

## تعيين الهيئات التركيبية المشتقة من ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد بالطرائق الكيميائية والفيزيائية

عادل سعيد عزوز محمد محمود حسين النعيمي

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

٢٠٠٧ / ١١ / ٠٥

الاستلام

٢٠٠٧ / ٠٩ / ٠٣

### Abstract

The work is involved with the preparation of 2,4- dihydroxy-benzaldehyde as a mother compound. Then after, the mentioned aldehyde is converted into fourteen imines derivatives in forms of Schiff bases and oxime, by its reaction with an appropriate primary amines as hydroxylamine hydrochloride and o,m , p-aminophenols and others.

The structures of these prepared imines are confirmed by using some physical methods such as U.V, I.R spectra and melting points for all Schiff bases and theirs greater solubilities in water are attributed to their presence in zwitter ions forms.

### الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد الذي استخدم مادة اولية لتحضير اربعة عشر مركب ايمينياً، اثنان منهما على هيئة اوكزيم والبقية على هيئة قواعد شيف من مفاعله مع هايدروكسيل الامين الهايدروكلوريدي، او مع الامينات الاولية المناسبة مثل اورثو، ميتا وبارا امينو فينول او غيرها.

شخصت تراكيب الامينات المحضرة باستخدام بعض الطرائق الفيزيائية مثل اطياف الاشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء ودرجات الانصهار، هذا فضلاً عن الطرائق الكيميائية. إن درجات الانصهار غير الاعتيادية والمرتفعة نسبياً لقواعد شيف كافة وذوبانيتها العالية في الماء، عزيت الى تكوين ايونات الزويتير فيها.

## المقدمة

خلال العقود الاخيرة حضر (1) الباحثون العديد من الایمينات الایفانية والاروماتية او مخاليطها ، ذلك بسبب تطبيقاتهما الواسعة في حقول الكيمياء (2-4)، البايولوجيا (5)، الطب (6) والتطبيقات (7) الصناعية.

كما حضر العديد من الایمينات (8-10) من مركبات الكاربونيل، بيتا كيتون، استرات الهيدل كيتون مع الایمينات الالوية المختلفة وقاموا بدراستها بالتفصيل في مجالات متعددة. اشتمل البحث الحالي على تخليق اربعة عشر مركباً أيمينياً المشتقة من ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد مع امينات اولية مختلفة مظهراً بذلك اوكزيمين بالهيتتين سين وأنتي مع اثرتي عشرة قاعدة من قواعد شيف مشتقة من أمينات اروماتية اولية . شخست المركبات كافة بأستعمال وسائل فيزيائية مختلفة مثل أطياف الاشعة تحت الحمراء واطياف الاشعة فوق البنفسجية، فضلاً عن قياس درجات الانصهار، و الطرق الكيمائية . الحقيقة إن جمع الطريقتين الفيزيائية والكيمائية المذكورتين سابقاً سهلت التوصل الى الهيئات التركيبية الدقيقة للمركبات.

## العملي

المواد الكيمياوية المستعملة خلال البحث مجهزة من شركات Fluka السويسرية، BDH البريطانية و PRS الاسبانية وهي هايدروكسيد الصوديوم، ريسورسنول، سيانيدالزنك، هايدروكسيل امين اله ايدروكلوريد، ٤,٢ - ثنائي نثرو هايدرازين، اورثو، ميتا وبارا امينو فينول، ٢,١ و ٤,١ - ثنائي امينو بنزين، انيلين، اورثو، ميتا وبارا - تولدين و اورثو، ميتا وبارا - نثروانيلين.

## طرائق التحضير للمركبات :-

١. ٤,٢ - ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد (11) :-

وضع ٢٠غم من الريسورسنول، ١٧٥مل من الايثر المجفف بالصوديوم، و ٤٠غم من مسحوق سيانيد الزنك غير المائي في دورق دائري سعته ٥٠٠ مل ذي عنقين ، مربوط من احد العنقين بمكثف يمر فيه ماء بارد متصل بمصيدة غاز فارغة، ومتصلة بمصيدة ثانية حاوية على حامض الكبريتيك المركز، والتي تتصل بدورها بمصيده ثالثة حاوية على محلول NaOH ، التي تتصل بقنينة حاوية على الماء لاذابة غاز HCl و HCN الموجوديين في حيز التفاعل . العنق الثاني من الدورق يستعمل لامرار HCl . بعد ربط الجهاز بمحرك مغناطيسي، يستمر

امرار الغاز والتحرك لمادة ساعة ونصف ساعة حتى يختفي مسحوق سينا نيد الزنك. بعدها يرشح المحلول ويبرد ثم ينفصل الناتج بالترشيح وتجرى عملية اعادة بلورة الناتج بالماء فينفصل ١٢ غم من الالدهايد الذي درجة انصهاره (١٣٤-١٣٦) م°.

### ٢. تحضير سين وأنتي ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدوكزيم.

حضرت هاتان المادتان بطريقة معروفة في الادبيات (١٢). الايزومرسين تمكنا من الحصول عليه بمفاعلة ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد م  $NH_2 OH.HCl$  بوجود قاعدة والذي حول الى الايزومر أنتي بعد امرار غاز  $HCl$  ، وللمزيد من المعلومات يمكن مراجعة احد المصادر (٣) الهامة.

### ٣. تحضير قواعد شيف

حضرت الاثرث عشرة قاعدة قيد الدراسة بحسب الطريقة المعروفة في الادبيات (١) وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة من ٤,٢ - ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد مع الامين المناسب وفي وجود اقل كمية ممكن من الايثانول ولغرض تكوين محلول ايزوتروبي.

### الاجهزة المستخدمة :-

١. المحرك الكهربائي المستخدم في تحضير ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد موديل RZR O/4 صنع شركة Heidolph.

٢. جهاز قياس درجة الانصهار موديل 510 صنع شركة BUCHI.

٣. جهاز المطياف الفوتومتري ثنائي المسار والحاوي على الحاسوب صنع شركة Shimadzu اليابانية موديل UV-visible 1601 انتاج عام ٢٠٠٤ . كما استخدمت خلايا كوارتز ذات ابعاد ١×١×٣سم<sup>٣</sup> .

جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء المبرمج FTIR صنع شركة Bruker الالمانية موديل Tensor-27 . قيست الاطياف كافة للمركبات قيد الدراسة في الحالة الصلبة على شكل اقراص KBr او على هيئة محاليل بتركيز  $10^{-3}M$  في البنزين الجاف وفي المدى المحصور بين ٤٠٠ - ٤٠٠٠ سم<sup>-١</sup> .

أرقام وأسماء ورموز وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة مع الصيغ التركيبية لها

Comp. No.	Symbol of 2,4-Comp. Derivatives	Nomenclature	Colour	m.p. (°C)	Structure
1	DHBAL	2,4-dihydroxy benzaldehyde	وردي فاتح	134-136	
2	Syn DHBO	Syn-2,4-dihydroxy benzaldoxime	حليبي	188-190	
3	Anti DHBO	Anti-2,4-dihydroxy benzaldoxime	عديم اللون	110-112	
4	DHBA	2,4-dihydroxy benzylidene aniline	بني داكن	-	
5	DHB-o-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-hydroxy aniline	بني	-	
6	DHB-m-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-hydroxy aniline	بني فاتح	-	
7	DHB-p-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-hydroxy aniline	بني	-	

8	DHB-o-AA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-amino aniline	رمادي	-	
9	DHB-p-AA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-amino aniline	بنّي	-	
10	DHB-o-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-methyl aniline	بنّي	-	
11	DHB-m-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-methyl aniline	بنّي فاتح	-	
12	DHB-p-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-methyl aniline	بنّي	-	
13	DHB-o-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-nitro aniline	برتقالي	-	
14	DHB-m-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-nitro aniline	اصفر	-	
15	DHB-p-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-nitro aniline	اصفر	-	

## النتائج والمناقشة

ابتدأت الدراسة بتطوير طريقة<sup>(11)</sup> لتحضير المادة الأساسية في هذه الدراسة وهي ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد، إذ تمكنا من تطوير طريقة التحضير وذلك بتقليل الزمن الى النصف وتبسيط الجهاز المستخدم . بعد ذلك شخص المركب المذكور بالوسائل الكيميائية والفيزيائية المختلفة وكما يأتي:-

### ١. الطرائق الكيميائية<sup>(14)</sup> :-

شخصت مجموعة الكاربونيل في المركب ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد بواسطة كاشف برادي او ثنائي نثرو فنيل هيرازين الحامضي ذي اللون الاصفر فتكون راسب برتقال ي دلالة على وجود الكاربونيل، كما اعطى الكاشف نفسه راسباً برتقالياً مع المركبات الاخرى كافة الموجودة في الجدول (١) على الرغم من عدم احتوائها على مجموعة كاربونيل، وهذا يعزى الى أن كافة المركبات تحوي على OH الفينولية وبعملية توتومرزم تتحول من الهيئة الاينولية OH الى كيتونية فتعطي كاشفاً برادياً موجباً . كما تم التأكد من أن مجموعة الكاربونيل في مركب الالدهايد، من خلال كاشف تولن Tollens 's reagent، إذ تكونت مرأة الفضة حال اضافة الكاشف الى الالدهايد وهي تدل على وجود مجموعة الكاربونيل الالدهايدية في حين لم تعط المركبات الاخرى والموجودة في الجدول (١) مثل هذا الكاشف الموجب.

كما شخص الاوكزيمين سين وأنتي باستخدام محلول  $FeCl_3$  فأعطى لوناً احمر دلالة على وجود مجموعة الاوكزيم فيها ودلالة على أن الكشف الموجب.

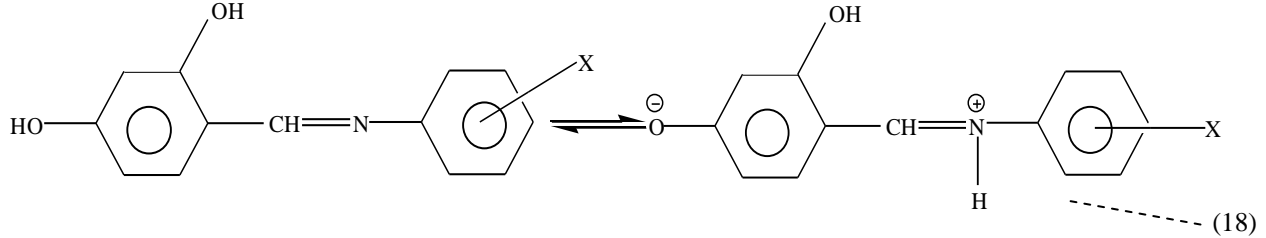
### ٢. الطرائق الفيزيائية :-

#### أ - درجات الانصهار

قيست درجات الانصهار للمركبات المحضرة كافة وكما مثبت في الجدول (١) واتضح مايلي:

- (١) أن درجة انصهار الالدهايد (مركب رقم ١) مطابقة الأدبيات<sup>(15)</sup> .
- (٢) كانت درجة انصهار سين ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدوكزيم العملية والنظرية<sup>(15)</sup> هي (١٨٨-١٩٠)م° و (٢٠١-٢٠٢)م° على الترتيب، يعزى الفرق بين هاتين القيمتين الى اختلاف درجات تكتل الاوكزيمات اثناء عملية التحضير، وهذا ما أكدته دراسات<sup>(13,16,17)</sup> على مركبات البنزالدوكزيمات . أما درجة انصهار أنتي ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدوكزيم العملية كانت (١١٠ - ١١٢) م° في حين لم نعثر على اية قيمة نظرية للمركب بعد التحري في احد الأدبيات<sup>(15)</sup> الهامة.
- (٣) أما درجات الانصهار كافة قواعد شيف المحضرة والمثبتة في الجدول (١) بالأرقام (4-15) فلم نستطع ايجادها على الرغم من رفع درجة الحرارة اثناء القياس الى حوالي ٣٥٠م° . ويعزى ذلك الى احتمالية تواجد هذه المركبات أما على هيئة املاح عضوية فلزية او بهيئة ايون الزوير (Zwitter ion). وللتأكد من صحة الاحتمال الاول فإنه عند حرق

جزء بسيط من المركب على مصباح بنزن لم يخلف أي اثار متبقية او أكاسيد قاعدية وهذا ما يؤكد أن الاحتمال الاول الوارد اعلاه غير صحيح . أي أن الاحتمال الثاني هو الصحيح وأن المعادلة التالية توضح عملية تكوين ايون الزوير وكما في المركبات المرقمة (4-15)

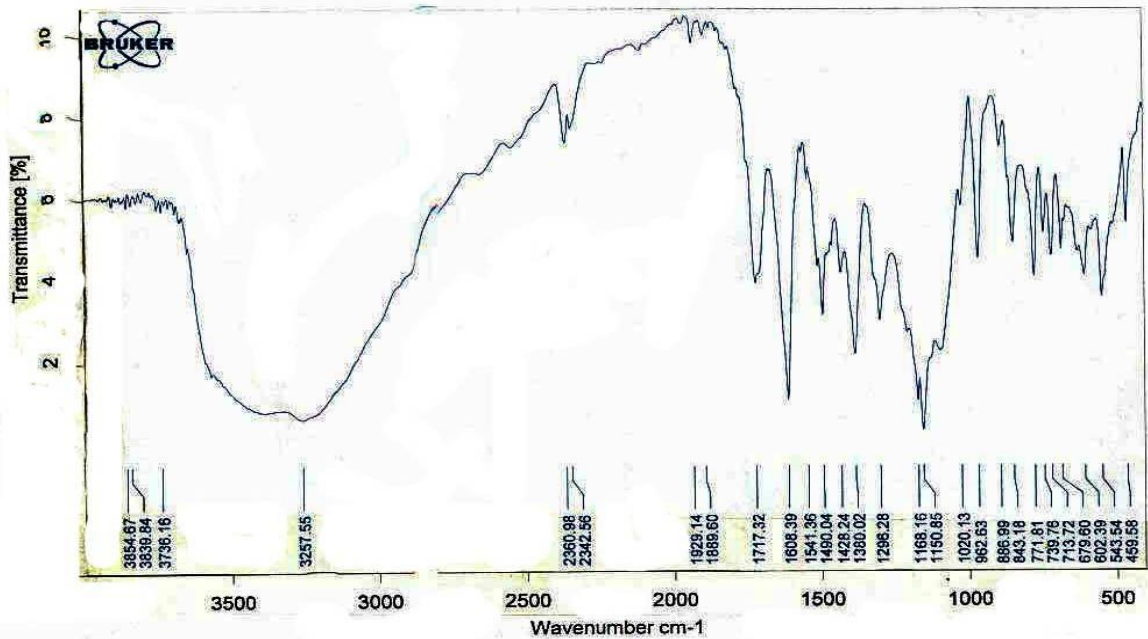


وأخيراً فإن مركبات زويتر ايون المحضرة وكما جاء في الادبيات (18-19) تمتلك مواصفات الذوبانية العالية في الماء وارتفاع درجات الانصهار والمنسج مة مع قواعد شيف المحضرة . لذا فلا غرابة في عدم امكانية الحصول درجات انصهارها كما في الجدول (1) وأن الذوبانية العالية لقواعد شيف المذكورة اعلاه قد سهل قياس اطيفها الالكترونية في الماء هذه الدراسة جاءت منسجمة مع اعمال مشابهة على مركبات الاوكزيمات<sup>(20)</sup> والداي بنزاميدات<sup>(18)</sup>.

#### ب - الطرائق الطيفية

قيست أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات قيد الدراسة كافة وفي الحالة الصلبة، والشكل (1) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الأساس (2 ، 4 - ثنائي هيدروكسي بنزالدوكزيم) في الحالة الصلبة.

أما بقية المركبات المحضرة فقد قيست أطيف الأشعة تحت الحمراء (I.R.) لها في الحالة الصلبة أيضاً، ونُظمت في الجدول الآتي:-



الشكل (1)

طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب (2 ، 4 - ثنائي هيدروكسي بنزالديهايد) في الحالة الصلبة

الجدول (2)

بعض الحزم الطيفية المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R.) للمركبات المحضرة كافة في الحالة الصلبة

Co mp. No	Symbol of 2,4 -Comp. Derivatives	الأعداد الموجية المُحصَّلة من أطياف I.R. بـ (cm <sup>-1</sup> )						
		$\bar{\nu}_{C=O}$	$\bar{\nu}_{C-O}$	$\bar{\nu}_{C=N}$	$\bar{\nu}_{Ph}$	$\bar{\nu}_{NO_2}$	$\bar{\nu}_{OH}$ الحررة	$\bar{\nu}_{H.b.}$
1	DHBAL	1717.32(s)	1428.24(s) 1490.04(s)	-	1608.93(s)	-	-	3257.55(vb)
2	Syn DHBO	1716.56(w)	1446.45(s) 1489.61(s)	1624.08(s)	1598.16(s)	-	-	3353.48(b)
3	Anti DHBO	1715.21(w)	1445.71(m) 1488.48(m)	1623.67(m)	-	-	-	3329.40(vb)
4	DHBO	1734.44(w)	1471.27(s) 1494.40(s)	1615.09(s)	1608.00(s)	-	-	3297.72(m)
5	DHB - o - HA	1716.00(w)	1511.91(s)	1624.08(s)	1605.67(s)	-	-	3375.32(b)
6	DHB - m - HA	1700.00(w)	-	1616.57(s)	-	-	-	3090.25(vb)
7	DHB - P - HA	1717.13(w)	1458.97(m) 1515.69(m)	1620.489(s)	1581.36(s)	-	-	3177.38(vb)
8	DHB - o - AA	1700.00(w)	1457.14(m) 1517.90(s)	1615.09(s)	-	-	-	3254.53(b)
9	DHB - p - AA	1705.00(w)	1471.27(s) 1494.40(s)	1610.00(m)	1608.00(s)	-	-	3297.72(b)
10	DHB - o - MA	1700.00(w)	1472.73(s) 1494.62(s)	1618.33(s)	1582.07(s)	-	-	3273.36(b)
11	DHB - m - MA	1700.00(w)	1472.63(s) 1494.04(s)	1619.25(s)	-	-	-	3363.66(b)
12	DHB - p - NA	1700.00(w)	1503.64(s)	1634.60(s)	1592.09(s)	-	-	3385.75(b)
13	DHB - m - NA	1700.00(w)	1430.29(s)	1630.29(s)	-	1512.86(s)	3477.98(s)	3347.27(s)
14	DHB - m - NA	1717.11(w)	-	1624.65(s)	-	1522.77(s)	3431.83(s)	3330.30(b)
15	DHB - p - NA	1750.22(m)	1471.09(m)	1631.99(s)	1587.83(s)	1505.63(s)	3482.70(m)	3358.16(b)

w = weak , b = broad , m = medium , s = strong , vb = very broad

يُستنتج من الجدول (2) ما يأتي :-

1. عدم وضوح بعض الذروات الهامة مثل (OH)، على الرغم من احتواء المركبات كافة على مجموعتين أو ثلاث مجموعات منها، باستثناء المركبات الثلاثة الأخيرة التي أعطت حُزماً في المدى المحصور بين (3431.83 - 3482.70 cm<sup>-1</sup>) بشُدَد نسبية قوية ومتوسطة، هذا فضلاً عن عدم وضوح نوعية الأواصر الهيدروجينية في المركبات كافة . ويُعزى عدم ظهور مجاميع الهيدروكسيل الحررة في المركبات المرقمة (1-12) إلى تواجدها على هيئة أواصر هيدروجينية<sup>[٢١]</sup> قوية وعريضة . إذ ظهرت الترددات الخاصة بالأواصر الهيدروجينية في

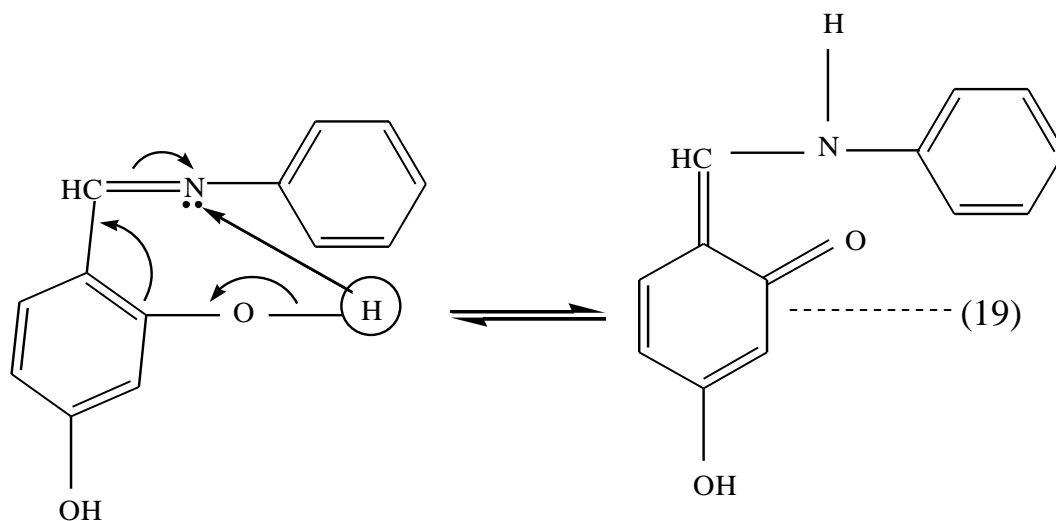


المركبات كافة في المدى المحصور بين  $(3385.75\text{cm}^{-1} - 3090.25)$ . وهذا يؤدي إلى عدم وجود أيّ مجاميع هيدروكسيلية حرة، كذلك بسبب قصر المسافات البينية بين الجزيئات خصوصاً في الحالة الصلبة، وهذا يؤدي بدوره إلى تقوية الأواصر الهيدروجينية.

٢. ظهور ترددات حزم م جاميع الأزوميثاين  $^{[22]}$  ( $\nu_{C=N}$ ) في المدى المحصور بين  $(1634.60 - 1610.00\text{cm}^{-1})$  بشدد قوية أو متوسطة في المركبات كافة باستثناء المركب الأول لعدم احتوائه على هذه المجموعة. وقد جاء هذا الكلام منسجماً مع بعض الأدبيات <sup>1, 2</sup> [213, 215].

٣. ظهور ترددات حزم مجاميع النترو  $^{[23]}$  ( $\nu_{NO_2}$ ) في المدى المحصور بين  $(1505.63 - 1522.77\text{cm}^{-1})$  بشدد قوية في المركبات الثلاثة الأخيرة لاحتوائها على هذه المجموعة. وعدم ظهور هذه الحزمة في بقية المركبات لعدم احتوائها على هذه المجموعة.

٤. ظهور ترددات لحزم بشدد نسبية ضعيفة في المدى المحصور بين  $(1700.00 - 1750.22\text{cm}^{-1})$  العائدة إلى مجموعة الكاربونيل  $^{[23]}$  يبدو غير مألوفٍ مع الهيئة التركيبية للمركبات كافة باستثناء المركب الأول الحاوي على مجموعة الكاربونيل الذي أظهر حزمة قوية بتردد  $(1717.32\text{cm}^{-1})$ . إذ إن المركبات المرقمة (2-15) لا تحتوي على مجموعة الكاربونيل، ويُعزى ظهور ترددات مثل هذه الحزم فيها إلى حدوث ظاهرة التوتومية <sup>[216]</sup> وعلى سبيل المثال، في المعادلة الآتية ما يؤيد حدوث ظاهرة التوتومية:-



**Enol form**

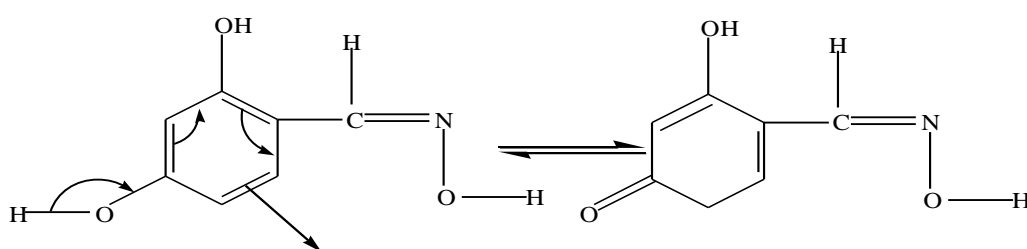
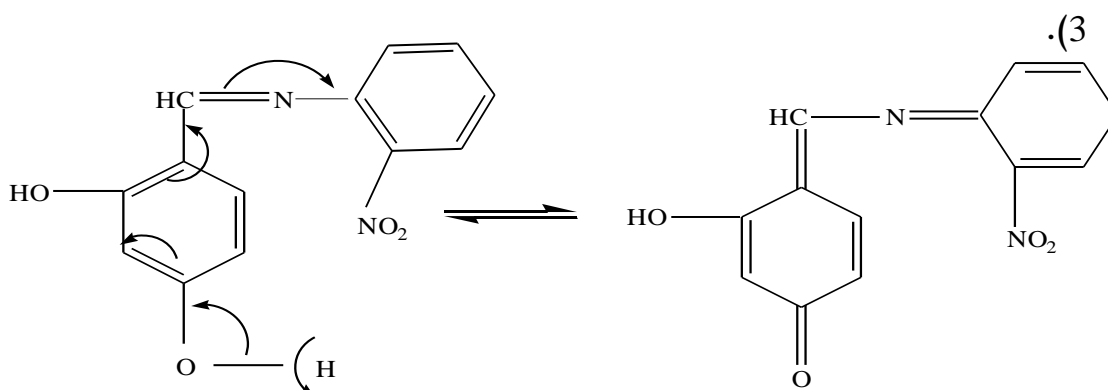
**Keto form**

وبذلك يتضح وجود المركبات كافة باستثناء المركب الأول بالهيئتين الأينولية والكيتونية معاً.

٥. ظهور ترددين لحزمتين بشدد نسبية متفاوتة في كل مركب عدا المركبات المرقمة (5، 6، 12، 13، 14 و 15) تعود إلى المجموعتين  $(\phi - C)^{[23]}$  الموجودتين في المركبات

كافة وفي المدى المحصور بين ( $1517.90\text{cm}^{-1} - 1428.24$ ). أما سبب عدم ظهورها في المركبات المذكورة آنفاً فيعود إلى التوتومرية<sup>[216]</sup> لتحول المركب إلى الهيئة الكيتونية.

٦. ظهور ترددات امتطاطية خاصة بالحلقة الاروماتية ( $U_{Ph}$ ) في المدى المحصور بين ( $1581.36 - 1608.39\text{cm}^{-1}$ ) وبشدد قوية (strong) في المركبات المرقمة (1، 2، 4، 5، 7، 9، 10، 12 و 15)، وعدم ظهور مثل هذه الحزمة في بقية المركبات يعزى إلى حدوث ظاهرة التوتومرية<sup>[٢٣]</sup> التي تعمل على تحطيم الحلقة الاروماتية في مثل هذه المركبات، والمخطط الآتي يوضح مثلاً نموذجياً على التحولات التوتومرية الحاصلة في المركبين (13، 3).



المخطط (1)

التحولات التوتومرية الحاصلة في المركبين (13 ، 3)

### ج- الطرائق الطيفية لتشخيص الأواصر الهيدروجينية

#### 1- الأطياف الالكترونية :-

تُعد قياسات الأطياف الالكترونية إحدى طرائق التنبؤ عن الأواصر الهيدروجينية في الاوكزيمات<sup>[21,18,1]</sup> وقواعد شيف<sup>[1,21]</sup>، فقد قيست الأطياف الالكترونية للمركبات المحضرة كافة قيد الدراسة وفي مذيبين إحداهما مستقطب مثل الماء والآخر غير مستقطب مثل البنزين، وشخص نوع الانتقال الالكتروني بواسطة قيمة معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon_{\max}$ ) للمركبات كافة. والجدول رقم (3)، يبين الحزمة القصوى للأطياف الالكترونية لكافة المركبات المحضرة.

## الجدول (3)

قياسات الأطياف الالكترونية لمحاليل ( $10^{-4}$  M) لكافة المركبات المحضرة قيد الدراسة

Comp. No.	Symbol of 2,4 Comp. Derivatives	Water			Benzene			Wave Number ( $\bar{\nu}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\times (10^{-6})$ in		$(\bar{\nu}) \times (10^{-6})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type of Transition	H.b.
		$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Water	Benzene			
1	DHBAL	274.0	0.630*	630	281.6	0.753*	753	3649.6	3551.1	+98.5	$n \rightarrow \pi^*$	✓
2	Syn DHBO	270.4	0.608	6080	262.4	1.240	12400	3698.2	3811.0	-112.8	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
3	Anti DHBO	275.6	0.488	4480	264.4	0.492	4920	3628.5	3782.2	-153.7	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
4	DHBA	280.4	0.105	1050	254.8	1.675	16750	3566.3	3924.7	-358.4	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
5	DHB - o - HA	278.2	0.204	2040	262.0	2.120	21200	3594.5	3816.8	-222.3	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
6	DHB - m - HA	281.0	0.177	1770	277.8	0.439	4390	3558.7	3599.7	-41.0	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
7	DHB - p - HA	256.0	0.045	450	285.5	0.051	510	3906.3	3502.6	+403.7	$n \rightarrow \pi^*$	✓
8	DHB - o - AA	256.0	0.085	850	308.1	0.093	930	3906.3	3245.7	+660.6	$n \rightarrow \pi^*$	✓
9	DHB - p - AA	286.0	0.140	1400	264.1	0.171	1710	3486.8	3786.4	-299.6	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓



تعيين الهيئات التركيبية المشتقة من ٢، ٤ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد ...

10	DHB - o - MA	280.8	1.112	11120	258.7	1.680	16800	3563.8	3865.5	-301.7	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
11	DHB - m - MA	281.0	0.090	900	297.0	0.013	130	3558.7	3367.0	+191.7	$n \rightarrow \pi^*$	✓
12	DHB - p - MA	418.8	0.361	3610	297.7	0.103	1030	2387.8	3359.1	-971.3	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
13	DHB - o - NA	283.0	1.390	13900	265.6	1.199	11990	3533.6	3765.1	-231.5	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
14	DHB - m - NA	279.2	0.517	5170	279.0	1.066	10660	3581.7	3584.2	-2.5	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓
15	DHB - p - NA	379.4	0.369	3690	344.2	1.331	13310	2635.7	2905.3	-269.6	$\pi \rightarrow \pi^*$	✓

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{water}} - \bar{\nu}_{\text{benzene}}$$

\* تعني التركيز =  $10^{-3} \text{ M}$



يتبين من الجدول (3) أن قيم معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon_{\max}$ ) للمركبات بالأرقام (1، 7، 8 و 11) هي أقل من ( $10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) مما يدل على أن الانتقال الإلكتروني في هذه المركبات هو من نوع  $[\pi \rightarrow \pi^*]$ . ويُستدل من قيم ( $\Delta U$ ) الموجبة مع انتقال من نوع  $(n \rightarrow \pi^*)$  بأن المركبات ذات الأرقام (1، 7، 8 و 11) تكون أواصر هيدروجينية [21]. كما يتبين من الجدول نفسه أن قيم معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon_{\max}$ ) للمركبات المتبقية هي أكبر من ( $10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) مما يدل على أن الانتقال الإلكتروني في بقية المركبات كان من نوع  $[\pi \rightarrow \pi^*]$ . ويُستدل من قيم ( $\Delta U$ ) السالبة مع انتقال من نوع  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  بأن المركبات المتبقية تكون أواصر هيدروجينية [21] أيضاً، وهذا يعني أن المركبات المدروسة كافة في بحثنا هذا تكون أواصر هيدروجينية، أما نوعية الأواصر فهي غير واضحة فيما إذا كانت ضمنية أم بيئية.

## 2- أطيف الأشعة تحت الحمراء

بعد التأكد من وجود الأصرة الهيدروجينية في المركبات المحضرة من خلال الأطيف الإلكترونية، ولغرض إثبات نوع الأواصر فقد أُجريت قياسات تمهيدية لأطيف الأشعة تحت الحمراء لكافة المركبات في الحالة الصلبة، وكما موضح في الجدول (2) إذ تبين ظهور ترددات عريضة في المدى ( $3090.25-3385.75\text{cm}^{-1}$ ) والتي تعود إلى الأصرة الهيدروجينية، وللتأكد من وجود الأواصر الهيدروجينية ومعرفة نوعها تم قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات كافة المحضرة في الحالة السائلة في مذيب البنزين وكما يأتي:-

أُذيبت كافة المركبات المحضرة في مذيب البنزين الذي تم اختياره لتسهيل تشخيص نوع الأواصر الهيدروجينية في المركبات كافة، على الرغم من قدرة هذا المذيب على تكوين أواصر هيدروجينية [22] من نوع ( $\pi$ -type) وذلك من خلال قابليته على استقبال بروتون (proton acceptor solvent)، فلن طاقة الأصرة التي يكونها تكاد تكون قليلة جداً مقارنة مع الأصرة الهيدروجينية الحقيقية المتكونة، لذا يعد هذا المذيب ملائماً لاستخدامه في قياسات أطيف الأشعة تحت الحمراء، لذا فقد درست أطيف المركبات بت ركيـز ( $10^{-3}\text{M}$ ) في مذيب البنزين وبعد التخفيف بنسبة (1:3) وقيست في المنطقة المحصورة بين ( $3000-4000\text{cm}^{-1}$ ). أما الجدول (4) فيبين خلاصة تلك القياسات، والتي تبين احتواء المركبات كافة على أواصر هيدروجينية بيئية. يضاف إلى ذلك وجود الأواصر الهيدروجينية الضمنية بأل مركبات 7، 10-13. هذا فضلاً عن الاهتزازات الامتطاطية  $\nu_{C-H}$  و  $\nu_{O-H}$  للمركبات كافة.

## - الاستنتاجات

١. اشتملت الدراسة على تحضير المركب الأساس أو الأم (2 ، 4- ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد). وحضرت منه أربعة عشرة مركباً أيمينياً، إثنان منهما بهيئتي (Syn) وأنتي (Anti) أوكزيم، والبقية بهيئة قواعد شيف حاوية على مجاميع معوضة مثل (OH، NH<sub>2</sub>، CH<sub>3</sub> و NO<sub>2</sub>) في مواقع مختلفة.
٢. شُخصت المركبات المحضرة كافة في (١) باستعمال طرائق كيميائية وفيزيائية . كما تمت الاستعانة بالأطياف الالكترونية وأطياف الأشعة تحت الحمراء للتأكد من صحة تراكيبها.
٣. أثبتت قياسات ودرجات الانصهار وجود فروقات بين القيمتين العملية والنظرية وبالتحديد في المركب (Syn DHBO). عُرِي هذا التباين إلى اختلاف درجات تكتل الاوكزيم أثناء التحضير والمطابق للأدبيات<sup>[13, 16, 17]</sup>.
٤. أكدت قياسات الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة كافة في مذيب البنزين على احتواء المركبات المحضرة كافة على أواصر هيدروجينية ضمنية . فضلاً عن قدرة المركبات المرقمة (٧ ، ١٠ ، ١١ ، و ١٣) على تكوين أواصر هيدروجينية بينية أيضاً . فضلاً عن إثبات وجود الأواصر الهيدروجينية غير الواضحة النوعية باستخدام الأطياف الالكترونية.
٥. أثبتت تواجد قواعد شيف كافة المرقمة (3-15) بهيئات أيون الزويتتر<sup>[18, 19]</sup> المدعم بدرجات الانصهار العالية والذوبانية العالية لها في مذيب الماء.

## أطياف الأشعة تحت الحمراء لكافة المركبات المحضرة قيد الدراسة في مذيب البنزين

Comp. No.	Symbol of 2,4 Comp. Derivatives	الأعداد الموجية المحصّلة من أطياف الـ (I.R.) بـ (cm <sup>-1</sup> )			
		$\bar{U}_{C-H}$	$\bar{U}_{O-H}$	$\bar{U}_{H.b.}$	Trisubstituted Benzene
1	DHBAL	3038.53(s)	3037.18(s) 3092.81(s)	3449.10(b)*	3612.76(m) 3644.44(m) 3697.30(s)
2	Syn DHBO	3036.05(s)	3071.20(s) 3090.72(s)	3447.24(b)*	3610.73(m) 3642.57(s) 3695.18(s)
3	Anti DHBO	3039.27(s)	3071.00(s) 3091.00(s)	3449.49(b)*	3612.79(m) 3644.51(s) 3697.46(s)
4	DHBA	3035.00(s)	3069.00(s) 3093.93(s)	3450.01(b)*	3612.83(m) 3644.35(s) 3697.34(s)
5	DHB – o – HA	3039.08(s)	3069.01(s) 3092.96(s)	3449.88(b)*	3612.91(m) 3644.44(s) 3697.33(s)
6	DHB – m – HA	3038.96(s)	3073.00(s) 3092.77(s)	3449.00(b)*	3612.88(m) 3644.44(s) 3697.40(s)
7	DHB – p – HA	3037.00(s)	3070.00(s) 3095.15(s)	3450.07(b)* 3488.95(b)**	3612.86(m) 3644.38(s) 3697.35(s)
8	DHB – o – AA	3039.51(s)	3070.00(s) 3091.00(s)	3449.93(b)*	3612.83(m) 3644.33(s) 3697.34(s)
9	DHB – p – AA	3039.51(s)	3070.00(s) 3091.00(s)	3449.93(b)*	3612.83(m) 3644.33(s) 3697.34(s)
10	DHB – o – MA	3037.90(s)	3072.00(s) 3089.00(s)	3449.78(b)* 3489.00(b)**	3612.80(m) 3644.36(s) 3697.37(s)
11	DHB – m – MA	3039.29(b)	3072.87(s) 3092.70(s)	3449.65(b)* 3489.65(b)**	3612.75(m) 3644.45(s) 3697.41(s)
12	DHB – p – MA	3038.34(s)	3071.00(s) 3090.00(s)	3449.99(b)*	3612.82(m) 3644.44(s) 3697.46(s)
13	DHB – o – NA	3038.00(s)	3071.00(s) 3090.27(s)	3449.98(b)* 3489.36(b)**	3612.70(m) 3644.36(s) 3697.34(s)
14	DHB – m – NA	3039.00(s)	3070.00(s) 3095.28(s)	3449.98(b)*	3612.75(m) 3644.41(s) 3697.36(s)
15	DHB – p – NA	3032.82(s)	3070.98(s) 3090.65(s)	3447.82(b)*	3610.78(m) 3642.54(s) 3695.46(s)

\* = intra ; \*\* = inter

## References

1. Ed. S. Patai, The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond, John Wiley, (1960), PP.50-61.
2. A. S. P. Azzouz and S. S. Othman, J. Edu. Sci. 48, 32, (2001).
3. A. S. P. Azzouz and A. A. S. Siddieq and E. Z. Sulyman, J. Edu. Sci., 51, 83, (2001).
4. A. S. P. Azzouz, Spectroscopy Letters, 28, 1, (1995).
5. J. B. Longeneckev and E.E.Snell, J. Amer. Chem. Soc, 79, 142, (1957).
6. G. Yamagishi, Jap. Pat. (1957), Cited from Chem. Abst., 56, 10170b, (1962).
7. C. A. Henry, U. S. Pat. 3, 398, 170 (1968), Cited from Chem. Abs. 69, 68022, (1968).
8. A. A. H. Saeed and G. T. Matti, Indian J. Chem., 18B, 338, (1979).
9. A. A. H. Saeed, A. W, Sultan, S. A. Selman and N. A. Abood, Can. J. Spectros. 28,104, (1983).
10. A. A. Saeed, J. Chem. Eng. Data, 29, 358, (1984).
11. A. I. Vogel, A Text Book of Practical Organic Chemistry, Including Qualitative Organic Analysis, 3<sup>rd</sup>.ed., Longman, (1964), London, pp.622-703 .
12. M. M. AL-Niemi, Ph. D Thesis, Mosul University, (2005).
13. J. R. Majer and A. S. P. Azzouz, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 79, 675, (1983).

١٤. جون ب انتركين و ريكولاس كيرونير، تشخيص المركبات العضوية، بتوجمة موفق ياسين شنداله، روعة غياث الدين صالح ونزارحسن الجبور مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، (1986).

15. R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and physics, 2nd ed., Boca Raton Floride, (1981) P.C-123.
16. A. S. Azzouz and N. A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 1, 20, 2002.
17. A. S. Azzouz and N. A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 16, 93, (2004).
18. A. S. Azzouz and Kh. I. Al-Niemi, J. Edu. Sci., 16, 1, 59, (2004).
19. A. Albert and E. P. Sergeant, The Determination of Ionization constants, 3rd ed., Chapman and Hall, (1984), P.126-128 .
20. A. N. O. Agha, Determination of stability constants and the Study of the factors Affecting on their values of some Azo dye Formation.
21. G. C. Pimental and A. L. Mecellan, The Hydrogen Bond, Freeman, W. H. San Francisco, New York, (1960), pp.125-195 .