

## تعيين ثوابت التآين pKa لبعض الاوكزيمات المشتقة من مركبات بنزل والديهيدات اروماتية غير متجانسة وبطريقة التسحيح المجهادي

عادل سعيد عزوز محمود شاكر سعيد خليل ابراهيم النعيمي

قسم الكيمياء - كلية التربية

جامعة الموصل-العراق

تاريخ الاستلام تاريخ القبول

2005/5/22 2005/8/16

### ABSTRACT

This research is concerned with the preparation of four aliphatic or aromatic oximes, prepared from benzil and heterocyclic aldehydes and the determination of their pKa by potentiometric method. It is proved in this study that oximes under investigation have hydrogen bonds, as identified earlier by different physical method. A comparison of pKa between these oximes are performed at constant temperature and solvent composition. The potentiometric method was founded to be fast, simple and precise with accuracy in the rang  $\pm 0.001$  pKa unit.

The study comes to conclusion that the type of isomer (alpha or beta) in oximes, have a noticeable influence on pKa value of isomer.

### الخلاصة

يشتمل البحث على تحضير اربعة اوكزيمات اليفاتية واروماتية محضرة من مركب بنزل والديهيدات اروماتية غير متجانسة وايجاد قيم pKa لها بطريقة التسحيح المجهادي. ثبتت في الدراسة احتواء الاوكزيمات على اواصر هيدروجينية والتي تم تشخيصها بالطرائق الفيزيائية المختلفة. كما شملت الدراسة مقارنة pKa للاوكزيمات المختلفة بثبوت كل من درجة حرارة محلول الاوكزيم ونسب مكونات المذيب.

تميزت طريقة التسحيح المجهادي بسرعتها، بساطتها فضلا عن دقتها التي وصلت الى

$\pm 0.001$  وحدة pKa.

توصلت الدراسة الى استنتاج ان للايزومرية الاوكزيمات الفا وبيتا في المركبات تحت

الدراسة، تأثير واضح على قيمة pKa للاوكزيم.

## المقدمة

منذ فترة زمنية طويلة اجرى الباحثون (1-3) دراسات متعددة تضمنت تعيين pKa للعديد من الاحماض والقواعد العضوية الضعيفة وبطرائق مختلفة. وبالنظر للاهمية الكبيرة للاوكزيمات في مجالات متعددة وهذا دفع العديد من الباحثين على القيام بدراسات طيفية على مركبات الايمينات باطياف (4,5) UV و (6,7) IR و (7) NMR و (5,8) Mass. في عام 1994 قام R. Jameel (9) بتعيين pKa والمتغيرات الترموديناميكية لتفاعل تأين عدد من مركبات 2-مثيل-ن (معوذات فنيل) -4,5-ثنائي هيدروفيوران-3-كاربوكسي اميد بطريقة التسحيح المجهادي في مذيبي داوكسان بنسبة 1:1، توصلت الدراسة الى علاقة خطية تربط معادلة هامت مع ثابت المعوض سكما. كما قامت دراسة اخرى (10) بتعيين pKa لبعض الايمينات الجديدة ومشتقات الداي بنزاميدات بطريقة التسحيح المجهادي. اكدت الدراسة ان للمعوض مثل النايتر، المثل والميثوكسي تأثير على حامضية الداي بنزاميدات، فضلا عن ان الدراسة شملت تعيين الترموديناميكية للتآين. تتضمن الدراسة الحالية الى تحضير اربعة اوكزيمات مختلفة مشتقة من مركبات بنزل والدهايدات اروماتية غير متجانسة بطريقة قياسية، وتعيين pKa للمركبات المحضرة وبطريقة التسحيح المجهادي.

## الجزء العملي

### 1. المواد الكيماوية:

استخدمت المواد الكيماوية والمذيبات المجهزة من شركة (Fluka) و (BDH) وتم تنقيتها بطرائق التنقية المعروفة في الادبيات وتم معايرة هيدروكسيد الصوديوم المحضر في وسط مائي والمستخدم في التسحيح عن طريق تسحيحه مع (0.1M) من (بوتاسيوم هيدروجين ثالثيت) واستخدام الفينول فتالين كدليل.

### 2. طريقة تحضير المركبات:

حضرت المركبات حسب طريقة معروفة في الادبيات (11)، وتم التأكد من تركيبها الكيماوي من معرفة درجات انصهارها واطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والرنين النووي المغناطيسي للبروتون والجدول (1) يوضح اسم المركب ورمزه والقياسات الفيزيائية والطيفية.

3. القياسات الفيزيائية والطيفية:

أ- قياس درجة انصهار المركبات اجريت باستخدام جهاز:

Electrothermal m.p Apparatus

ب- قياس الدالة الحامضية pH بجهاز الكتروني من نوع:

Digital Philip-pH-Model (PW-9421)

مع قطب حاوٍ على اقطاب مزدوجة.

ج- استخدام منظم حراري من نوع:

Julabo Paratherm PT 40 PS

لغرض السيطرة على درجة الحرارة خلال عملية القياس واجريت القياسات بين درجة

حرارة 20-40°م.

د- جهاز قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء من نوع:

Pye-Unicam 1100 Infrared Spectrophotometer

بشكل اقراص بروميد البوتاسيوم.

هـ- جهاز قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون من نوع:

Hitachi Perkin-Elmer-NMR R-24B High Resolution, 60 MHz.

باستخدام مذيب CDCl<sub>3</sub>.

و- جهاز قياس الاطياف الالكترونية من نوع:

Pye-Unicam Sp 8000 Spectrophotometer

الجدول (1): بعض القياسات الفيزيائية والطيفية للمركبات المحضرة

ت	اسم المركب	درجة الانصهار °C	بعض الذروات المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء $\nu_{cm^{-1}}$					طيف الرنين النووي المغناطيسي مذبذب $\delta_{ppm}$ $CDCl_3$	ذروات طيف الاشعة فوق البنفسجية (مذبذب الايثانول)	
			$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{OH}$	الاصرة الهيدروجينية			$\lambda_{max}(nm)$
1-	$\alpha$ -Benzil monoxime	145-146	1660s	1613m	1600w	3400m	3080w	Ar-H multiple 7.10-8.00	254	13600
2-	$\beta$ -Benzil monxime	110-112	1670m	1640s	1600m	3200-3500b	3060w	7.15-8.1	258	22800
3-	$\alpha$ -Furfuryl aldoxime	77-78	-	1635m	1620s	3100-3250b 3510vw	3020-3180w	6.20-7.70	264 279	11400 10000
4-	$\beta$ -Furfuryl aldoxime	87-91	-	1665s	1600m	3200w	3200-3500b	6.20-7.70	264 279	14200 11800

s = sharp, m = medium, w = weak, b = broad

4. تعيين قيم pKa:

لأجل حساب قيم pKa للمركبات تم الرجوع الى منحنيات التسحيح المجهادي لكل من المحلول الصوري ومحلول النموذج عن طريق رسم الدالة الحامضية مقابل حجم هيدروكسيد الصوديوم واستخدام برنامج (Cubic Splin) للحصول على افضل منحنى تسحيح، تم حساب معدل عدد البروتونات المرتبطة بالمركب والتي يرمز لها بـ (n'A) باستعمال معادلة تسمى (13، 14) (Irving-Rossoti) والتي يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$n'_A = Y - \frac{(v'' - v')(N^0 + E^0)}{(v^0 + \bar{v})TCL^0} \dots\dots(1)$$

حيث:

- Y = عدد البروتونات المتفككة في جزيئة الاوكزيم.
- v' = مل حجم القاعدة المكافئة لمعايرة المحلول الصوري.
- v'' = مل حجم القاعدة المكافئة لمعايرة المحلول الصوري + الحامض المجهول.
- v<sup>0</sup> = مل حجم المحلول الصوري.
- N<sup>0</sup> = مولاري تركيز القاعدة المستعملة في التسحيح المجهادي.
- E<sup>0</sup> = مولاري تركيز الحامض الصوري المستعمل.
- TCL<sup>0</sup> = مولاري تركيز الاوكزيم المستعمل في الدراسة.

وبعد حساب قيم (n'A) عند دالات حامضية مختلفة ترسم العلاقة البيانية بين (n'A) مقابل قيم الدالات الحامضية حيث يتم الحصول من خلاله على منحنى تحسب منه قيم pKa وبالطريقة النصف تكاملية (Half Integral Method) (15) ودرس تأثير الحرارة على قيم pKa من خلال رسم العلاقة بين pKa و T/1 وانجزت هذه الرسوم باستخدام برنامج (Statgraph). وقد تم معايرة جهاز قياس الدالة الحامضية باستعمال محلولين ذو دوال حامضية (pH<sub>0</sub>) و (pH<sub>4</sub>).

## النتائج والمناقشة

اجريت عملية التسحيح المجهادي بوجود حامض البيروكلوريك وللأخير تأثير على تحول الاوكزيمات الى اميدات بفعل تفاعل اعادة ترتيب بكمان وتحولها بعد ذلك الى حامض عضوي وامونيا<sup>(12)</sup>. لذلك تم منع حدوث مثل هذا التفاعل وذلك بأخذ نسبة التركيز ( $HClO_4$ /او كزيم) كنسبة (1/16) او اقل وهذا مثبت عمليا (16). ان الاوكزيمات قيد الدراسة تحوي على هيدروجين حامضية او كزيمية واحدة لذلك نتوقع الحصول على قيمة لـ (Y) مقدارها واحد في المعادلة (1).

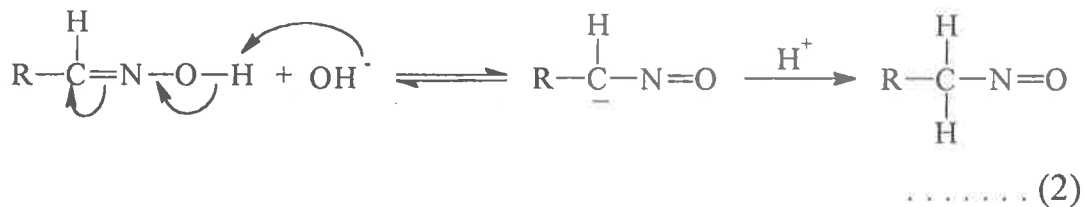
تعيين ثوابت تأين الاوكزيمات:

### 1. مركب (الفا-بنزل مونوكزيم) $\alpha$ -BMO:

يحتوي هذا المركب على هيدروجين حامضية او كزيمية واحدة لذلك تكون عدد ذرات (H) الموجودة في المركب واحدة أي ان قيمة (Y) المذكورة في المعادلة (1) تساوي الى واحد. وعند ايجاد قيم  $\log K_a$  ولمختلف الدرجات الحرارية والتي تقرب من (20م) الى (40م)، لوحظ ان القيم كانت سالبة وان هذه الحالة غير واردة لان قيمة  $\log K_a$  وكما هو معروف ومتفق عليه في الادبيات (15، 2) بانها دائما موجبة وهذا المشكلة تقودنا الى الاحتمالات الآتية:

1- حصول تفاعل اعادة ترتيب بكمان على الاوكزيم بفعل حامض البيروكلوريك الموجود في المحلول وقد بينا فيما سبق ان تركيز الحامض قد خفض الى الحد الأدنى أي (حامض/او كزيم) بنسبة (1/16) الذي يمنع فيه تفاعل اعادة ترتيب بكمان والذي اذا حصل فانه سوف يعطي مركب (Dibenzamide) الحاوي على مجموعة (NH) الحامضية ومما يؤدي عدم حصول هذا التفاعل هي قيم  $pK_a$  المستحصلة في درجات الحرارة كافة جدول (2) اذ كانت محصورة بين (10.705) و (10.990) وان هذا المدى مطابق لادبيات (17) الاوكزيمات مما يؤكد ان تفاعل اعادة ترتيب بكمان لم يحصل في هذه الدراسة وللأسباب الواردة في اعلاه.

2- للاوكزيمات خاصية التوتامريزم (18) وبخاصة في المحاليل القاعدية اذ يتحول الاوكزيم الى ايزومر النايتروز وهذه الحالة ممكنة الحدوث بعد تعادل حامض البيروكلوريك بكامله مع القاعدة وكما في المعادلة الآتية:



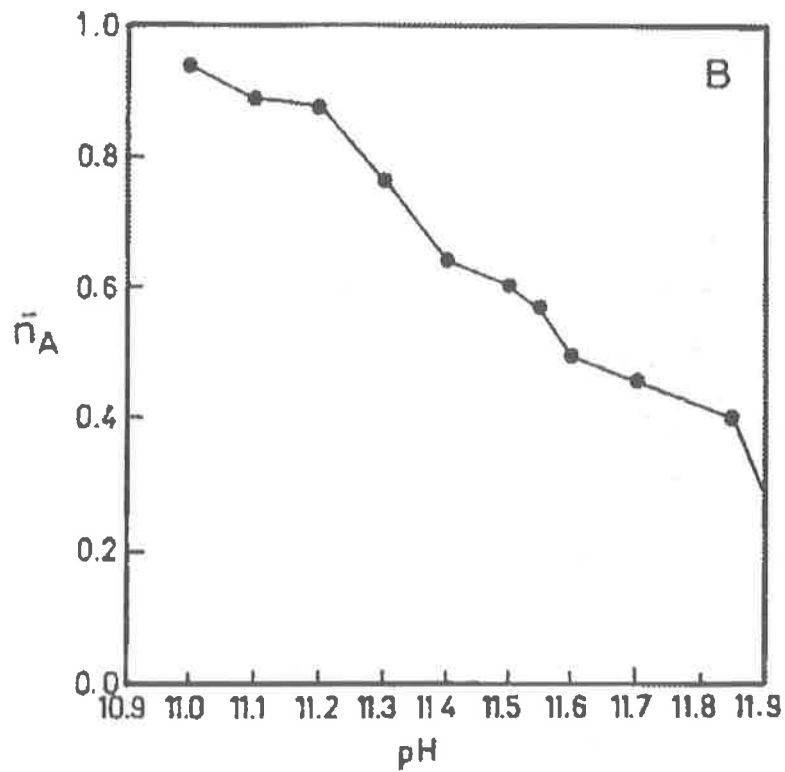
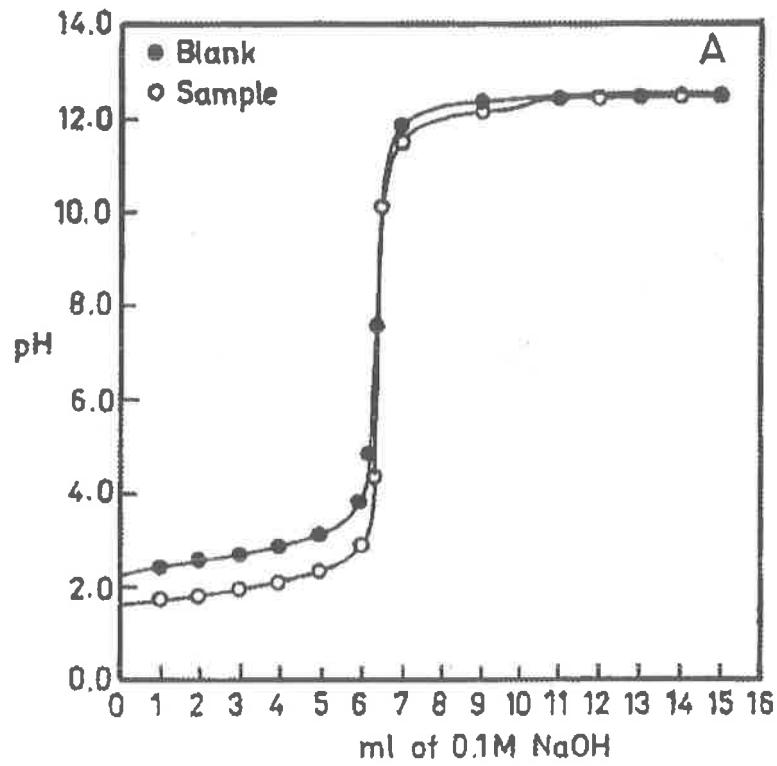
وبذلك تظهر هيدروجين حامضية اخرى في المركب الاخير فضلا عن الهيدروجين الاوكزيمية في المركب الاصلي، ونعتقد ان تفاعل التوتومرية ولو انه يحصل بشكل جزئي وهذا يؤدي بطبيعة الحال الى وجود ذرتي هيدروجين حامضية في خليط التسحيح لذلك وعند جعل قيمة  $(\gamma=2)$  في المعادلة التي تستخرج منها قيمة  $n_A$  فان هذه الاخيرة تظهر نتائجها موجبة ومعقولة أي تتحول قيم  $(n_A)$  السالبة الى القيم الموجبة، فاذا كان هذا الكلام صحيحا فانه من المتوقع ظهور قيمتين لـ pKa احدهما تعود لتآين الهيدروجين الاوكزيمية في  $(\alpha\text{-BMO})$  والاخرى لمركب النيتروزو المشتق من الاخير، وعمليا ظهرت قيمة واحدة لـ pKa هذا يعني ان القيمة الثانية ربما تظهر في قيم واطنة من قيم pKa بفعل حامض البيركلوريك وبذلك يتم تسحيحها اولا مع القاعدة ، الجدول (2) يوضح العلاقة الرابطة بين pKa ودرجة الحرارة وان كافة قيم pKa الاوكزيمية الموضحة في الجدول تتفق مع الاديبيات (16،17). وان قيمة pKa لهذا المركب وبدرجة حرارة (313) مطلقة بلغت (10.990) وان هذه القيمة تمثل القيمة القصوى لـ pKa والتي يصاحبها نقصان في الحامضية وتزداد الحامضية بانخفاض درجة الحرارة.

جدول (2): قيم  $pK_i$  لمركب  $(\alpha\text{-BMO})$  بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	$pK_i$	درجة الحرارة (مطلقة)
لا يوجد برتنة	10.7053	293
لا يوجد برتنة	10.8100	298
لا يوجد برتنة	10.8700	303
لا يوجد برتنة	10.9300	308
لا يوجد برتنة	10.9900	313

2. مركب (بيتا-بنزل مونوكزيم)  $(\beta\text{-BMO})$ :

يعد هذا المركب من الايزومرات الهندسية للايزومر  $(\alpha)$  وكانت قيم  $(n_A)$  مع التغيير بالدالة الحامضية معقولة وبقيم اقل من الواحد هذا يعني عدم حصول برتنة لهذا المركب أي اتحاد  $(H^+)$  الناتج من وجود  $(HClO_4)$  مع جزيئة من المركب فضلا عن ذلك لم نحصل على قيم سالبة لـ  $(n_A)$  وبذلك تكون الاحتمالات الواردة في الايزومر  $(\alpha)$  غير محتملة الحدوث في هذا المركب وتم الحصول على قيمة  $pK_i$  عند درجة حرارة (298) مطلقة فقط مع تثبيت كافة الظروف لاغراض المقارنة وكانت (11.600) أي ان ايزومر  $(\beta)$  اقل حامضية من ايزومر  $(\alpha)$  عند الدرجة الحرارية نفسها، والشكل (1) A- يوضح منحنى التسحيح لمطول النموذج والمحلول الصوري وB-العلاقة بين  $(n_A)$  و pH لايجاد  $pK_i$  عند 298 مطلقة.



الشكل (1): A- منحنى التسحيح المجهادي لمركب (BBMO) والمحلل الصوري  
 B- رسم قيم  $\bar{n}_A$  ضد الدالات الحامضية العائدة لها لمركب (BBMO) عند 298 مطلقة



### 3. مركب (الفا-فيرفرال اوكزيم) ( $\alpha$ -FAO):

المركب يحتوي على ذرة هيدروجين حامضية واحدة وعلى هيئة اوكزيم ويحوي على حلقة اروماتية غير متجانسة لذلك فان قيمة ( $Y=1$ ) والجدول (3) يوضح تغير قيم  $pK_1$  مع درجة الحرارة حيث تقل هذه القيم مع زيادة درجة الحرارة والتي تقرب من (293-308) مطلقة لكنها تزداد عند (313) مطلقة وهذا الحالة منسجمة مع دراسات سابقة (16،17). كذلك نلاحظ عدم حصول برتنة كلية او جزئية للمركب. الشكل (2) يمثل منحنى التسحيح لمحلول النموذج والمحلول الصوري و B-العلاقة بين  $\log K_1$  مع pH لايجاد  $pK_1$  عند 298 مطلقة. ومن اجل دعم نتائج قيم  $pK_1$  لهذا المركب سوف تتم مقارنته مع مركب اوكزيمي اخر غير متجانس الحلقة مثل (2-بيريدين الدوكزيم) (2-Pyridine Aldoxime) وعند درجة حرارة 298 مطلقة وقد كانت نتائج قيم  $pK_a$  لمركبي ( $\alpha$ -FAO) و(2-بيريدين الدوكزيم) (16) هي على الترتيب (11.770) و(10.392، 3.340) وتبين هذه النتائج حصول برتنة كاملة لمركب (2-بيريدين الدوكزيم) وعدم حصول ذلك في مركب ( $\alpha$ -FAO) ويعزى السبب الى ان قاعدية حلقة البيريدين (19) اكثر من قاعدية حلقة الفيرفرال ومما يؤكد ذلك امكانية تكوين املاح من مشتقات البيريدين مع الحوامض المعدنية وعدم حصول ذلك مع مركب فيرفرال بعبارة اخرى ان  $pK_3$  بقيمة (3.34) تعود الى تكوين ايون النتريليوم في مركب (2-بيريدين الدوكزيم) وهذه القيمة متفقة ايضا مع نتائج الادبيات (16،20).

وعند مقارنة  $pK_1$  للمجاميع الاوكزيمية في اوكزيمات ( $\alpha$ -FAO) و(2-بيريدين الدوكزيم) نلاحظ زيادة حامضية الاخير. هذا على الرغم من ان  $pK_1$  لمركب (2-بيريدين الدوكزيم) مقاسة بنسبة مئوية (10%) من الكحول تختلف عن نسبة (8%) من الكحول في مركب فيرفرال ، وعلى الرغم من هذا التباين في نسبة المذيب وبالاستناد الى دراسة حديثة (21) اذ لوحظ فيها ان زيادة النسبة المئوية للكحول تعمل زيادة بسيطة في قيم  $pK_a$  ، وعليه فمهما تكون الاختلافات في النسبة المئوية للكحول في المركبين كليهما فان قيم  $pK_1$  لاوكزيمي الفيرفرال والبيريدين تؤكد زيادة حامضية البيريدين وبذلك نعتقد ان الزيادة في الحامضية في اوكزيم البيريدين عن ( $\alpha$ -FAO) تعزى الى الاحتمالات الاتية:

1. السالبة الكهربائية لذرتي النيتروجين والاكسجين في الحلقة الاروماتية غير المتجانسة والتي قيمها على الترتيب بوحدة كيلو سعرة/مول (3.04 و 3.44) وكما متوقع ان زيادة السالبة في احدى هذا الذرات يصاحبه زيادة في حامضية المجموعة الاوكزيمية. ان زيادة السالبة الكهربائية لذرة الاوكسجين بالمقارنة مع ذرة النيتروجين يعني توجب زيادة حامضية الاوكزيم فيرفرال على اوكزيم البيريدين. عمليا ان قيم  $pK_a$  المستحصلة تعارض مع

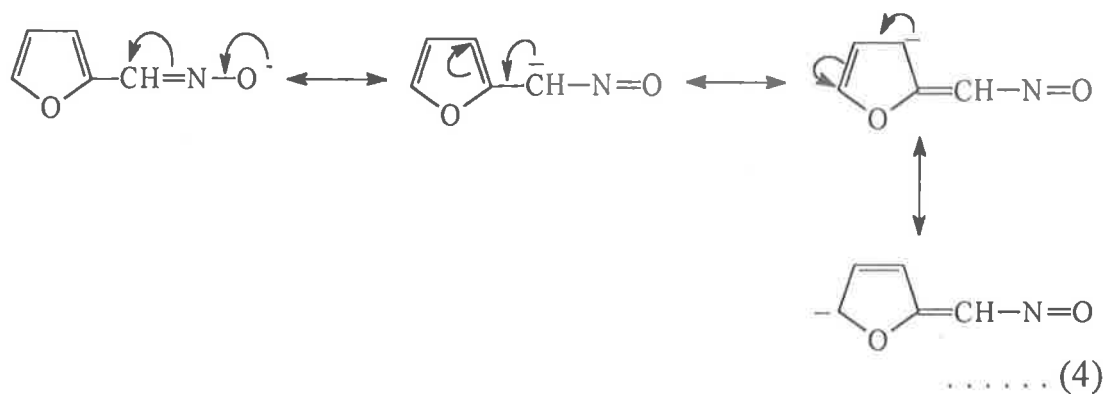
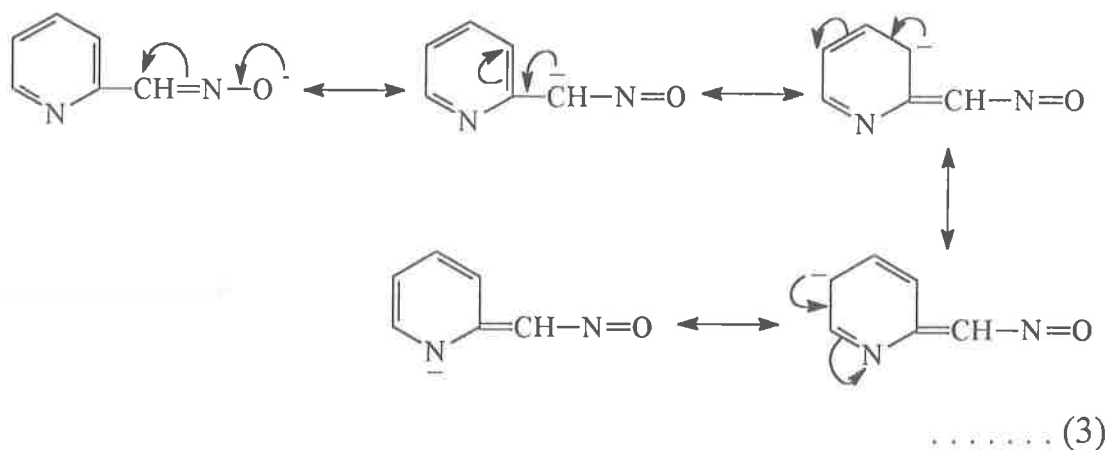
الاحتمال المذكور سابقا وبذلك نعتقد ان السالبة الكهربائية ليست العامل المحدد لحمضية الاوكزيمات الاروماتية غير المتجانسة.

2. الاصرة الهيدروجينية الضمنية<sup>(12)</sup> المثبتة في الاوكزيمات الاروماتية غير المتجانسة المشتقة من الديهايد (بايرول (Pyrrol)، بيريدين (Pyridine)، فيرفرال (Furfural) وثايوفين (Thiophene)) حيث اكدت هذه الدراسة ان قوة الاصرة الهيدروجينية الضمنية فيها تكون بالتسلسل الاتي:



هذا الكلام ينسجم مع زيادة حامضية اوكزيم (2-بيريدين) على اوكزيم (الفيرفرال) وبذلك نعتقد انه يمثل العامل الرئيسي في تحديد حامضية مثل هذه المركبات.

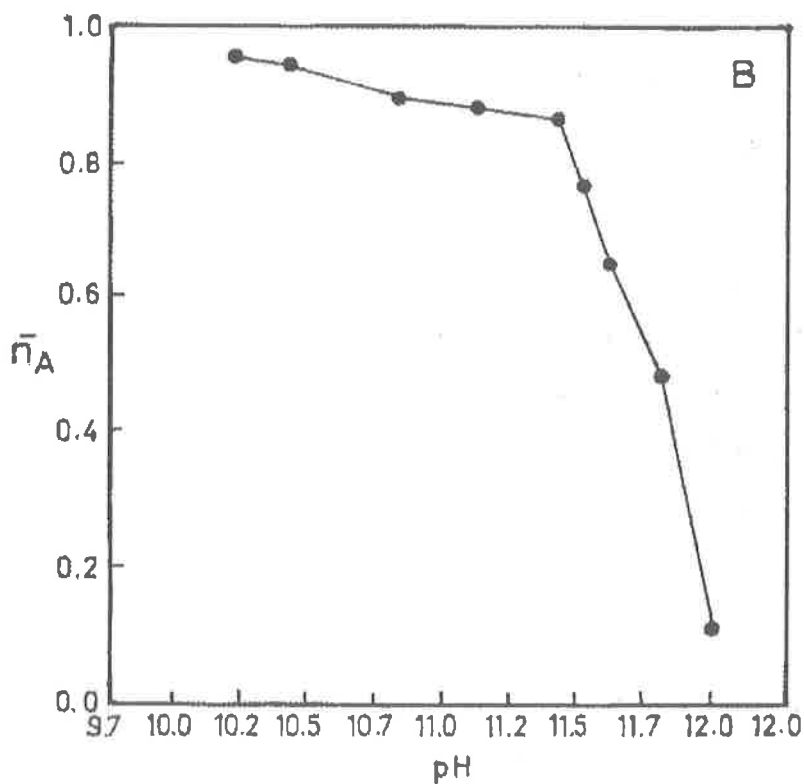
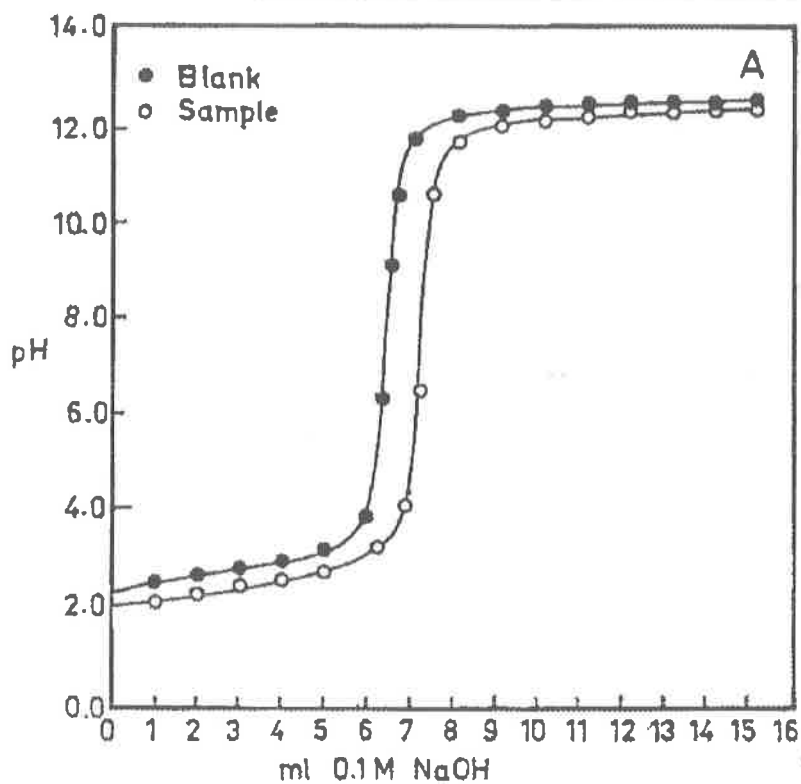
ان الاصرة الهيدروجينية الضمنية في مثل هذه المركبات تعمل على ازالة تفاعل التفكك لمثل هذه الاوكزيمات في الاتجاه الطردي بسبب استقرارية الايون السالب بفعل الاصرة الهيدروجينية الضمنية وهذا الكلام ينسجم مع سبب زيادة حامضية حامض السالسليك<sup>(23)</sup> بالمقارنة مع حامض البنزويك وذلك بفعل الاصرة الهيدروجينية الضمنية الموجودة في حامض السالسليك وعدم وجودها في حامض البنزويك. اذا اخذنا فكرة استقرارية الايون السالب بفعل الاصرة الهيدروجينية الضمنية بعين الاعتبار فان ذلك يقودنا الى كتابة عدد الريزونانس للايونات السالبة المستقة من (2-بيريدين) و(اوكزيم فيرفرال) وكما يأتي:



يتضح مما ورد في اعلاه بان عدد اليزونانس للايون السالب المشتق من اوكزيم البيريدين هي اكثر من عدد اليزونانس للايون السالب من اوكزيم فيرفرال أي (5) و(4) على الترتيب وتعد هذه النقطة ذات اهمية في تحديد زيادة حامضية اوكزيم 2-بيريدين على اوكزيم الفيرفرال. خلاصة القول ان حامضية الاوكزيمات المذكورة في اعلاه تعتمد بالدرجة الاساس على الاصرة الهيدروجينية الضمنية وعلى اعداد اليزونانس للايون السالب للمادة وجزئيا على السالبة الكهربائية لكل من ذرتي النيتروجين والاكسجين.

جدول (3): قيم  $pK_i$  لمركب ( $\alpha$ -FAO) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	$pK_i$	درجة الحرارة (مطلقة)
لا يوجد برتنة	11.833	293
لا يوجد برتنة	11.770	298
لا يوجد برتنة	11.596	303
لا يوجد برتنة	11.253	308
لا يوجد برتنة	11.700	313



الشكل (2): A- منحنى التسحيح المجهادي لمركب ( $\alpha$ FAO) والمحلول الصوري  
 B- رسم قيم  $\bar{n}_A$  ضد الدالات الحامضية العادة لها لمركب ( $\alpha$ FAO) عند 298 مطلقة

#### 4- مركب (بيتا-فيرفرال اوكزيم) ( $\beta$ -FAO):

ان هذا المركب هو ايزومر هندسي للايزومر الفا وعند ايجاد pKa عند درجة حرارة 298 مطلقة وتحت الظروف نفسها تبين ان قيمة  $pK_i$  كانت (10.625) وهي مقارنة للايزومر الفا وبالغة (11.770) أي ان ايزومر (بيتا) اكثر حامضية من المركب (الفا) وهذا يعطي قيمة  $\Delta pKa$  للايزومرين مقدارها (1.1450) وحدة pKa وكما بينا فيما سبق ان وجود الاصرة الهيدروجينية يؤثر على حامضية مثل هذه الايزومرات ونعتقد ان الاصرة الهيدروجينية في مركب (الفا) هي اضعف بكثير من الاصرة الهيدروجينية في مركب (بيتا) وهذا واضح من اطياف الاشعة تحت الحمراء لكلا الايزومرين حيث اعطيتا ذروات امتصاص في مديات w (3020-3180) و b (3200-3500) لكل من الفا وبيتا على الترتيب وكما في جدول (1). وان تأثير الاصرة الهيدروجينية يعمل على زيادة او قلة الحامضية وهذا معروف في دراسات (16) سابقة.

#### دراسة تأثير الايزومرات الهندسية على حامضية الاوكزيمات:

اعتمدنا في هذه الدراسة على:

أ- ايزومرات (الفا) و(بيتا) المشتقة من مركبي بنزل وهما ( $\alpha$ -BMO) و( $\beta$ -BMO).

ب- ايزومرات (الفا) و(بيتا) المشتقة من مركب فيرفرال وهما ( $\alpha$ -FAO) و( $\beta$ -FAO).

فيما يخص الايزومرات في (أ) اعتمدت الدراسة على مقارنة قيم  $pK_i$  لهذين الايزومرين وعند درجة حرارة (298) مطلقة وان قيمة  $pK_i$  لكل من الايزومرات (الفا) و(بيتا) هي (10.810) و(11.600) على التوالي وهاتين القيمتين متقاربتين الا ان حامضية الايزومر (الفا) اكبر من حامضية الايزومر (بيتا) ويمكن تفسير هذا الحالة بالرجوع الى دراسة<sup>(24)</sup> حركية جديدة على هذه الايزومرات تبين من خلالها ان الايزومر (الفا) يحتوي على اصرة هيدروجينية بينية بينما الايزومر (بيتا) يحوي على اصرة هيدروجينية ضمنية اذ ان هذه الدراسة كانت مطابقة لدراسات سابقة (25).

ان قيمة  $\Delta pKa$  بين هذه الايزومرات بلغت (0.79) وحدة pKa وهذا الفرق يمكن ان يتماشى مع نوع الاصرة الهيدروجينية في كل ايزومر ونعتقد انه السبب في وجود هذا الفرق في حامضية الايزومرات. اما الايزومرات في (ب) فقد درست هذه الايزومرات من الناحية الحركية في دراسة سابقة (26). وقد تبين من خلال هذه الدراسة ان نوعية الايزومر تؤثر على ثابت سرعة تفاعل اعادة ترتيب بكمان بوجود حامض بيركلوريك، ومن اجل ايضاح تأثير الايزومرية على قيم pKa فقد تم ايجاد قيم  $pK_i$  للايزومرين (الفا وبيتا) بعد تثبيت كافة

الظروف الخاصة بالقياس وعند درجة حرارة (298) مطلقة وكما بينا سابقا فان حامضية الايزومر (بيتا) اكثر من حامضية الايزومر (الفا) مما يشير الى ان قوة الاصرة الهيدروجينية تأثير على حامضية هذه الايزومرات اذ اظهر الايزومر (بيتا) في طيف (IR) ذروة عريضة في المدى  $b$  (3200-3500)  $\text{cm}^{-1}$  تعود لمجموعة الـ(OH) ولم يظهر للايزومر (الفا) مثل هذه الحزمة العريضة، ان وجود الحزمة العريضة في الايزومر (بيتا) تعني ان جزيئات هذا المركب تتكثف مع بعضها البعض بفعل الاصرة الهيدروجينية التي تعمل على زيادة الحامضية.

### الاستنتاجات

1. استخدمت الطريقة المجهادية وطريقة التكامل النصفى في تعيين (16,21) pKa لعدد من الاوكزيمات. لقد تبين ان الطريقة المجهادية بسيطة، سريعة وبدقة  $\pm 0.001$  pKa وذلك بعد التحليل الدقيق للنتائج المستحصلة باستعمال الحاسوب.
2. اعتماد حامضية  $\alpha$ -BMO على ظاهرة التوتومارزم ويكون اكثر حامضية من نظيره الايزومر  $\beta$ -BMO.
3. حامضية البيريدين اكثر من  $\alpha$ -FAO لاسباب تعتمد اساسا على الاصرة الهيدروجينية الضمنية واعداد الريزونانس للايون السالب.
4. اظهرت دراسة (23) الايزومرات الهندسية في الاوكزيمات نتائج متباينة، مثلا الايزومر  $\alpha$ -FAO اقل حامضية من الايزومر  $\beta$ -FAO بسبب ضعف الاصرة الهيدروجينية للاول، خلاف ذلك فان حامضية الايزومر  $\alpha$ -BMO اكثر من  $\beta$ -BMO بسبب احتواء الايزومرين الفا وبيتا على اواصر هيدروجينية بينية وضمنية على الترتيب.

### المصادر

- 1.Othman S.S., M.Sc, Thesis, Mosul university (1994).
- 2.Cookson R.F., Chem. Rev., 74, 5 (1974).
- 3.Al-Tai F.H.M., M.Sc, Thesis, Mosul University (2004).
- 4.Azzouz A.S.P., Z. Phys. Chem., 216, 1(2002).
- 5.Saeed A.A., Sultan A.W.A., Selman S.A. and Abood N.A., Can. J. Spectrosc., 28, 104(1983).
- 6.Saeed A.A., Abood N.A., Al-Mosoudi N.A. and Matti G.T., Can. J. Spectrosc., 30, 142(1985).
- 7.Patai Ed.S., The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond, John Wiley and Sons, New York, 149-180(1970).
- 8.Saeed A.A., J. Chem. Eng. Data, 29, 358(1984).

9. Jameel R.K., Mutah J. Res. and Stud., 9, 105(1994).
10. Azzouz A.S.P., Al-Niemi Kh.I., J. Edu. Sci., 14, 90(2004).
11. Vogel A.F., Text Book of Practical Organic Chemistry, 4th, ed., Longman, p.847(1978).
12. Azzouz A.S.P., Abdalla K.A. and Al-Niemi Kh.I., Mutah J. Res and Stud., 10, 77(1995).
13. Irving H.M. and Rossoti H.S., J. Chem. Soc., 3397(1953).
14. Irving H.M. and Rossoti H.S., J. Chem. Soc., 2904(1954).
15. Nath B.B. and Chattopadhyay S., J. Indian Chem. Soc., LIV, 122(1978).
16. Azzouz A.S.P. and Al-Azzawi N.A., J. Edu. Sci., 1, 20(2002).
17. Willard H.H., Merritt L.L. and Dean J.A., Instrumental Methods of Analysis, Litton Educational Publishing, Inc., London, p.620(1974).
18. March J., Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, London, pp. 76-77(1973).
19. Morrison R.T. and Boyd R.N., Organic Chemistry, 3rd ed., Allyn and Bacon, Inc. U.S.A. (1973).
20. Albert A. and Serjeant E.P., The Determination of Ionization Constant, 3<sup>rd</sup> ed., Chapman and Hall, London (1984).
21. Azzouz A.S.P. and Al-Azzawi N.A., J. Edu. Sci., 14, 20(2002).
22. Arnold R.T. and Spring J., J. Am. Chem. Soc., 61, 2475 (1939).
23. Azzouz A.S.P. and Al-Azzawi N.A., J. Edu. Sci., 14, (2002), 90.
24. Azzouz A.S.P., Spectroscopy Letters, 28, 1 (1995).
25. Palm A. and Werbin, H., Can. J. Chem., 32, 858 (1954).
26. Azzouz A.S.P., Abdalla K.A. and Al-Niemi Kh.I., Mu'ta Journal For Research and Studies, Vol.10, No.1, 77-91(1995).