز على مصباحين يشع الاول ضوء بطول موجي (254) نانومتر والثاني بطول موجي (365) نانومتر.و جهاز قياس درجة الانصهارنوع Gallen Kamp MFB-600.

تحضير مشتقات حامض الهيدروكساميك:

تم تحضير المركب 4-OXO-4- ethoxy butane hydroxamic acid (1) وذلك بأذابة 7.4 غم من الاستر (ثنائي اثيل سكسنيت) في 50 مل من الايثانول المطلق واضيفت 6.95غم من الهيدروكسيل امين هيدروكلورايد. اضيفت 5مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (6N). في دورق كروي مربوط بمكثف عاكس ، وسخن المزيج الى الغليان ولمدة (30 دقيقة) وترك المزيج يبرد. أجريت عملية تركيز للمحلول وذلك بتبخير المذيب باستخدام المبخر الدوار وترك المزيج لمدة (24 ساعة) في الثلاجة. بعدها جمع الناتج المترسب بالترشيح بالتفريغ. ثم أجريت إعادة البلورة للناتج باذابته في اقل حجم من الايثانول الحار. بعدها وضع الوعاء في حمام ثلجي. جمع الناتج الذي اعيدت بلورته بالترشيح بالتفريغ. جفف وعينت درجة الانصهار[15,14,13]. وبالطريقة نفسها حضرت المركبات2 الى 11والمبينة بالجدول (1). تم تعيين الوزن الجزيئي النسبي لمشتقات حامض الهيدروكساميك بقياس الارتفاع في درجة الغليان [17,16]. وتم تعيين ثابت التفكك لحوامض الهيدروكساميك في المحاليل المائية بطريقة قياس التوصيلية وذلك بتحضير محاليل من حامض سكسنوهيدروكساميك بتراكيز (0.00125, 0.0006 ,0.0003 0.0025 ,0.005) مولاري.وضعت المحاليل في منظم حراري عند (25) °م. قيست التوصيلية الايونية لهذه للمحاليل. وأعيدت التجربة مع محاليل اخرى بالتراكيز نفسها وقيست التوصيلية عند درجات حرارية (75,65,55,45,35) وتم تعيين ثوابت التفكك (Ka) للحامض في اعلاه عند كل درجة حرارية بأستخدام قانون اوستالد للتخفيف والذي يكتب كما في المعادله الخطيه الأتيه [16]أ.

$$C\,\Lambda = K_a\,(\Lambda_\circ)^2\left(\frac{1}{\Lambda}\right) - K_a\,\Lambda_\circ$$

الصادى وقيم ($\frac{1}{\Lambda}$) على المحور السيني بذلك تكون قيمة الميل تساوي $K_a\,(\Lambda_\circ)^2$ ونقطة تقاطع الخط المستقيم مع المحور الصادي تساوي ($-K_a\,\Lambda_\circ$) أما نقطة تقاطع الخط المستقيم مع المحور السيني تساوي ($\frac{1}{\Lambda_\circ}$) وبذلك تم حساب ($\Lambda_\circ$) وبتعويض قيمة ($\Lambda_\circ$) في قيمة نقطة التقاطع والميل تم تعيين قيمة ثابت التفكك لحامض الهيدروكساميك [16,17,18].

تمت دراسة تاثير التشعيع الضوئي على ثابت التفكك لحوامض الهيدروكساميك في المحاليل المائية بطريقة قياس التوصيلية بتحضير سلسلة من المحاليل بتراكيز (0.00125, 0.0006 ,0.0003 0.0025 ,0.005) مولاري من (4- اوكسو -4- ايثوكسي بيوتان حامض الهيدروكساميك(1). ثم وضعت المحاليل في خلايا مصنوعة من الكوارتز. ثم مرر تيار من غاز النايتروجين لمدة أربع دقائق في الخلايا لطرد الأوكسجين. ووضعت الخلايا في جهاز التشعيع وعلى مسافة ثابتة للمحاليل جميعاً ثم اختيار الطول الموجي للتشعيع (254) نانوميتر ، ثم شععت المحاليل لفترات زمنية

(180,60,50,40,30,20,10,5) دقيقة باستخدام جهاز التشعيع ثم قيست التوصيلية عند كل فترة زمنية محددة باستخدام جهاز قياس التوصيلية. وكذلك تمت متابعة التفاعل الضوئي بتسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية أثناء التشعيع.

النتائج والمناقشة :

يبين الجدول (1) الخواص الفيزياوية للمركبات المحضرة حيث تزداد الأوزان الجزيئية النسبية للمعقدات من المعقد رقم (1) وحتى المعقد رقم 10 وهذا التسلسل ينطبق ودرجة انصهار هذه المركبات. كما ويشير الجدول الى ان اللون السائد لهذه المعقدات هو اللون الغامق. بينما يوضح الجدول (2) اطياف الاشعة فوق البنفسجية لمركبات الهايدروكساميك المحضرة في مذيب الايثانول المطلق بتركيز(0.001 مول حيث اظهرت ثلاثة حزم من المديات (205– 240)nm ، (260–281)nm وتعزى هذه الحزمة الى الانتقال π*(330–380) -- π nm وتعزى جميع هذه الحزم الى الانتقال الالكتروني π* -- n. في حين وأظهرت مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR) لمركبات حوامض الهيدروكساميك المحضرة ، حزم امتصاص قوية عند 3270– 3375 سم–1وتمثل مجموعة الهيدروكسيل الحرة وحزمة (N–H) لحامض الهايدروكساميك[19,20]. فضلاً عن حزمة مجموعة الكاربونيل الاسترية عند 1720–1770سم–1 وحزمة امتصاص مجموعة (C–N) عند 1240–1245سم–1 وحزمة امتصاص مجموعة الكاربونيل للحامض عند 1680 سم–1 وحزمة امتصاص مجموعة (C–H) الاليفاتية عند 2910–2990 سم–1 (الجدول(3). من خلال التجارب العملية التي أجريت لدراسة تأثير التغير بدرجة الحرارة على ثابت التفكك لحوامض الهيدروكساميك في المحاليل المائية جدول4 تم تعيين (Ka) بالطريق البيانية وذلك باستعمال المعادلة $C\Lambda = K_a (\Lambda_\circ)^2 \left(\frac{1}{\Lambda}\right) - K_a \Lambda_\circ$ من خلال رسم قيم (ΛC) على المحور الصادي والمقدار (1/ Λ) على المحور السيني بذلك تكون قيمة الميل تساوي (Ka Λ °2) ونقطة تقاطع الخط المستقيم مع المحور الصادي تساوي ($K_a \Lambda_\circ$ –) أما نقطة تقاطع الخط الستقيم مع المحور السيني(أيّ عندما تكون 1/Λ= 1/ $\Lambda_\circ$) فيمكن حساب (Λ°) وبتعويض قيمة (Λ°) في قيمة نقطة التقاطع أو الميل يمكن بذلك حساب قيمة ثابت التفكك للحامض تبين وجود تأثير واضح لدرجة الحرارة على ثابت التفكك وعند إجراء تفاعل التفكك الحراري بدرجات حرارية مختلفة وجد أن قيمة (Ka) تزداد بازدياد درجة الحرارة (الجداول4 –8).. ويعود السبب في ذلك الى ان المركب (1) لا يحتوي على مجاميع معوضة وعلى كاربون ألفا ، أما المركبات (2 و 5) تحتوي على المجاميع Me و Et وعلى كاربون الفا وهي مجاميع دافعة للالكترونات تعمل على اضعاف موجبية كاربون الكاربونيل وهذا يؤدي الى تقليل سرعة تأين حوامض الهيدروكساميك وهذا نستدل عليه من انخفاض قيمة (Ka) للمركبين عن بقية الحوامض الاخرى. اما المركب (8) فيحتوي مجموعة الفنيل المرتبطة بكاربون الفا التي تعد مجموعة ساحبة للالكترونات وتعمل على زيادة موجبية كاربون مجموعة الكاربونيل التي تؤدي الى زيادة سرعة تأين حامض الهيدروكساميك ونستدل على ذلك من ارتفاع قيمة ثابت التأين مقارنة مع المركبات الأخرى. وقيمة ثابت التأين للمركبات (11) الذي يحتوي على الاصرة المزدوجة والمتعاقبة والتي تعمل كمجموعة ساحبة للالكترونات تعمل على زيادة موجبية كاربون مجموعة الكاربونيل مما يؤدي إلى زيادة سرعة التأين وتستدل على ذلك من ارتفاع قيمة ثابت التأين. وإن أهم عامل يعيق سرعة التفاعل هو عامل الطاقة والذي يعتمد على درجة الحرارة التي يمكن السيطرة عليها وعلى طاقة التنشيط الخاصة بكل تفاعل. وطبقا لمعادلة ارهينيوس فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة معدل سرعة التفاعل بصورة كبيرةً .حيث تزداد توصيلية جميع المحاليل الالكترونية مع ازدياد درجة الحرارة بصورة عامة وتتاثر بسرعة الأيونات وتغير القوى الأيونية فضلاً عن درجة تفككها [20–24]: وهناك عوامل اخرى تؤثر على التوصيلية منها طاقة تنشيط انسياب جزيئات الماء على بعضها عند درجة حرارة معينة وكذلك لزوجة المحلول عند الظروف نفسها.يؤدي تعرض المحاليل للإشعاع لفترة زمنية اطول الى ازدياد عدد الأيونات التي تزيد من الطاقة الحركية لها في المحلول الذي يؤدي الى ارتفاع قيم التوصيلية الأيونية وكما مبينة في الجداول التي تم ذكرها. وهذا يؤدي ايضاً الى ازدياد قيم ثوابت التفكك لحوامض الهيدروكساميك قيم Ka للمركب (1) (الجدول(5) تتراوح بين $0.733x10^{-}$ عند تعريض المحلول للإشعاع لمدة 5min و $4.0x10^{-4}$ عند تعريض المحلول للإشعاع لمدة 180min وقيم pK جدول (7) تتراوح بين 5.143عند 5 min و 3.39عند 180 min. حيث تمتازمشتقات حامض الهيدروكساميك بحتوائها على مجموعة الكاربونيل المستقطبة التي تستطيع أن تمتص الطاقة الضوئية من مصدر الضوء مباشرة او

بصورة غير مباشرة. وذلك بإضافة بعض المركبات ذات القابلية الكبيرة على امتصاص الضوء ومن ثم نقل الطاقة الممتصة الى المركبات الحاوية على مجموعة الكاربونيل، ولهذا فأن مركبات حامض الهيدروكساميك الحاوية على مجموعة الكاربونيل يمكن تشعيعها بسهولة [23]. توضح الجداول (5و6) تأثير المجاميع المعوضة على قيم ثابت التفكك (Ka) للمركبات 2, 5 , 8, 11)) قيم ثابت التأين والتفكك للمركب (2) الذي يحتوي على مجموعة المثيل المرتبطة بكاربون ألفا التي تعمل كمجموعة دافعة للألكترونات وتعمل على خفض موجبية كاربون مجموعة الكاربونيل التي تؤدي الى تقليل سرعة تأين الحامض ، ويظهر ذلك من قيم Ka التي تتراوح بين $4.5x10^{-5}$ min^{-1} عند تعرض المحلول للإشعاع لمدة 5min و $4.5x10^{-4}$ min^{-1} عند تعرض المحلول لمدة 180min مقارنة مع قيم Ka في المركب (1).بينما قيم ثابت التأين للمركب (5) الذي يحتوي على مجموعة الأثيل (C_2H_5) المرتبطة بكاربون الفا التي تعمل كمجموعة دافعة للألكترونات وتؤدي الى خفض موجبية كاربون مجموعة الكاربونيل والتي تسبب تقليل سرعة التأين للحامض ونستدل على ذلك من قيم Ka التي تتراوح بين $0.6x10^{-1}$ عند تعرض المحلول للإشعاع لمدة 5min و $4.23x10^{-4}$عند تعريض المحلول للإشعاع لمدة 180min حيث نجد انخفاض في قيمة Ka للمركب (5) مقارنة مع قيم Ka في المركب (1).ان قيم ثابت التأين او التفكك للمركب (8) الذي يحتوي على مجموعة الفنيل (Ph) المعوضة على كاربون الفا والتي تعد مجموعة ساحبة للالكترونات وتعمل على زيادة موجبية كاربون مجموعة الكاربونيل التي تؤدي الى زيادة سرعة تأين الحامض تكون بحدود $1.20x10^{-3}$ ولجميع فترات التشعيع وان هناك ارتفاعاً في قيم Ka مقارنة مع قيم Ka في المركب(1). و قيم ثابت التأين او التفكك للمركب (11) الذي يحتوي على الاصرة المزدوجة والمقترنة مع مجموعة الكاربونيل والفنيل والتي تعمل كمجموعة ساحبة للالكترونات وتؤدي الى زيادة موجبية كاربون مجموعة الكاربونيل ، الذي يؤدي إلى زيادة سرعة التأين ويظهر ذلك من قيم K التي تتراوح بين $0.76x10^{-4}$عند تعريض المحلول للإشعاع لمدة5min و $8024x10^{-4}$ عند تعريض المحلول للإشعاع لمدة 180min. حيث نجد ارتفاعاً في قيم K للمركب (11) مقارنة مع قيم K للمركب (1). ومن خلال قيم pK المبينة في الجدول (7)وجد ان قيم pK تتاثر بعدة عوامل ومن هذه العوامل ، درجة الحرارة والتشعيع الضوئي ، والمجاميع المعوضة : حيث وجد ان قيم pK تقل بازدياد درجة الحرارة وكذلك بازدياد الفترة الزمنية لتعرض محاليل مشتقات حامض الهيدروكساميك للتشعيع الضوئي. اما تاثير المجاميع المعوضة على قيم pK ، فيعتمد على نوع المجموعة المعوضة ، فإذا كانت المجاميع المعوضة ساحبة للالكترونات فإن قيم pK تقل اما اذا كانت المجاميع المعوضة دافعة للالكترونات فان قيم pK تزداد[25]. ويمكن ملاحظة ذلك على قيم pK للمركبات المحضرة حيث وجد ان قيمة pK لمركب 1=5.13و للمركب 2 = 5.33وللمركب 5 = 5.22وللمركب 8 = 5.38وللمركب11 = 4.54 أي ان ترتيب قيم pK للمركبات المحضرة 8>11>1>5>2. تزداد قيم pK في المركبات 2 و 5 بينما تقل في المركبات 8 و 11 مقارنة مع قيمة pK للمركب 1 وذلك لان المركبات 2 و 5 تحتوي على المجاميع المعوضة الدافعة للالكترونات على موقع الفا وبيتا. حيث يحتوي المركب 2 على مجموعة المثيل. اما المركب 5 فيحتوي على مجموعة الاثيل. اما المركبات 8 و 11 فتحتوي على المجاميع المعوضة الساحبة للالكترونات المركب 8 يحتوي على مجموعة الفنيل اما المركب 8 فانه يحتوي على الاصرة المزدوجة والمتبادلة مع مجموعة الفنيل. انخفاض قيم pK يدل على ان المركب اكثر حامضية اما ارتفاع قيم pK يدل على ان المركب اقل حامضية[25]. لذلك نجد ان الزيادة في الحامضية للمركبات المحضرة تكون حسب الترتيب الاتي : 2>5>1>11>8ونستنتج من ذلك وجود تأثير متشابه لكل من الإشعاع ودرجة الحرارة على ثوابت تأين او تفكك حوامض الهايدروكساميك.أما تأثير المجاميع المعوضة على استقرارية وتكوين المعقدات مع حوامض الهيدروكساميك فيعتمد على نوعية المجموعة المعوضة على كاربون الفا :اذا كانت المجموعة المعوضة دافعة للالكترونات فإنها تؤدي الى زيادة استقرارية المعقد المتكون. اما اذا كانت المجموعة المعوضة على كاربون الفا ساحبة للالكترونات فإنها تؤدي الى تقليل استقرارية المعقد المتكون مع الأيون الفلزي. لكن المجاميع المعوضة على كاربون الفا ، ليس لها تأثير على نوعية الفلز الذي يتناسق مع حوامض الهيدروكساميك. ويعتقد ان طبيعة المجموعة المعوضة على النايتروجين المرتبط بمجموعة الكاربونيل وحجم الأيون الفلزي هي التي تحدد نوع الأيون الفلزي الذي يتناسق مع حوامض الهيدروساميك لتكوين المعقد. ويستفاد من هذه الخاصية لتحضير مشتقات من حوامض الهيدروكساميك الذي يمكن استخدامها ليكاندات انتقائية لبعض الأيونات الفلزية (26).

الأستنتاجات :

1 – تمتاز مركبات حوامض الهيدروكساميك المحضرة كونها ليكاندات انتقائية ثنائية السن bidentate مع بعض أيونات العناصر الانتقالية مثل الحديديك حيث تكون حلقة خماسية مستقرة وهي التي يكون الأيون الفلزي فيها جزءاً من هذه الحلقة الخماسية

2 –اذا كانت المجاميع المعوضة على الكاربون (α,β) الفا وبيتا لمركب ثنائي ايثايل سكسنيت مجاميع ساحبة للالكترونات فإن المعقدات المتكونة مع الحديد الثلاثي اكثر استقراراً

3– تأثر مركبات حامض الهيدروكساميك بالاشعاع الضوئي لكونها تحتوي على مجموعة الكاربونيل التي تمتاز بقابليتها على امتصاص الاشعاع عند الطول الموجي(3320A°)أي (332)نانوميتر .الذي يؤدي الى تفككها لتعطي مركبات وسطية تسمى الاوكسارزيدين التي تتحول الى الأمينات.

4– اذا كانت المجاميع المعوضة على كاربون الفا مجاميع دافعة للالكترونات فإنها تقلل من سرعة تأين الحامض لانها تعمل على اضعاف الشحنة الموجبة لكاربون مجموعة الكاربونيل اما اذا كانت المجاميع المعوضة على كاربون الفا مجاميع ساحبة للالكترونات فإنها تزيد من سرعة تأين الحامض لانها تعمل على زيادة الشحنة الموجبة لكاربون مجموعة الكاربونيل

المصادر:

1-. Walling, C., Naglieri, A. N., J. Am. Chem. Soc. 82, 1820, (1960).
2. Gal, A. L., Ruff, M., Kaman, R.; Rio, M. C.; J. Mol. Biol. 307, 577, (2001).
3. Sakurai, T.; Takeda, Y.; Inoue, H., J. nippon. kagaka kaishi 1. 1. (1984).
4.Nastasi,M.;Streith,J."Inrearrangment Ground Excited States" , de Mayo,P., Ed.; Academic Press : London, P445, (1980).
5. Splitter, J. S., Calvin, M. J. Org. Chem. 30, 3427, (1965).
6. Lipczynska – Kochany, E.; Iwamura, H. Chem Lett. 1825,(1982)
7. Cadoga, J. I., Rowley, A. G.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1069, (1975).
8. Orkada, K.; Okamoto, K.; Oda, M.; J. Am. Chem. Soc. 110, 8736, (1988). Taylor, E. C.; Atland, H. W.; Kienzle, F.; Mekillop, A. J. Org. Chem. (1976), 41, 24
9. Taylor, E. C.; Atland, H. W.; Kienzle, F.; Mekillop, A. J. Org. Chem.2441(1976),
10. Barton, D.H.R.; Beaton, J.M.; Geller, L.E., J.Am. Chem. Soc. 82 , 2640,(1960).
11. Nakazaki, M.; Naemura, K., J. Ph. Ball. Chem. Soc3. 7, 532, (1964).
12. Yamada, K., Kishikawa, k.; Yamamoto, M., J. Org. Chem. 52, 2327,(1987).
13. Shriner, R.L., Morrill, T.C., "The Systematic Indentification of Organic Compounds", 6th. ed. John Wiley, NewYork.P.281.(1979).
14. Vogel, A. I.; "A Text book of Practical Organic Chemistry", 3th ed; 784,(1972).
15. Sonya, A.; Michael, N.; Brent, A. K.; J. Am. Chem. Soc. 1119 (33), (76547664),(1997).
16. James, A. M.; Drichard, F. E.; "Practical Physical Chemistry". P(89 – 117),(1986).
17.مسلم عبد محمد، "الكيمياء الفيزياوية" ، جامعة الموصل(320-333)،(1988).
18. Jalal, M, S., Bassl, H, A.; "The ChemicalDynami and photochemistry", 2nd. University of Baghdad – Iraq, (335 – 339), (1989).
19. Dong, W. J.; Naikyeong, K.; *Fibers and Polymers*. Vol. 2. No. 11, 13- 17, (2001)
20. Stjedon, P. J.; Branka, Z.; Ivan, B.; Acta Pharm. 55, 401 – 408, (2005)..
21.Haron, M. J., Mariati, T. Nor,A,I.; BioResources. 4 (4),1305-1318. (2009).
22. Haron, M. J., Yunus, W. M; J. Environ Sci Health. 36 (5) : 727 – 734), (2001).
23. Ruefli, A. A.; Bernhard, D.; Smyth, M. J.; Int J. Caneer. 99, 99 (2), 7136, (2002).
24. Diforia, F.; Modena, G.; Scrimin, P. Nouv. J. Chem. 8, 45, (1984).
25. Thanun, M. Pyriadi.; "Free International Volume,Article IDpages doic :10 ,406(2011).

جدول(1): الصفات الفيزياوية للمركبات المحضرة

Compound No.	Name	Mol Formula	M.W, gm/mol	m.p., C°

1	2	3	4	5	6	7
4-oxo-4- ethoxy butane hydroxamic acid	2-methyl-4-oxo-4-eoxy butane hydroxamic acid	2,3- di methyl-4-oxo-4- ehoxy butane droxamic acid	2,2,3- tri methyl-4-oxo-4- ethoxy butane hydro xamic acid	2- ethyl-4-oxo-4-ethoxy butane hydroxamic acid	2,3- di ethyl-4-oxo-4-ethoxy butane hydroxamic acid	2,2,3- tri ethyl-4-oxo-4- ethoxy butane hydroxamic acid
$C_6H_{11}O_4N$	$C_8H_{15}O_4N$	$C_9H_{17}O_4N$	$C_8H_{15}O_4N$	$C_8H_{15}O_4N$	$C_{10}H_{19}O_4N$	$C_{12}H_{15}O_4N$
161.15	189.12	105-108	203.12	189.12	217.02	245.28
161.15	105-108	116-120	122-125	133-138	140-148	146-149

8	9	10	11
2- phenyl-4-oxo-4-ethoxy butane hydroxamic acid	2,3- di phenyl -4-oxo-4- ethoxy butane hydroxamic acid	2,2,3- tri phenyl -4- oxo -4- ethoxy butane hydroxamic acid	Cinnamo hydroxamic acid
$C_{12}H_{23}O_4N$	$C_{18}H_{19}O_4N$	$C_{18}H_{19}O_4N$	$C_9H_9O_2N$
237.08	389.02	389.02	163.1
177-180	183-187	190-195	183-187

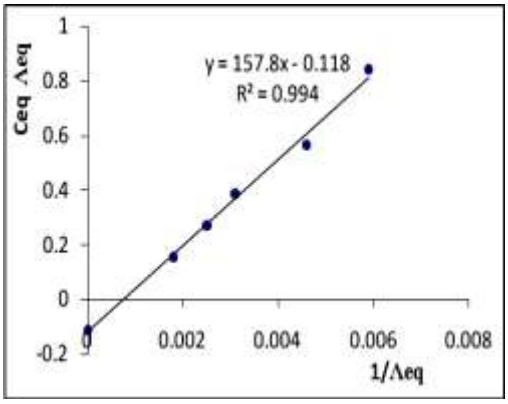
جدول (2) : بيانات طيف الاشعة فوق البنفسجية (U.V) لمشتقات حامض الهيدروكساميك في مذيب الايثانول المطلق

Comp No.	λmax (nm)		
1	207	261	366
2	210	244	330
3	205.	245.	324.
4	212	244	330
5	205	371	372
6	210.	245	373
7	212	269	373
8	207	261	367
9	206	269	371
10	205	270	375
11	216	260	363

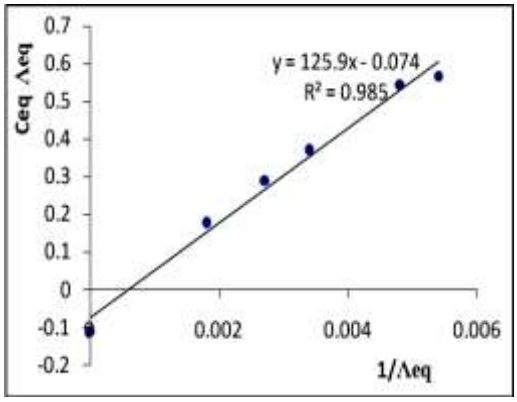
جدول (3): بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمشتقات حامض الهيدروكساميك المحضرة

Compound No.	$V(OH+NH)$ cm^{-1}	$V(C-H)$ cm^{-1}	Vester $(C-O)cm^{-1}$	acid $V(C=O)cm^{-1}$	$V(C-N)$ cm^{-1}
1	3370	2920	1750	1620	1250

	7	8	9	10	11	
0.0003	505	590	640	630	620	0.0003
0.0006	412	498	560	540	510	0.0006
0.00125	306	343	430	380	372	0.00125
0.0025	190	290	290	276	260	0.0025
0.005	105	150	185	132	145	0.005



شكل a المركب (1)



شكل b المركب (2)

1240	1650	1745	2930	3360		2
1240	1650	1745	2930	3360		3
1235	1640	1740	2940	3350		4
1275	1670	1760	2925	3775		5
1280	1665	1765	2930	3340		6
1285	1660	1770	2940	3290		7
1290	1340	1730	2980	3300		8
1295	1345	1730	2990	3310		9
1290	1350	1740	2995	3320		10
1285	1290	---	2920	3340		11

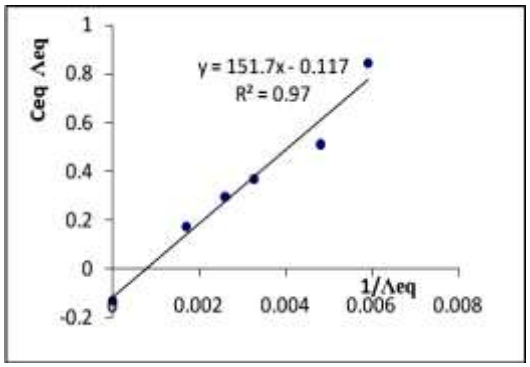
جدول (4) قيم التوصيليه المكافنه (Λ_{eq}) للمركبات (6 -1) عند (25°C

Conc gm eq/Lit	قيم التوصيلية المكافئة Λ_{eq} ($ms\ cm^2\ eq^{-1}$) للمركبات					
	1	2	3	4	5	6
0.0003	520	510	580	520	518	513
0.0006	460	451	495	455	445	420
0.00125	323	320	305	360	342	325
0.0025	220	225	285	276	260	245
0.005	169	155	136	132	125	112

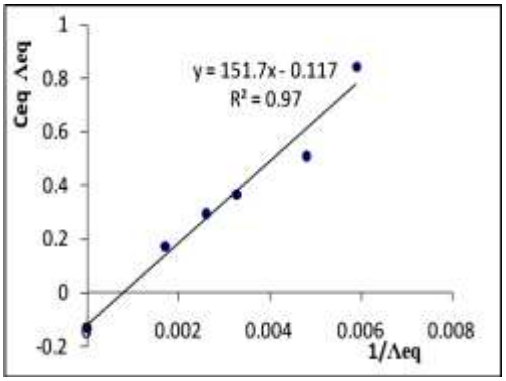
جدول (5) قيم التوصيليه المكافنه (Λ_{eq}) للمركبات (11 -7) عند (25°C

(

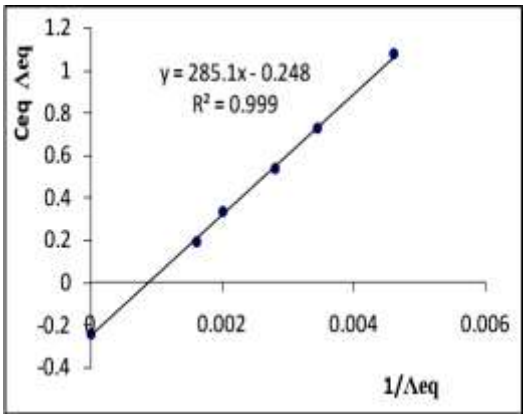
Conc gm eq/Lit	قيم التوصيلية المكافئة Λ_{eq} للمركبات ($ms\ cm^2\ eq^{-1}$)



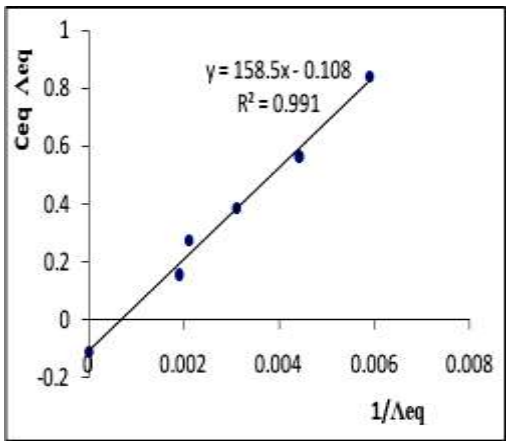
شكل cالمركب (3)



شكل d المركب (6)



شكل eالمركب (9)



شكل f المركب (11)

الأشكال (a,b,c,d,e,f) تمثل رسم قيم (C Λeq) مقابل قيم (1/Λeq) يعطي خط مستقيم ميلة يساوي (Ka.Λ◦2) ونقطة التقاطع مع المحور السيني تساوي (◦ Λ /1) ومع المحور الصادي تسوي (-Ka Λ◦).

جدول(6): قيم ثوابت التفكك لمشتقات حامض الهيدروكساميك بدرجات حرار مختلفه في المحاليل المائيه بطريقة قياس التوصيلية

قيم ثابت التفكك Ka		درجة الحرارة المطلقة T/K				
		308	318	328	338	348
المركب (1)		5.4×10^{-5}	4.4×10^{-4}	6.4×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.5×10^{-2}
المركب (2)		6.4×10^{-5}	3.4×10^{-4}	4.4×10^{-3}	2.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}
المركب (3)		7.4×10^{-5}	5.2×10^{-4}	6.3×10^{-3}	3.6×10^{-2}	2.2×10^{-2}
المركب (4)		7.5×10^{-5}	6.1×10^{-4}	4.6×10^{-3}	3.4×10^{-2}	2.01×10^{-2}
المركب (5)		8.2×10^{-5}	6.5×10^{-4}	5.5×10^{-3}	3.7×10^{-2}	2.54×10^{-2}
المركب (6)		8.4×10^{-5}	7.1×10^{-4}	6.2×10^{-3}	4.4×10^{-2}	3.6×10^{-2}
المركب (7)		8.6×10^{-5}	6.54×10^{-4}	5.3×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.8×10^{-2}
المركب (8)		3.2×10^{-3}	3.14×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.1×10^{-2}	1.04×10^{-2}
المركب (9)		2.18×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.2×10^{-2}	2.11×10^{-1}

جدول (7) :قيم ثابت التفكك لمشتقات حامض الهايدروكساميك في فترات زمنية مختلفة من التشعيع الضوئي

قيم ثابت التفكك Ka	Time(mint)								
	10	20	30	40	50	60	90	120	180
المركب (1)	4.4×10^{-5}	4.1×10^{-4}	3.4×10^{-3}	3.2×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.5×10^{-2}
المركب (2)	5.4×10^{-5}	4.4×10^{-4}	4.1×10^{-3}	3.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.01×10^{-2}
المركب (3)	6.3×10^{-5}	4.2×10^{-4}	3.3×10^{-3}	3.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.2×10^{-2}
المركب (4)	6.5×10^{-5}	6.1×10^{-4}	4.6×10^{-3}	3.4×10^{-3}	2.01×10^{-3}	1.8×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.01×10^{-2}
المركب (5)	7.2×10^{-5}	6.5×10^{-4}	5.5×10^{-3}	3.7×10^{-3}	2.5×10^{-3}	2.3×10^{-3}	5.5×10^{-2}	3.7×10^{-2}	2.5×10^{-2}
المركب (6)	7.4×10^{-5}	6.1×10^{-4}	5.2×10^{-3}	4.4×10^{-3}	3.6×10^{-3}	2.1×10^{-3}	2.2×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.2×10^{-2}
المركب (7)	7.6×10^{-5}	6.5×10^{-4}	5.3×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.8×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.3×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.8×10^{-2}

المركب (10)	المركب (11)
5.24×10^{-2}	1.75×10^{-2}
4.22×10^{-2}	1.4×10^{-2}
3.5×10^{-2}	1.02×10^{-2}
2.9×10^{-2}	1.01×10^{-2}
3.2×10^{-1}	8.4×10^{-1}

جدول (8) : قيم pK لمشتقات حامض الهيدروكساميك في فترات زمنية مختلفة من التشعيع الضوئي

No.		Time (min)	قيم pK				
			لمركب (1)	المركب (2)	المركب (5)	المركب (8)	المركب(11)
1	10		4.35	4.26	4.14	2.49	1.75
2	20		3.38	3.35	3.18	1.5	2.85
3	30		2.46	2.37	2.43	1.6	1.95
4	40		2.49	2.85	2.6	1.6	1.95
5	50		2.65	1.93	2.63	1.9	1.96
6	60		2.85	1.93	1.25	1.9	1.98
7	90		2.92	1.93	1.43	1.9	1.98
8	120		1.49	1.93	1.40	1.9	1.99
9	180		1.60	1.93	3.51	2.99	3.14

المركب (8)	المركب (9)	المركب (10)	المركب (11)
3.2×10^{-3}	$2.18\times10_{-2}$	5.24×10^{-2}	1.75×10^{-2}
3.1×10^{-2}	1.8×10^{-2}	4.22×10^{-2}	1.4×10^{-2}
2.5×10^{-2}	1.4×10^{-2}	3.5×10^{-2}	1.1×10^{-2}
2.1×10^{-2}	1.2×10^{-2}	2.9×10^{-2}	1.1×10^{-2}
1.04×10^{-2}	2.11×10^{-1}	2.2×10^{-1}	1.09×10^{-1}
1.01×10^{-2}	1.01×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.06×10^{-2}
1.01×10^{-2}	1.01×10^{-2}	1.5×10^{-2}	1.04×10^{-2}
1.1×10^{-2}	1.00×10^{-2}	10.9×10^{-2}	1.03×10^{-2}
1.04×10^{-2}	1.011×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.01×10^{-1}

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2014 ,(8), (2) :58-66

SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF SOME HYDROXAMIC DERIVATIVES AND STUDYING THEIR THERMO AND PHOTO DEGRADATION

ISMAIL.K.AL-KHATEEB SADDA ABED ABEDULLAH SLMAN.A.AHMED

ABSTRACT

The aim of this research is to prepare and study the kinetics effect of temperature and photochemical reactions of the hydroxamic acid derivatives of diethyl succinate through the interaction of alkyl halides and diethyl succinate in the presence of strong base. The transformation of ester to hydroxamic acid derivatives by the direct interaction between the ester hydroxyl amine hydrochloride in the presence of sodium hydroxide. Identification of the prepared compounds by determination of molecular weights and melting points. In addition to I.R and U.V spectroscopic absorption of the prepared compounds. Effect of temperature on the dissociation constant of hydroxamic acids derivatives in aqueous solutions. Ionic conductivity of these solutions were measured at different temperatures. It is found that the value of the dissociation constant of hydroxamic acid derivatives increase with temperature. The effect of radiation on the dissociation constant of hydroxamic acid derivatives through the preparation of series of solutions. Then these solutions were exposed to radiation at the wave length (λ=254nm), then the ionic conductivity was measured at different times and the dissociation constant (Ka, pK) was determined. It is found that dissociation constant increased with will time increment.