*College of Basic Education Researchers Journal.* ISSN: 7452-1992 *Vol. (19), No.(1), (2023)*

CC BY

# تعيين ثوابت تأين بعض قواعد شف المشتقة من الفانلين والأنلين ومعوضاته بالطريقة التسحيحية الطيفية (تطبيق علاقة هامت)

**رواء داؤد سليمان زاهدة احمد نجم**
**جامعة الموصل كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الكيمياء**
**(قدم للنشر في ٢٠٢٢/٦/٢١، قبل للنشر ٢٠٢٢/٨/٢)**

**ملخص:**
تم تحضير سلسلة من تسع قواعد شف عن طريق تكثيف الديهايد الفانلين مع معوضات الأنلين، إن ثوابت التأين لـ ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزالدينيلين ومعوضاته بمجموعة النايترو والمثيل والكلور تم تعينها في وسط المحلول المنظم باستعمال الطريقة التسحيحية الطيفية عند درجة حرارة ٢٠°م ،إن قيم ثوابت التأين $pKa_1$ و$pKa_2$ حُسبت لبرتنة وازالة بروتون قواعد شف المحضرة على التوالي ،كما طُبقت علاقة هامت لبيان تأثير المجاميع المعوضة على قيم ثوابت التأين المستخرجة .

**الكلمات المفتاحية:** قواعد شف، ثابت التأين، علاقة هامت

# Determining the Ionization Constants of Some Schiff Bases Derived from Vanillin and Aniline and Its Substitutes by Spectrometric Titration Method. (Hammett Relation Application)

**Rawaa Daoud Sulaiman Zaheda Ahmed Najim**
**University of Mosul \ College of Education for pure Sciences \ Chemistry Department**

## Abstract
A series of nine Schiff bases were prepared by condensation of vanillin aldehyde and substituted anilines. The ionization constants of 3-methoxy-4-hydroxybenzaldeneaniline and its nitro, methyl and chlorine substitutions have been determined in a buffer solution medium by spectrometric titration method at 20℃. The values of the ionization constants pKa1 and pKa2 were calculated for the protonation and deprotonation of the prepared Schiff bases, respectively. A Hammett relation was applied to show the effect of the substance group on the values of extracted ionization constants.
**Key Words:** Schiff bases, Ionization constant, Hammett relation.

**المقدمة :**

اكتسبت قواعد شف أهمية كبيرة بسبب تطبيقاتها البيولوجية والبايوكيميائية والتحليلية اذ اظهرت معقداتها انشطة متنوعة منها النشاط ضد بكتريا العصيات القولونية والكلبسيلة الرئوية والمكورات العنقودية الذهبية[١]،كما أظهرت نشاطاً طارداً للديدان[٢]، مضاد للفطريات[٣] ومضاد للطفيليات[٤] . ومن تطبيقاتها التحليلية العديدة استعمال قواعد ازو شف[٥] كمستشعرات كيميائية ذات حساسية عالية للكشف عن ايونات الزئبقوز والكادنيوم الثنائية وايونات الفلوريد بوجود الكاتيونات والانيونات المتنافسة الاخرى.كما كان لها تطبيقات صناعية كاستعمال معقدات قواعد ازو شف مع بعض العناصر الانتقالية كأصباغ[٦]وكمثبطات تأكل خاصة قواعد شف المشتقة من الشيتوزان[٧] وهي وبسبب احتوائها على معوضات قطبية جعلها تتصرف كمواقع امتزاز خلال ارتباطها بسطح المعدن وإن أصلها الطبيعي جعلها صديقة للبيئة.

إن دراسة ثابت التأين له اهمية كبيرة[٨] في الحقول الكيميائية والبايوكيميائية فضلا عن حقول الصيدلة والحقول العلمية الاخرى.

ولكون غالبية الادوية[٩] تتضمن احماضاً عضوية او قواعد ضعيفة فأن معرفة مدى تأين جزئية الدواء عند قيم من الدالة الحامضية المختلفة ومن خلال قيم ثابت التأين pKa اصبح ضرورياً لتوقع[١٠] نفاذية الدواء خلال الاغشية البايولوجية وتوقع[١١] مدى توزيع جزيئات الدواء في مختلف انسجة جسم الكائن الحي فضلا عن ادراك الخصائص الحركية للدواء .

إن لقيم ثابت التأين pKa تأثيراً على بعض خصائص الدواء الكيميائية والفيزيائية كقابلية الذوبان والفة الدهون والتي يمكن ان تؤثر بدورها على معدل ذوبان وامتصاص الدواء من قبل الجهاز الهضمي.

إن الهدف الرئيس لهذه الدراسة هو تعيين ثوابت التأين لقاعدة شف ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزالدينيلين ومعوضاتها على حلقة الأنلين بموقع اورثو وميتا بمجموعة النايترو وبمجموعتي المثيل والكلور بموقع اورثو وميتا وبارا بواسطة الطريقة التسحيحية الطيفية التي تمتاز بدقتها ، كما كان تطبيق علاقة هامت هو الهدف الثاني من الدراسة ذلك للتنبؤ بتأثير المعوضات على ثوابت التأين لقواعد شف المحضرة.

## الجزء العملي

### ١. المواد الكيميائية

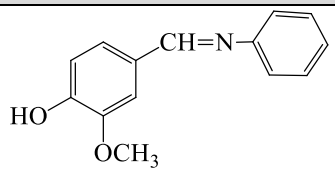
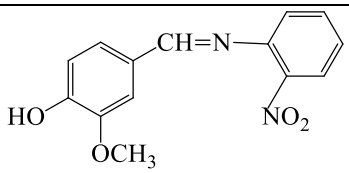
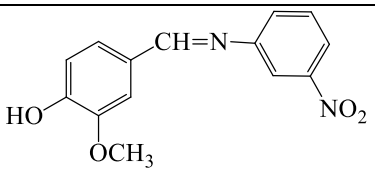
استخدمت المواد الكيميائية والمذيبات المجهزة من شركتي Fluka و BDH وبدون تنقية اضافية.

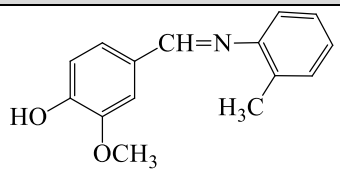
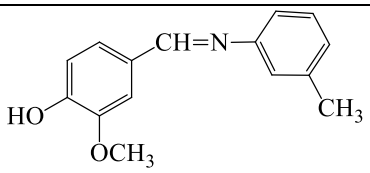
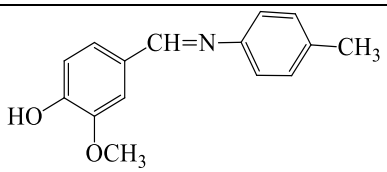
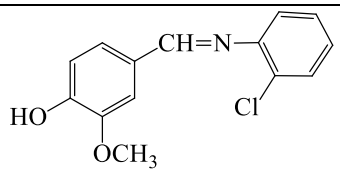
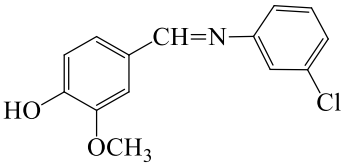
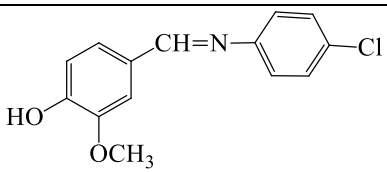
### ٢. تحضير قواعد شف

تم تحضير قواعد شف بمزج كميات مولا رية متكافئة من الالديهايد فانلين والامينات الاروماتية الاولية المذابة في ١٠ – ١٥ مللتر من الايثانول وتشمل الأنلين، اورثو نايترو انلين، ميتا نايترو انلين، اورثو توليدين، ميتا توليدين، بارا توليدين، اورثو كلورو انلين، ميتا كلورو انلين، بارا كلورو انلين.

تم المزج في دورق مخروطي سعة ٥٠ مللتر ثم اجريت عملية التصعيد الحراري ولمدة ساعتين ليتم بعد ذلك تحويل محتويات الدورق الى بيكر يترك مدة من الزمن الى حين تكون بلورات الناتج والتي رشحت واجريت لها عملية اعادة بلورة بمذيب الايثانول . استعملت هذه الطريقة وفقا للأدبيات[١٢،١٣] .

**الجدول (١) : الارقام والاسماء والصيغ التركيبية لقواعد شف المحضرة**

| رقم المركب | الصيغة التركيبية | اسم المركب |
|---|---|---|
| ١ |  | 2-Methoxy -4-((phenyl imino) methyl) phenol |
| ٢ |  | 2-Methoxy-4-((o-nitro phenyl imino) methyl) phenol |
| ٣ |  | 2-Methoxy-4-((m-nitro phenyl imino) methyl) phenol |

| رقم المركب | الصيغة التركيبية | اسم المركب |
|---|---|---|
| ٤ |  | 2-Methoxy-4-((o-tolyl imino) methyl) phenol |
| ٥ |  | 2-Methoxy-4-((m-tolyl imino) methyl) phenol |
| ٦ |  | 2-Methoxy-4-((p-tolyl imino) methyl) phenol |
| ٧ |  | 2-Methoxy-4-((o-chloro phenyl imino) methyl) phenol |
| ٨ |  | 2-Methoxy-4-((m-chloro phenyl imino) methyl) phenol |
| ٩ |  | 2-Methoxy-4-((p-chloro phenyl imino) methyl) phenol |

## ٣. تحضير المحاليل

### أ- تحضير المحلول المنظم

تم تحضير المحلول المنظم لايجاد ثابت التأين لقواعد شف المحضرة وفقا للطريقة الموجودة في الادبيات[١٤] .

تتضمن الطريقة تحضير محلول مائي بتركيز ٠,١ مولاري لمزيج من مواد التي تشمل حامض كلور وأسيتيك، بيبيرازين، حامض البوريك، حامض السكسينيك، ثلاثي (هيدروكسي ميثيل) أمينو ميثان، فوسفات ثنائي الصوديوم اللامائية، هيدروكسيد البوتاسيوم، اثيلين دايامين و ن- بيوتيل امين.

إن المحلول المنظم[١٥] الناتج يخفف الى ٠,٠١ مولاري عند الاستخدام. وتكون قيمة الدالة الحامضية له بحدود ١٢ والتي تغير بالإضافة التدريجية لحامض الهيدروكلوريك لتصل الى قيمة نهائية بحدود ١,٦ .

**ب _ تحضير محلول ١٠ عياري من HCl**

حضر هذا المحلول بنقل ٤١,٤٣ مللتر من حامض الهيدروكلوريك المركز ذي العيارية ١٢,٠٧ عياري الى قنينة حجمية سعة ٥٠ مللتر واكمل الحجم الى حد العلامة. يغير حامض الهيدروكلوريك من قيمة الدالة الحامضية وذلك عند اضافته الى المحلول المنظم في اعلاه.

**ج _تحضير محلول $10^{-3}$ * 5 مولاري قاعدة شف**

تم تحضير محاليل $5*10^{-3}$ مولاري لقواعد شف المحضرة وذلك باذابة ٠,٠١١٤ غرام من قاعدة شف المشتقة من الأنلين او ٠,٠١٣٦ غرام من قاعدة شف المشتقة من النايترو انلين او ٠,٠١٢١ غرام من قاعدة شف المشتقة من التوليدين او ٠,٠١٣١ غرام من قاعدة شف المشتقة من كلوروانلين بمذيب الايثانول المطلق ثم نقل المحلول الى قنينة حجمية سعة ١٠ مللتر واكمل الحجم الى حد العلامة.

**٤. تعيين ثوابت تأين قواعد شف**

لتعيين ثوابت التأين استخدم جهاز قياس الدالة الحامضية موديل Eutech pH700 ، محرك مغناطيسي موديل RZRO ، جهاز مطياف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية ثنائي الحزمة نوع Schimadzu موديل UV-1800 و خلية التفاعل (اناء التفاعل).

**تسحيح محاليل قواعد شف وقياس الطيف**

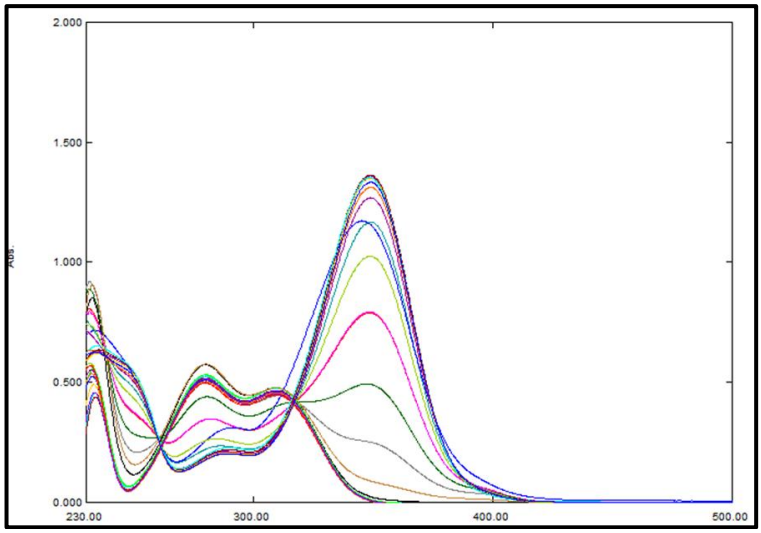
تم وضع ٥٠ مللتر من المحلول المنظم داخل خلية التفاعل ونظمت درجة الحرارة الى ٢٠°م . أُضيف بعد ذلك ٠,٥ مللتر من $5*10^{-3}$ مولاري محلول قاعدة شف مع تحريك المحلول بواسطة محرك مغناطيسي لضمان المزج الجيد للمحاليل ويتم ذلك بوجود قطعة ممغنطة موضوعة داخل خلية التفاعل . تسجل الدالة الحامضية ليقاس عندها طيف

قاعدة شف مقابل البلانك (المحلول المنظم عدا قاعدة شف) .تمت أعادة المحلول المقاس الى خلية التفاعل وغُيرت قيمة الدالة الحامضية وذلك بالاضافة التدريجية لـ ٠,٥ مللتر من محلول حامض الهيروكلوريك بتركيز ١٠ عياري ، ويقاس الطيف بعد كل اضافة من الحامض لنحصل على طيف المركب المراد إيجاد قيمة ثابت التأين له وعند قيم مختلفة من الدالة الحامضية pH تبدأ من ١٢ لتنتهي الى ١,٦ .

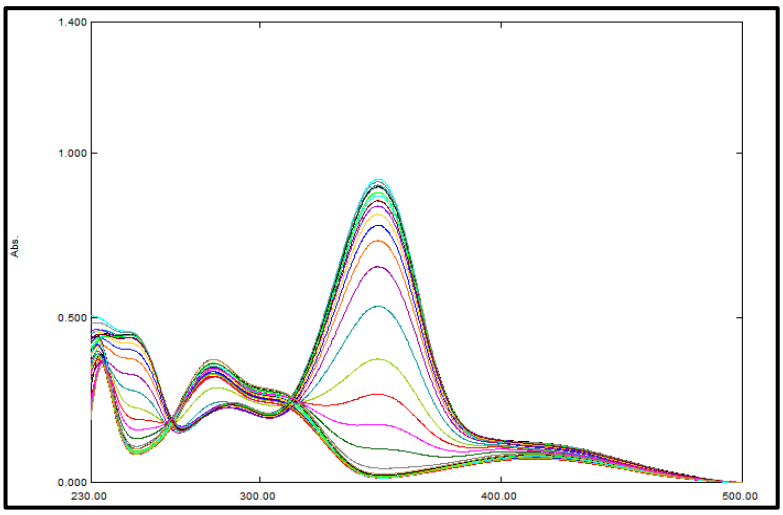
## إيجاد ثوابت التأين

أُحتسبت قيم ثوابت التأين عند ٢٠°م كافة من خلال معرفة قيم الامتصاصية التي تم الحصول عليها من طيف المركبات عند قيم مختلفة من الدالة الحامضية pH وعند الطول الموجي التحليلي. الاشكال (١-٤)

تمثل طيف ال U.V لبعض قواعد شف المحضرة عند قيم من الدالة الحامضية مختلفة ودرجة حرارة ٢٠°م.

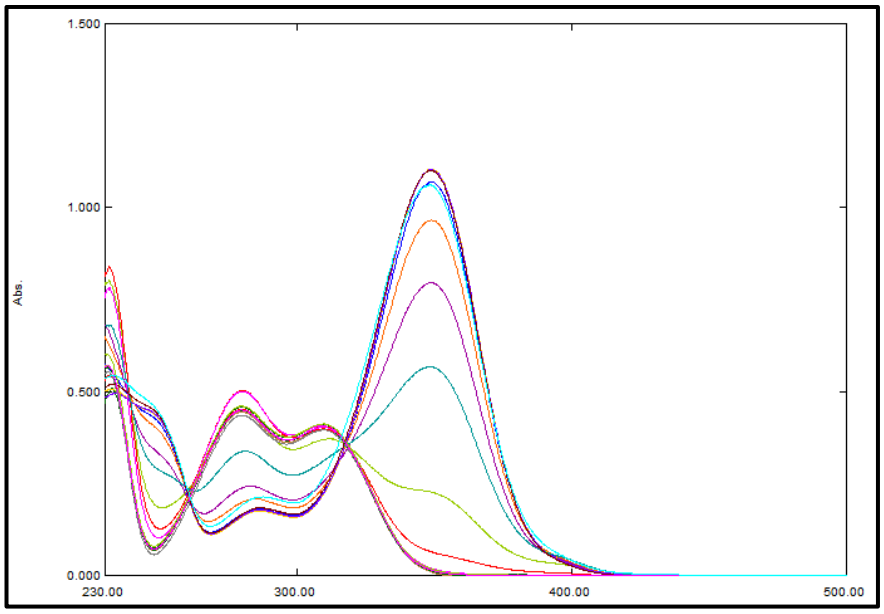



**الشكل (١): طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب ذي الرقم ١ بتركيز $5*10^{-5}$ مولاري عند درجة حرارة ٢٠°م و pH = ١,٦ – ١٢**



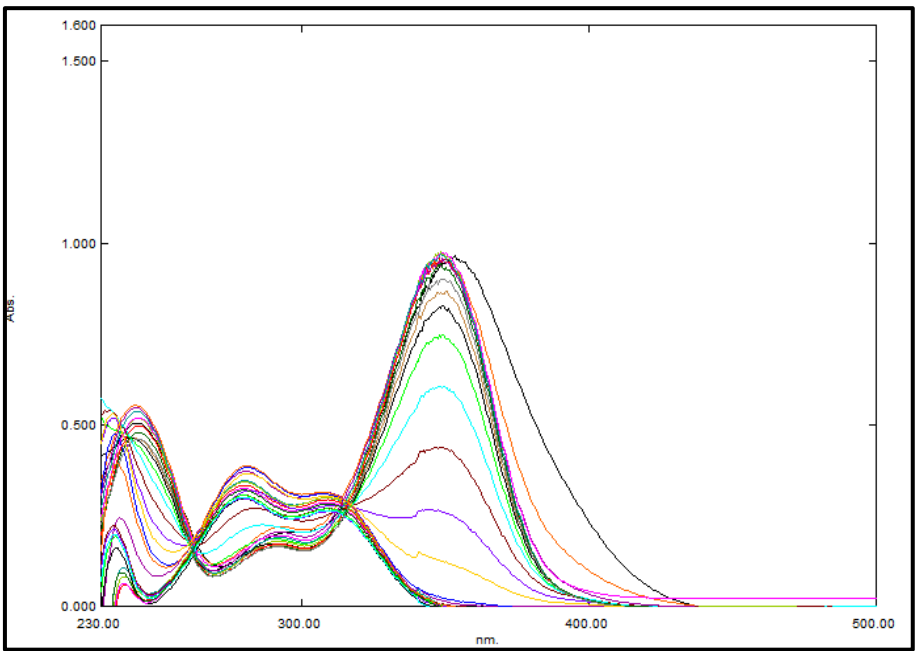

**الشكل(٢): طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب ذي الرقم ٢ بتركيز $5*10^{-5}$ مولاري عند درجة حرارة ٢٠°**

**م و pH = ١,٦ – ١٢**




**الشكل(٣) : طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب ذي الرقم ٤ بتركيز $5*10^{-5}$ مولاري عند درجة حرارة ٢٠°**

**م و pH=١,٦– ١٢**




**الشكل(٤): طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب ذي الرقم ٧ بتركيز $5*10^{-5}$ مولاري عند درجة حرارة ٢٠° م و pH = ١,٦ – ١٢**

من الاطياف للأشكال اعلاه نلاحظ وجود النقاط المتساوية isosbestic points[١٦] التي تدل على أن ازالة البروتون من نتروجين الايمين ومن مجموعة ال OH على حلقة الفينول يتم بخطوتين منفصلتين تماما .

تم حساب قيم ثوابت التأين بالطريقة التسحيحة الطيفية وبوجود بيانات الامتصاصات من الطيف وبيانات الدالة الحامضية وفقا للأدبيات[١٧،١٨] وعلى اساس المعادلات الاتية.

$$(A_{\lambda}-A_{\lambda H2A}).10^{-pH} = -K_1.A_{\lambda} + K_1.A_{\lambda HA} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

$$(A_{\lambda}-A_{\lambda A}).10^{pH} = -1/K_2.A_{\lambda} + 1/K_2.A_{\lambda HA} \quad \ldots\ldots\ldots 2$$

حيث أن $A_{\lambda H2A}$ ، $A_{\lambda HA}$ ، $A_{\lambda A}$ هي الامتصاصات للانواع $H_2A$ ، HA و A على التوالي عند الطول الموجي التحليلي $\lambda$ .

إن قيمة $A_{\lambda H2A}$ تم تعينها في منطقة الاوطأ دالة حامضية بينما تم تعين $A_{\lambda A}$ في منطقة الاعلى دالة حامضية.

## النتائج والمناقشة

عند تدقيق النظر في الصيغة التركيبية لقواعد شف المحضرة نلاحظ أن لديها موقعين للبروتون قابل للتأين، الاول هو ذرة نتروجين الايمين والثاني هو مجموعة الـ OH في حلقة الفينول. ان $logKa_1$ و $logKa_2$ تعبر عن تأين نتروجين الايمين والفينولات على التوالي[١٩] .

$$H_2A^+ \rightleftharpoons HA + H^+ \quad \text{.....3}$$

$$Ka_1 = [HA][H^+] / [H_2A^+] \quad \text{.....4}$$

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \quad \text{.....5}$$

$$Ka_2 = [A^-][H^+] / [HA] \quad \text{..... 6}$$

إن قيمتي ثابت التأين $pKa_1$ و $pKa_2$ تم حسابها من المعادلات ١ و ٢ على التوالي، ونظمت نتائجهما في الجدول(٢) .

**الجدول(٢): قيم ثوابت التأين $pKa_1$ و $pKa_2$ لقواعد شف المحضرة مع الطول الموجي التحليلي المختار عند درجة حرارة ٢٠°م**

| Comp. NO. | $pKa_1$ | $pKa_2$ | Analyticalwavelength λnm |
|---|---|---|---|
| 1 | 4.820 | 8.168 | ٣٣٧ |
| 2 | 2.898 | 8.069 | ٣٣٨ |
| 3 | 3.091 | 8.127 | ٣٣٧ |
| 4 | 4.717 | 9.235 | ٣٢٨ |
| 5 | 4.832 | 8.119 | ٣٢٥ |
| 6 | 5.297 | 8.482 | ٣٣٣ |
| 7 | 3.231 | 8.418 | ٣٣٧ |
| 8 | 3.611 | 8.137 | ٣٣٣ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ٣٣٧ | 8.251 | 4.002 | 9 |

**تأثير التركيب على ثوابت التأين**

إن تأثير التركيب على ثوابت التأين يتضمن

**١. تأثير التركيب على $pKa_1$**

في الجدول (٢) معلومات عن تغير قيم $pKa_1$ ( برتنة قواعد شف) وفقا للمعوضات على حلقة الأنلين ومنه نلاحظ وجود تأثيرين يغيرا من قيم $pKa_1$ الاول هو المجموعة المعوضة وتأثيرها الالكتروني والاخر خاص بموقع المجموعة المعوضة على حلقة الأنلين.

استخدم المركب المحضر ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزالدينيلين (مركب ذو الرقم ١) كمرجع للمقارنة.

لمعوض النايترو الساحب للالكترونات وذو التأثير الحثي السالب يكون ترتيب زيادة الحامضية كالاتي.

$1 < m\text{-}NO_2 < o\text{-}NO_2$

لمعوض المثيل الدافع للإلكترونات وذو التأثير الحثي والميزوميري الموجب (التأثير الميزوميري لمجموعة $CH_3$ ياتي من الاقتران الفوقي[٢٠] )،يكون ترتيب زيادة الحامضية كالاتي.

$p\text{-}CH_3 < m\text{-}CH_3 < 1 < o\text{-}CH_3$

اما بالنسبة لمعوض الكلور ذو التأثير الحثي السالب فيكون ترتيب زيادة الحامضية كالاتي.

$1 < p\text{-}Cl < m\text{-}Cl < o\text{-}Cl$

يمكن القول أعتماداً على الترتيبات أعلاه أن حامضية قواعد شف المعوضة بمجاميع النايترو والكلور على حلقة الأنلين لجميع المواقع من اورثو وميتا وبارا هي أعلى من حامضية المركب بالرقم ١ قد يعود ذلك الى كون هذه المجاميع هي ساحبة للالكترونات ومن البديهي أن المجاميع الساحبة للالكترون تقلل من الشحنة الالكترونية على ذرة النتروجين في مجموعة الإيمين وبالتالي تقلل من قوة قاعدية النتروجين[٢١] . هذا التأثير يعني النقصان في قيمة ثابت التأين $pKa_1$ او الزيادة في حامضية المركب الحاوي على معوضات ساحبة للالكترون.

أن المركب ذو الرقم ١ هو أعلى حامضية من قواعد شف المعوضة بالمثيل في موقعي ميتا وبارا على حلقة الأنلين، ويكون ذلك كون مجموعة المثيل دافعة للالكترونات وقيم سكما لها مساوية الى ٠,٠٧- و٠,١٧- في موقعي ميتا وبارا على التوالي وهي أقل من قيمة سكما للمركب ذو الرقم ١ والمساوية الى الصفر في كلا الموقعين.

إن قاعدة شف المعوضة بمجموعة المثيل (الدافعة للالكترونات) في موقع اورثو هي اعلى حامضية من المركب ذو الرقم ١ وقد يكون ذلك سببه وجود عامل أخر يطغى على عامل التأثير الالكتروني للمجموعة المعوضة الا وهو عامل الإعاقة الفراغية لمجموعة المثيل في موقع اورثو كذلك كانت حامضية قواعد شف المعوضة بالنايترو والكلور في موقع اورثو هي الاعلى مقارنة بمثيلاتها بموقع ميتا وبارا[٢٢] .

لتوضيح تأثير المجاميع المعوضة الساحبة والدافعة في قيم $pKa_1$ تطلب تطبيق علاقة هامت Hammett's relation[٢٣] .

$$Log K/K_{\circ} = \sigma\rho \ldots\ldots\ldots\ldots 7$$

تمثل K معدل قيم ثابت التاين للمركب المعوض على حلقة الأنلين و $K_{\circ}$ هو ثابت التاين للمركب غير المعوض ، σ سيكما sigma تمثل ثابت المعوض ، ρ رو rho تمثل ثابت التفاعل وهو قياس حساسية التفاعل للتأثير الالكتروني للمعوض .

إن لقيمة رو ρ اهمية من حيث إنها توضح التأثير الذي تحدثه المعوضات في مواقع مختلفة على حلقة الأنلين من حيث قابليتها على سحب ودفع الالكترونات . ويكون ذلك برسم العلاقة البيانية بين log K مقابل σ لمعادلة 7 التي تعطي خطاً مستقيماً ميله ρ .

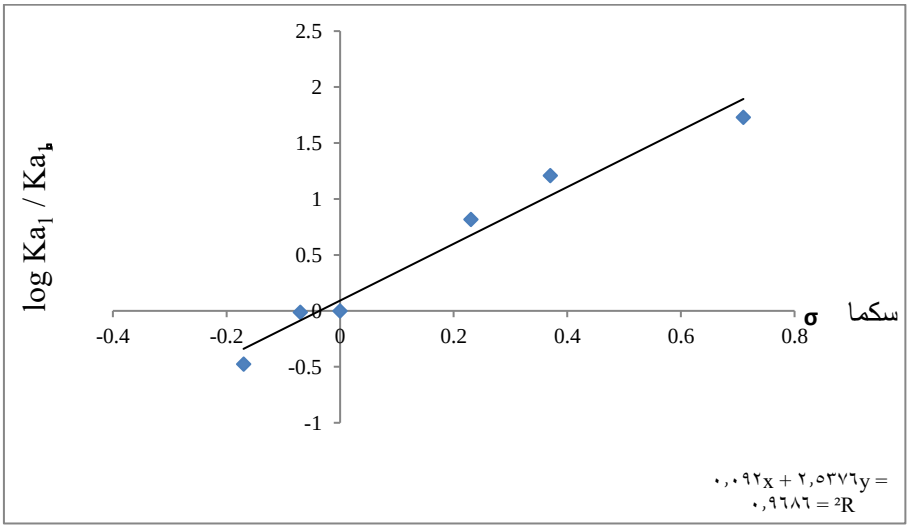
إن قيمة رو ρ الموجبة لتفاعل المعوضات الجانبية تعني أن التفاعل يسرع بالمعوضات الساحبة للالكترونات ويبطئ بالمعوضات الدافعة للالكترونات بينما تمثل القيمة السالبة ضمنياً العكس لهذه التفاعلات .

لتطبيق علاقة هامت تطلب ادراج قيم ثوابت التأين للمركبات المحضرة والمعوضة بالموقعين ميتا وبارا في جدول مع قيم سكما[٢٠] المقابلة لها .

**الجدول (٣) : قيم ثوابت التأين $Ka_1$ لقواعد شف المعوضة بموقع ميتا وبارا وقيم سكما σ**

| Comp. No. | $Ka_1$ | Log $Ka_1$ / $Ka_{1_\circ}$ | قيم سكما σ |
|---|---|---|---|
| ١ | 1.51E-05 | 0 | 0 |
| ٣ | 0.000811 | 1.729 | 0.71 |
| ٥ | 1.47E-05 | -0.012 | -0.07 |
| ٦ | 5.05E-06 | -0.477 | -0.17 |
| ٨ | 0.000245 | 1.209 | 0.37 |
| ٩ | 9.95E-05 | 0.818 | 0.23 |

إن رسم العلاقة البيانية بين Log $Ka_1$ / $Ka_{1_\circ}$ مقابل σ نحصل منها على الشكل (٥) ذي الخط المستقيم بميل موجب $\rho = 2.5376$ وهذا يعني أن ثابت تأين $Ka_1$ قواعد شف قيد الدراسة تزداد قيمته بالمجاميع الساحبة للالكترونات اي تزداد الحامضية . وعلى العكس تقل الحامضية بوجود المجاميع الدافعة للالكترونات




**الشكل (٥): علاقة Log $Ka_1$ / $Ka_{1_\circ}$ مقابل σ (علاقة هامت) لقواعد شف المعوضة بالموقعين ميتا وبارا .**

**($pKa_1$)**

مع ما ذكر في اعلاه يتبين أن المجاميع المعوضة على حلقة الانلين للمركبات المحضرة تتباين في صفاتها الالكترونية من حيث الدفع والسحب مما يؤدي الى تباينها في التأثير على مركز التفاعل وأن هذا التأثير يتم من خلال عاملين ، اولهما هو

التأثير الحثي او العامل الالكتروني والذي وضح كما في اعلاه، بينما يمثل العامل الثاني قيمة الاعاقة الفراغية التي تحدثها الجاميع المعوضة مع تباين حجمها .

**٢. تأثير التركيب على $pKa_2$**

من الجدول (٢) نلاحظ أن قيم $pKa_2$ للمركبات من ١–٩ تتبع الترتيب الآتي :

o-$CH_3$ > p-$CH_3$ > o-Cl > p-Cl > 1> m-Cl > m-$NO_2$ > m-$CH_3$ > o-$NO_2$

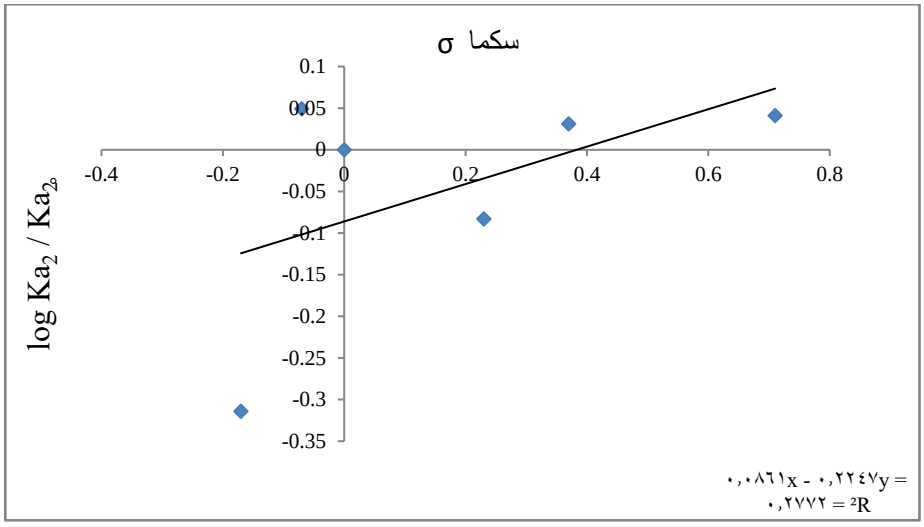
$pKa_2$ تناقص قيم ⟶

لبيان التأثير الذي تحدثه المعوضات على قيم $pKa_2$ تطلب تطبيق علاقة هامت بالاستعانة بقيم $Ka_2$ وقيم سكما σ والتي ادرجت في الجدول (٤) الآتي.

**الجدول(٤) : قيم ثوابت التأين $Ka_2$ لقواعد شف المعوضة بموقع ميتا وبارا وقيم سكما σ**

| Comp. No. | $Ka_2$ | $\text{Log } Ka_2 / Ka_{2_\circ}$ | قيم سكما σ |
|---|---|---|---|
| ١ | 6.79E-09 | 0 | 0 |
| ٣ | 7.46E-09 | 0.041 | 0.71 |
| ٥ | 7.6E-09 | 0.049 | -0.07 |
| ٦ | 3.3E-09 | -0.314 | -0.17 |
| ٨ | 7.29E-09 | 0.031 | 0.37 |
| ٩ | 5.61E-09 | -0.083 | 0.23 |

ان رسم العلاقة البيانية بين $\text{Log } Ka_2 / Ka_{2_\circ}$ مقابل σ نحصل منها على الشكل(٦) ذي الخط المستقيم بميل موجب ρ= 0.2247




**الشكل (٦):علاقة $Log\ Ka_2 / Ka_{2_o}$ مقابل σ (علاقة هامت) لقواعد شف المعوضة بالموقعين ميتا وبارا .**

**( $pKa_2$)**

إن قيمة ρ رو الموجبة تعني أن ثابت التأين $Ka_2$ تزداد قيمته اي يزداد التأين بوجود المجاميع الساحبة للإلكترونات ولكن تدقيق النظر في الشكل في اعلاه يتبين أن اعتمادية التأين على المجاميع الساحبة ضعيفة ويكون ذلك من قيمة معامل الارتباط $R^2 = 0.2772$ القليلة[٢٤] .

إن قيم $pKa_2$ المدرجة في الجدول (٢) تكاد تكون متقاربة وياتي هذا من بعد مركز التأين عن تأثير المجاميع المعوضة فيكون التأثير ضعيفاً[٢٥،٢٦] .

من تطبيق علاقة هامت تبين وجود التأثير الالكتروني على قيم $pKa_1$ بينما كان هذا التأثير ضعيفا على قيم $pKa_2$.

## المصادر

1. Chaudhary, N. K. and P. Mishra (2017). "Metal complexes of a novel Schiff base based on penicillin: characterization, molecular modeling, and antibacterial activity study." **Bioinorganic chemistry and applications**. vol(2017),p.1-13
2. Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., & Saini, V. (2013). Schiff bases: a versatile pharmacophore. **Journal of Catalysts**, vol(2013), p.1-14.
3. Carreño, A., Rodríguez, L., Páez-Hernández, D., Martin-Trasanco, R., Zúñiga, C., Oyarzún, D. P., ... & Fuentes, J. A. (2018). Two new

fluorinated phenol derivatives pyridine Schiff bases: synthesis, spectral, theoretical characterization, Inclusion in epichlorohydrin-β-cyclodextrin polymer, and antifungal effect. **Frontiers in chemistry**, 6, 312.

4. Fonkui, T. Y., Ikhile, M. I., Njobeh, P. B., & Ndinteh, D. T. (2019). Benzimidazole Schiff base derivatives: synthesis, characterization and antimicrobial activity. **BMC chemistry**, 13(1), 1-11.
5. Khan, M. I., Gul, S., & Khan, M. A. (2019). Schiff Bases and Their Metallic Derivatives: Highly Versatile Molecules with Biological and Abiological Perspective. In: Abhay Nanda Srivastva(ed), Stability and Applications of Coordination Compounds. IntechOpen, London, United Kingdom.
6. Oylumluoglu, G., & Oner, J. (2017, October). Preparation and characterization of Schiff base Cu (II) complex and its applications on textile materials. **In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** (Vol. 254, No. 10, p. 102009). IOP Publishing.
7. Verma, C., Quraishi, M. A., Alfantazi, A., & Rhee, K. Y. (2021). Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: Design, performance and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 184, 135-143.
8. Alizadeh, K., Ghiasvand, A. R., Borzoei, M., Zohrevand, S., Rezaei, B., Hashemi, P., ... & Yavari, I. (2009). Experimental and computational study on the aqueous acidity constants of some new aminobenzoic acid compounds. **Journal of Molecular Liquids**, 149(3), 60-65.
9. Kılıç, H. (2020). "UV/vis spectrophotometric determination of slow equilibrated N (1)-H missing deprotonation constant of a pyrimidine and thiopyrimidine: The final situation of the four pKa values." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 229: 117867.
10. Şanli, S., Şanli, N., & Alsancak, G. (2010). Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of Some Macrolides in Acetonitrile-Water Binary Mixtures. **Acta Chimica Slovenica**, 57(4) , p980-987.

11. Dohoda, D., Tsinman, K., Tsinman, O., Wang, H., & Tam, K. Y. (2015). Spectrophotometric pKa determination of ionizable pharmaceuticals: Resolution of molecules with weak pH-dependent spectral shift. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 114, 88-96.

12. Cinarli, A., Gürbüz, D., Tavman, A., & Birteksöz, A. S. (2011). Synthesis, spectral characterizations and antimicrobial activity of some Schiff bases of 4-chloro-2-aminophenol. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, 25(3) , p.407-417

13. Patel, V., Trivedi, P., Gohel, H., & Khetani, D. (2014). Synthesis and Characterization of Schiff Base of p-chloro aniline and their Metal Complexes and their evaluation for Antibacterial Activity. **IJAPBC**, 3(4), 999-1003.

14. Albert, A. (2012). **The determination of ionization constants: a laboratory manual**, Springer Science & Business Media, Berlin, Germany

15. Perrin D. D. & Dempsey, Boyd, (1974), **Buffers for pH and Metal Ion Control,** Halsted Press, a Division of John Wiley & Sons, Inc, New York, United States of America.

١٦. سليم، ليلى محمد نجيب، (١٩٩٩)، **الطيف**، ط٢، دار الكتب للطباعة والنشر، الموصل، العراق.

17. Polster, J., & Lachmann, H. (1989). **Spectrometric titrations: analysis of chemical equilibria, Wiley-VCH**, New York, United States of America.

18. Akay, M. A., Canel, E., Kilic, E., & KÖSEOĞLU, F. (2002). Determination of the protonation constants of some substituted salicylideneanilines by the spectrophotometric method in ethanol-water mixtures. **Turkish Journal of Chemistry**, 26(1), 37-44.

19. Hadjeb, R., & Barkat, D. (2017). Determination of acid dissociation constants of some substituted salicylideneanilines by spectroscopy. Application of the Hammett relation. **Arabian Journal of Chemistry**, 10, S3646-S3651.

٢٠. جونسون، س.د، (١٩٨٥)، **معادلة هامت**، ترجمة موفق ياسين شندالة، مطبعة جامعة الموصل، الموصل، العراق.

21. Türkoğlu, G., Berber, H., & Ozkütük, M. (2014). Spectrophotometric determination of the acidity dissociation constants of symmetric Schiff base derivatives. **Gazi University Journal of Science**, 27(2), 771-783.

CC BY

٢٢. عزوز، عادل سعيد، سعيد, محمود شاكر، النعيمي، خليل إبراهيم، (٢٠٠٦) تعيين ثوابت لبعض احماض قواعد شيف الاروماتية المشتقة من مركب بتزل مع امينات اروماتية، **مجلة التربية والعلوم**، المجلد (١٨)، العدد (٢).

23. Bragato, M., von Rudorff, G. F., & von Lilienfeld, O. A. (2020). Data enhanced Hammett-equation: reaction barriers in chemical space. **Chemical science**, 11(43), 11859-11868.

24. Khan, M. I., Gul, S., & Khan, M. A. (2019). **Schiff Bases and Their Metallic Derivatives: Highly Versatile Molecules with Biological and Abiological Perspective**. In: Abhay Nanda Srivastva(ed), **Stability and Applications of Coordination Compounds**. IntechOpen, London, United Kingdom.

25. Gündüz, T., Kiliç, E., Canel, E., & Köseo, F. (1993). Protonation constants of some substituted salicylideneanilines in dioxan—water mixtures. **Analytica chimica acta**, 282(3), 489-495.

26. Köseoğlu, F., Kiliç, E., & Uysal, D. (1995). Protonation constants of some substituted 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines in dioxan-water mixtures. **Talanta**, 42(12), 1875-1882.