

دراسة مقارنة لبعض قيم ثوابت التآين للأحماض الاوكزيمية والفينولية المشتقة من المركبات الكاربونيلية الاروماتية والاليفاتية

عادل سعيد عزوز مأثر عبد الإله الزبيدي

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

2010 / 06 / 27

الاستلام

2009 / 11 / 01

Abstract

The project includes on the determination of ionization constants k_n for thirteen acidic new imines as derived form aliphatic and aromatic ketones with different aldehydes, where n is the number of acid. These acids contain acid groups in a forms of oxime, phenol or their mixture. The study led to a comparison of ionization constants for the acidic similar compounds in a forms of oximes and phenols.

A simple, rapid and precise conductivity method is used for the determination of ionization constants for acids. Generally, the values of ionization constants for acids under study are found to depend mainly on the following factors:-

The structure of acid, the ambient temperature and the nature of inter or intra molecular hydrogen bonding in acids under study.

خلاصة

تضمن البحث على تعيين ثوابت التآين K_n ومقارنتها لثلاثة عشر حامضاً ايميانياً جديداً مشتقاً من كيتونات اليفاتية واروماتية مختلفة و الدهايدات حيث n هو رقم الحامض. تحوي هذه الحوامض على مجاميع حامضية في تركيب الفينول والاكزيم ومزيجيهما كما اجريت مقارنة ثوابت التآين المركبات المتشابهة سواءاً كانت اوكزيمية او فينولية مع بعضها.

استعملت طريقة التوصيل الكهربائي وهي بسيطة , سريعة ودقيقة في تقدير قيم ثوابت التآين للأحماض. بشكل عام كانت هذه القيم معتمدة بشكل أساسي على عدد من العوامل هي:- تركيب الحامض، درجة حرارة وطبيعة الأواصر الهيدروجينية سواءاً كانت بينية او ضمنية في الحوامض قيد الدراسة.

المقدمة

هذه الدراسة امتدادا لمجموعة من الدراسات التي قام بها العديد من الباحثين حول الأواصر الهيدروجينية⁽⁴⁻¹⁾ في الاحماض العضوية، تلتها دراسات اخرى في مجال تعيين pka لعدد من الاحماض العضوية مثل البنزالدوكزيم⁽⁷⁻⁵⁾ وبعض معوضاتها وبعض الایمينات (Imines) ومعوضاتها والداي بنزاميد DiBenzamide⁽⁸⁾ الجديدة مع مركبات متعددة أخرى فضلا عن دراسة التأصر الهيدروجيني في المركبات المحضرة وتأثير مثل هذا التأصر على حامضية المركبات.

ان تعيين قيم pKa له اهمية بالغة في المجالات العلمية التي تخص الحياة العامة منها التطبيقات⁽⁹⁾ الطبية والصيدلانية.

لذلك قام الباحثين قامو بتحضير⁽¹⁰⁻¹²⁾ العديد من الایمينات الالیفاتية او الاروماتية ومن الالدهايدات والکیتونات المختلفة وبالهیئات الاوكزيمية او قواعد شيف.

مؤخراً قام باحثين⁽¹³⁾ بتعيين ثوابت التأين لعدد من الاوكزيمات وقواعد شيف الفينولية المشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون باستخدام طريقة المواصلة الكهربائية. حيث كانت الطريقة سريعة وبسيطة دقيقة لتقدير ثوابت تأين لتلك المركبات.

البحث الحالي هو استمرار للدراسة الاخيرة وهو يعنى بتعيين ثوابت التأين الحامضية للاحماض الاوكزيمية والفينولية الجديدة المشتقة من المركبات الكيتونية الاروماتية والالیفاتية، ومقارنة المتشابهة منها هذه الدراسة ستفتح آفاق مستقبلية لدراسات لاحقة.

العملي

المواد الكيماوية الأولية المستعملة في البحث هي مجهزة من شركتي Fluka و BDH وقد استعملت مباشرة بدون تنقية.

حضرت كافة الایمينات وتهيئاتها الاوكزيمية والفينولية بطريقة قياسية¹⁴ وشخصت بالطرائق الفيزيائية⁽¹³⁾ المشتمة على قياس اطياف الاشعة فوق البنفسجية UV، والاشعة تحت الحمراء IR ودرجة الانصهار، هذا بالإضافة الى الكشوفات النوعية الكيماوية.

الأجهزة المستعملة

1. جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية ثنائي المسار صنع شركة Shimadzu موديل UV-Vis 1601 حيث استخدمت فيه خلايا كوارتز متناظرة بأبعاد 1×1×1سم³. تم قياس كافة المحاليل ضد المحلول الصوري.
2. جهاز الأشعة تحت الحمراء صنع شركة Pye Unicam موديل SP1100 باستخدام اقراص KBr للمواد الصلبة.

3. جهاز المواسلة الكهربائية من نوع Wissen Schaftlich Technisches .D.8120 Welhim

4. حمام مائي نوع Memmert لغرض تنظيم درجة الحرارة.
الجدول (1) يبين التسمية والصيغ التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحضرة.

النتائج والمناقشة

تعيين ثابت التآين:

استعملت طريقة التوصيل الكهربائي بوصفها سريعة وحساسة وهي مهمة لتعيين ثوابت تآين الأحماض قيد الدراسة وعلى الأحماض المرقمة (1-13). ان طريقة التوصيل الكهربائي وكما أسلفنا سابقا هي طريقة جيدة وقد استعملت سابقا في تعيين ثوابت التآين حوامض⁽¹³⁾ مختلفة.

لاجل ذلك ينبغي استخراج التوصيل المكافئ للالكتروليت ويعبر عن التوصيل المكافئ من خلال العلاقة :-

$$\Lambda = \frac{1000K}{C} \dots\dots\dots(1)$$

Λ = التوصيل المكافئ للالكتروليت عند أي تركيز .

K = التوصيل النوعي، C = التركيز العياري (مكافئ/لتر).

وكما معروف ان هناك نوعين من الالكتروليتات وهي الالكتروليتات اما القوية -Strong Electrolytes والتي تعطي خطوطا مستقيمة عند رسم العلاقة بين التوصيل المكافئ للالكتروليتات وعند درجات حرارية ثابتة ضد الجذر التربيعي للتركيز أو الالكتروليتات الضعيفة Weak-Electrolytes تعطي منحنيات عند نفس درجة الحرارة والذي استنتج العلاقة المهمة عند مد الخطوط المستقيمة للالكتروليتات القوية إلى حد التخفيف اللانهائي تعطي ما يسمى بالتوصيل المكافئ النهائي أو التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (Λ_0) ومن مقطع كل معادلة وبالاتماد على المعادلة (2) والتي منها :-

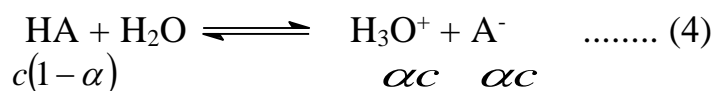
$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{C} \dots\dots\dots(2)$$

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \dots\dots\dots(3)$$

اذ ان: λ_0^- و λ_0^+ هي المواسلة الايونية المكافئة عند التخفيف اللانهائي للايونين السالب والموجب على التوالي.

طبقت المعادلة (2) على الالكتروليتات القوية كافة مثل ملح الصوديوم للأحماض العضوية المحضرة (NaA)، اما بالنسبة لمادتي HCl, NaCl فقد تم حساب Λ_0 لهما بدرجات

حرارية مختلفة (20 و 30 و 40 و 50 و 60)°م. واستعملت نفس القيم المستحصلة بدراسة⁽¹³⁾ سابقة اما بالنسبة لتأيّن الحامض الضعيف مثل HA فانه يحدث تأيّن جزئي في الماء ويمكن كتابة معادلة تأينه على النحو الاتي:



وقد مهدت مقترحات ارهينيوس الطريق في كيفية حساب درجة تفكك الالكتروليت (α) من القيم العملية والتي حصل عليها من قياسات المواصلة حسب العلاقة التالية⁽¹³⁾:

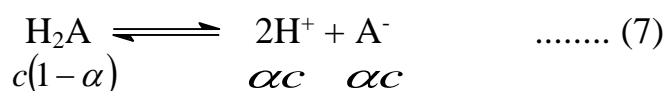
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \dots\dots\dots(4)$$

ويعبر عن ثابت التأيّن الستكويومتري لحامض HA بالعلاقة:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \dots\dots\dots(5)$$

$$\therefore K_1 = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \dots\dots\dots(6)$$

وبنفس الطريقة لحامض ثنائي الهيدروجين H_2A فان تأينه يحصل وفق المعادلة:



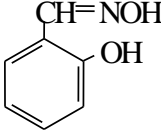
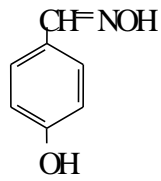
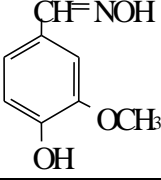
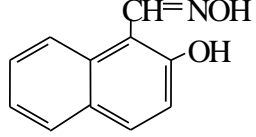
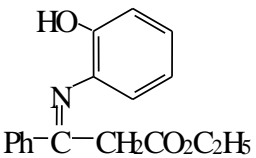
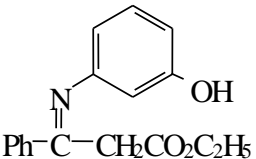
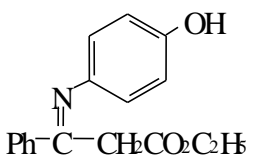
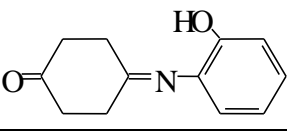
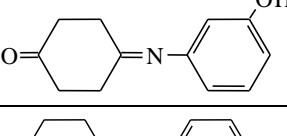
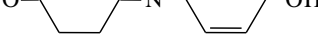
وكذلك فان ثابت تأينه K_2 يعبر عنه بالعلاقة:

$$\therefore K_2 = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha} \dots\dots\dots(8)$$

الجدول (2) يوضح قيم ثوابت تأيّن الأحماض كافة وبدرجات الحرارة الخمسة.

الجدول (1): التسمية والصيغ التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحضرة

Comp. No.	Structure	Nomenclature	Melting point (°C)	
			Lit.	Pract.
1		Ethyl benzoyl acetate oxime		142-144
2		Cyclohexanone oxime-2-one		140
3		Cyclohexanone oxime-4-one		162-165

4		2-Hydroxybenzaldehyde oxime	63*	61
5		4-hydroxybenzaldehyde oxime	72*	94
6		3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde oxime		138-140
7		2-Hydroxy-1-naphthylaldehyde oxime		133-140
8		Ethyl-3-phenyl-3-(2-hydroxy iminophenyl) propionate		159-167
9		Ethyl-3-phenyl-3-(3-hydroxy iminophenyl) propionate		81-93
10		Ethyl-3-phenyl-3-(4-hydroxy phenyl) propionate		170-177
11		2-Hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one		68-70
12		3-Hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one		67-77
13		4-hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one		78-80

جدول (2): ثوابت التآين K_n الاوكزيميتية او قواعد شيف الفينولية للأحماض تحت الدراسة وبدرجات حرارية محصورة بين (20-60)م

ثابت تآين الحامض K_n							
درجة الحرارة م	$K_1 \times 10^9$ (M)	$K_2 \times 10^9$ (M)	$K_3 \times 10^9$ (M)	$K_4 \times 10^9$ (M)	$K_5 \times 10^9$ (M)	$K_6 \times 10^9$ (M)	$K_7 \times 10^9$ (M)
20	12926.3382	255.9982	317.8856	0.0039	0.0045	0.0205	0.0050
30	15412.5115	245.3432	348.0640	0.0046	0.0049	0.0283	0.0056
40	16344.8460	313.9708	371.6456	0.0107	0.0096	0.0339	0.0107
50	20075.8085	333.1312	399.2578	0.0139	0.0144	0.0636	0.0150
60	20222.5314	397.7878	346.7247	0.0396	0.0198	0.1042	0.0229

درجة الحرارة م	$K_8 \times 10^9$ (M)	$K_9 \times 10^9$ (M)	$K_{10} \times 10^9$ (M)	$K_{11} \times 10^9$ (M)	$K_{12} \times 10^9$ (M)	$K_{13} \times 10^9$ (M)
20	71.5856	132.5701	134.5978	71.2356	54.1015	98.4318
30	90.9088	172.1646	140.5429	79.0978	69.8085	106.4946
40	106.3078	225.5118	185.6250	100.2203	89.7785	129.9809
50	174.6217	280.3657	214.4328	132.8158	109.8302	164.0128
60	252.3362	341.8978	265.6612	152.9997	137.8463	199.8999

مقارنة ثوابت التآين بين الاوكزيمات الاروماتية:

اشتملت هذه الفقرة على الاوكزيمات ذات التراكيب الواردة في الجدول (1) وبتسلسل بالارقام (4-6).

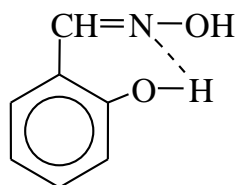
الاوكزيمين (5 و6) يحتويان على اواصر هيدروجينية بينية اما بالنسبة إلى الاوكزيم رقم (4) يحتوي على اصرة هيدروجينية ضمنية، اثبتت دراسات متعددة ان نوع الاصرة الهيدروجينية لها تأثير مباشر⁽¹⁵⁾ على ثابت التآين. ذلك يعني سهولة مقارنة مركبي (5 و6) وبتبوت درجة الحرارة، اما الاوكزيمات الاربعة (4-7) فان كل منها يحتوي على مجموعتي (OH) احدهما فينولية والاخرى اوكزيمية، نظريا ان قيم pK_a لكلتا المجموعتين (OH) الفينولية والاوكزيمية تكون متقاربة⁽¹⁵⁾. لذلك فمن الصعب تمييزها بالطرق المجاهدية، التوصيلية والطرائق الاخرى المستعملة في تعيين ثوابت تآين الأحماض وذلك لان الفرق¹⁵ بينهما هو اقل من (2.7) وحدة pK_a .

لذلك نعتقد ان قيم ثوابت التآين المستحصلة عمليا على المركبات (5,6) ستكون معدل القيمتين للمجموعتين الفينولية والاوكزيمية من مجاميع (OH).

وبالرجوع إلى الجداول (2) نلاحظ ان ثابت التآين لاوكزيم (6) هي اعلى من قيم ثوابت التآين لاوكزيم (5). نعتقد ان السبب وجود مجموعة الايثر كمجموعة اضافية في اوكزيم (6) بالمقارنة مع الاوكزيم (5). ان مثل مجموعة الايثر وكما اكدته الادبيات هي مجموعة ساحبة للالكترونات⁽¹⁶⁾ حسب التأثير الحثي لها، كذلك عدم حدوث ظاهرة الرنين في موقع ميتا لمركب (6) ولمجموعة الايثر جاء هذا الكلام مطابقا مع ثابت المعوض لمجموعة المعوض الايثر في موقع ميتا أي قيمة (σ_m) للمجموعة المذكورة والبالغة (+0.115) الاشارة الموجبة للقيمة تعني ان هذه المجموعة ساحبة⁽¹⁷⁾ للالكترونات.

اما مجموعة (OH) في المركب (6) مجموعة دافعة للالكترونات في موقع بارا حسب تأثيرها الرنيني وان وجود مجموعة الميثوكسي (OCH_3) في موقع ميتا تعد ساحبة للالكترونات ان تغلب ظاهرة السحب لمجموعة (OCH_3) في موقع ميتا على تأثير الدفع لمجموعة (OH) في موقع بارا هذا يؤدي الى ان الجزيئة تعمل على تقليل الكثافة الالكترونية حول مجموعة ($CH=N-$) والتي بدورها تعمل على ضعف اصرة (O-H) وهذا بدوره ادى إلى زيادة قيمة ثابت التآين وبالتالي زيادة حامضية المركب (6).

وعند مقارنة ثابت تآين اوكزيم رقم (4) مع ثابت التآين اوكزيم رقم (5) و(6) نلاحظ تشابه الصيغ الكيميائية أي كون هذه الاوكزيمات الثلاثة مركبات اروماتية الفارق الوحيد بينهما هو ان الاوكزيم (4) يحتوي على اصرة هيدروجينية ضمنية سداسية الاضلاع والموضحة في الصيغة الاتية:

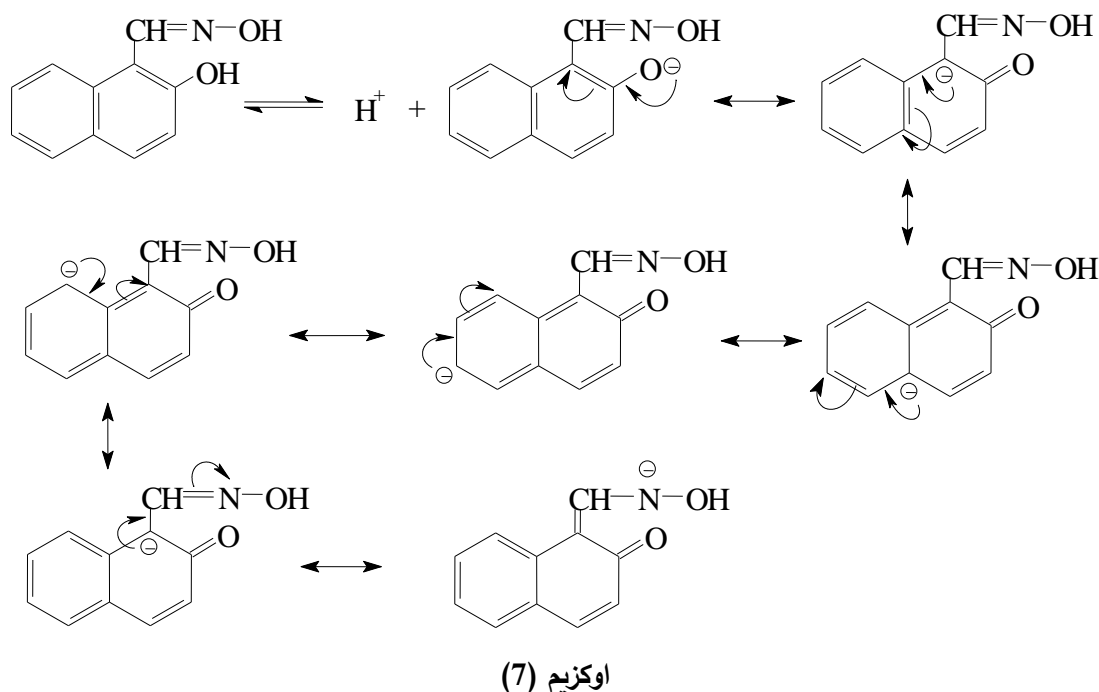


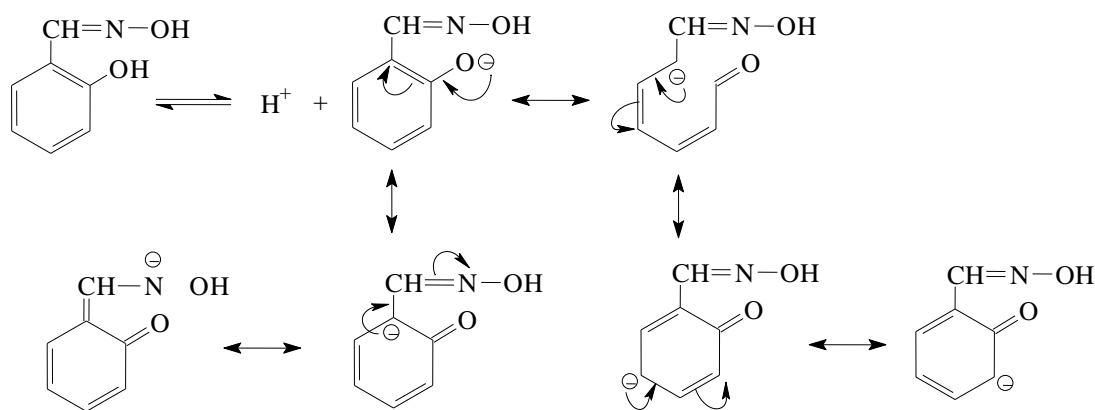
اما الاوكزيمين (5) و(6) فانهما يحتويان على اصرة هيدروجينية بينية. ان طبيعة الاواصر الهيدروجينية سواء كانت ضمنية أو بينية قد تغير أي قد تزيد أو تقلل من ثوابت التآين المركبات وعند اجراء المقارنة تحت ظروف ثابتة. مثل ثبوت درجة الحرارة والمذيب المستعمل، بعبارة اخرى ان الاصرة الهيدروجينية الضمنية الموجودة في الاوكزيم (4) عملت على تقليل قيمة ثابت التآين⁽¹⁸⁾ ودرجات حرارة (20 و 30 و 50).

مقارنة بين الاوكزيمين الاروماتيين المشتقين من البنزالديهايد والنفثالديهايد:

تتضمن هذه الفقرة مقارنة اوكزيمين اروماتيين بالارقام (4 و 7) والحاويين على حلقة أو حلقتين اروماتيين على الترتيب. المقارنة تجري في خمسة درجات حرارية الموضحة في الجدول (2) التشابه الموجود بين كلا الاوكزيمين هو احتواؤها على اصرة هيدروجينية ضمنية وبحلقة سداسية بين OH الفينولية وذرة النتروجين الاوكزيمية.

عند مقارنة ثوابت التآين للاوكزيم (7) مع الاوكزيم (4) وبثبوت درجة الحرارة نلاحظ ان ثابت التآين للاوكزيم (7) هو اعلى من ثابت التآين للاوكزيم (4). توضح ان زيادة استقرارية الايون السالب الناتج من عملية التآين لاوكزيم (7) بالمقارنة مع اوكزيم (4) الموضح في المخطط الاتي الذي يظهر ان الاشكال الرنينية لاوكزيم (7) هي سبعة ولاوكزيم (4) هي ستة حسب الأشكال الآتية:





اوكريم (4)

ان زيادة الاشكال الرنينية تعني زيادة استقرارية الايون السالب من خلال انتشار الشحنة السالبة على مساحة اكبر أي سهولة التأين. جاء هذا الكلام مطابقاً⁽¹⁶⁾ لدراسات سابقة في هذا المجال.

مقارنة ثوابت التأين اوكريمات مشتقة من 1,2 and 1,4-Cyclohexadiones

تشمل هذه الفقرة دراسة تعيين ثابت التأين لاوركريمات (2 و 3) الواردة في الجدول (2). عند الاطلاع على الصيغة التركيبية نلاحظ انهما متشابهين، باستثناء احتواء الاوكريمين (2 و 3) على اصرة هيدروجينية ضمنية وبينية على الترتيب كما اوضح ذلك بدراسة⁽¹³⁾ سابقة والمقارنة تجري عند ثبوت درجة الحرارة والمذيب.

ونلاحظ أن قيم ثابت التأين لاوركريم (3) هو اعلى من قيم ثوابت التأين لاوركريم (2). ذلك يعني ان الاصرة الهيدروجينية الضمنية تعمل على تقليل ثابت التأين للمركب (2). جاءت هذه الدراسة مطابقة لما ورد في اوكريم (4) وهو مطابق للادبيات⁽⁵⁾.

تعيين ثابت التأين لاوركريم الفاتي مشتق من اثيل ينزاويل اسيتيت:

Ethyl benzoyl acetate

لدراسة ثابت التأين لمركب رقم (1) نلاحظ ان المركب حاوي على هيدروجين حامضية اوكريمية واحدة، كما اكدت لنا الدراسات الطيفية من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء IR بوجود مجموعة (OH) في حدود (3600) سم⁻¹ والجدول بالرقم (2) يوضح قيم ثوابت التأين وبدرجات حرارية مختلفة وان قيمة (k_{av}) لهذا المركب بدرجة 333 مطلقة بلغت (2.0222×10⁻⁵ M) وان هذه القيمة تمثل القيمة القصوى، وتزداد الحامضية بزيادة درجة الحرارة لهذا المركب. وعند مقارنة ثوابت التأين للاوكريمات الاليفاتية (1-3) نلاحظ ان قيمة ثوابت التأين بدرجات الحرارة الخمسة للاوكريم (1) هي اعلى من قيم ثوابت التأين للمركبين (2 و 3). بعبارة اخرى ان الاصرة الهيدروجينية الضمنية السباعية الاضلاع تؤثر بشكل فاعل ومؤثر على قيمة ثابت التأين بثبوت درجة الحرارة الواحدة.

واخيرا فان الاصرة الهيدروجينية المذكورة توا ظهرت في طيف الاشعة تحت الحمراء في المركب (1) وفي مذيب البنزين وبقيمة $b(3160)$ سم⁻¹.

دراسة مقارنة بين ثوابت التأين قواعد شيف الفينولية:

تشمل هذه الدراسة مقارنة بين ستة مركبات لقواعد شيف الفينولية المشتقة من الكيتونات الالفاتية والاروماتية والمحضرة من اورثو وميتا وبارا امينو فينول نلاحظ في كافة هذه المركبات احتوائها هيدروجين فينولية وحامضية وفي مواقع مختلفة. ايضا لتسهيل هذه الدراسة ستقسم إلى دراستين فرعيتين وهي كما يلي:

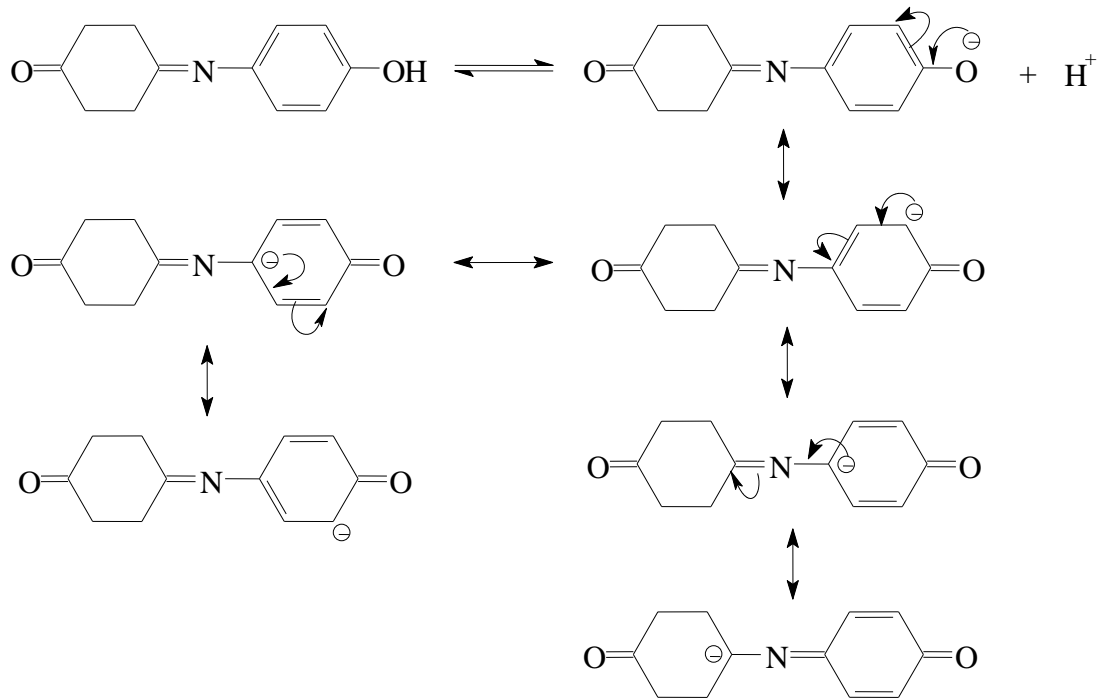
دراسة مقارنة قواعد شيف الفينولية المشتقة من 1,4-cyclohexandione:

تشمل هذه الفقرة مقارنة ثوابت التأين قواعد شيف الفينولية بالارقام (11-13). اثبتت الدراسة احتواء المركبات الثلاثة على اواصر هيدروجينية بينية. قبل مقارنة ثوابت التأين نرى من الضروري اعطاء فكرة بسيطة عن التأثير الكهربائي للمجموعة الفينولية. ان للمجموعة الفينولية⁽⁶⁾ تأثيرين هما تأثير السحب الالكتروني للاوكسجين والمسمى inductive effect وذلك بسبب الكهروسالبية العالية لذرة الاوكسجين بالمقارنة مع ذرتي الكربون والهيدروجين مع تأثير الدفع الالكتروني لذرة الاوكسجين بسبب احتوائها على زوجين من الالكترونات الغير المتأصرة والمسمى Mesmeric or resonance effect ان المركب (11) يمتلك مجموعة فينولية حامضية واحدة في الموقع اورثو كما اكدت الدراسة الطيفية من خلال الاشعة تحت الحمراء IR ظهور حزمة لهذه المجموعة في حدود $b(3700)$ سم⁻¹ وان قيمة K_{11} له تقارن مع الفينول الاصلي لوحدته وبالرجوع إلى الجدول (2) نلاحظ اولا زيادة ثابت التأين بزيادة درجة الحرارة وان K_{11} عند درجة الحرارة 293 مطلقة بلغت $71.2356 \times 10^{-9} M$ للمركب (11) من نفس القيمة للفينول وباللغة $1.32 \times 10^{-11} M$ نفس الكلام ينطبق عند مقارنة K_{12} و K_{13} لقاعدتي شيف بالارقام (12 و 13) مع الفينول. خلاصة ذلك حامضية المركبات الفينولية بالارقام (11-13) هي اعلى من الفينول وذلك بسبب اختلاف الهيئات التركيبية كما موضح بالجدول رقم (1) وهذا امر مألوف ومتوقع. وعند مقارنة حامضية المركبات (11-13) فيما بينها، بثبوت درجة الحرارة نلاحظ ان حامضية هذه المركبات تزداد وفق التسلسل الاتي:

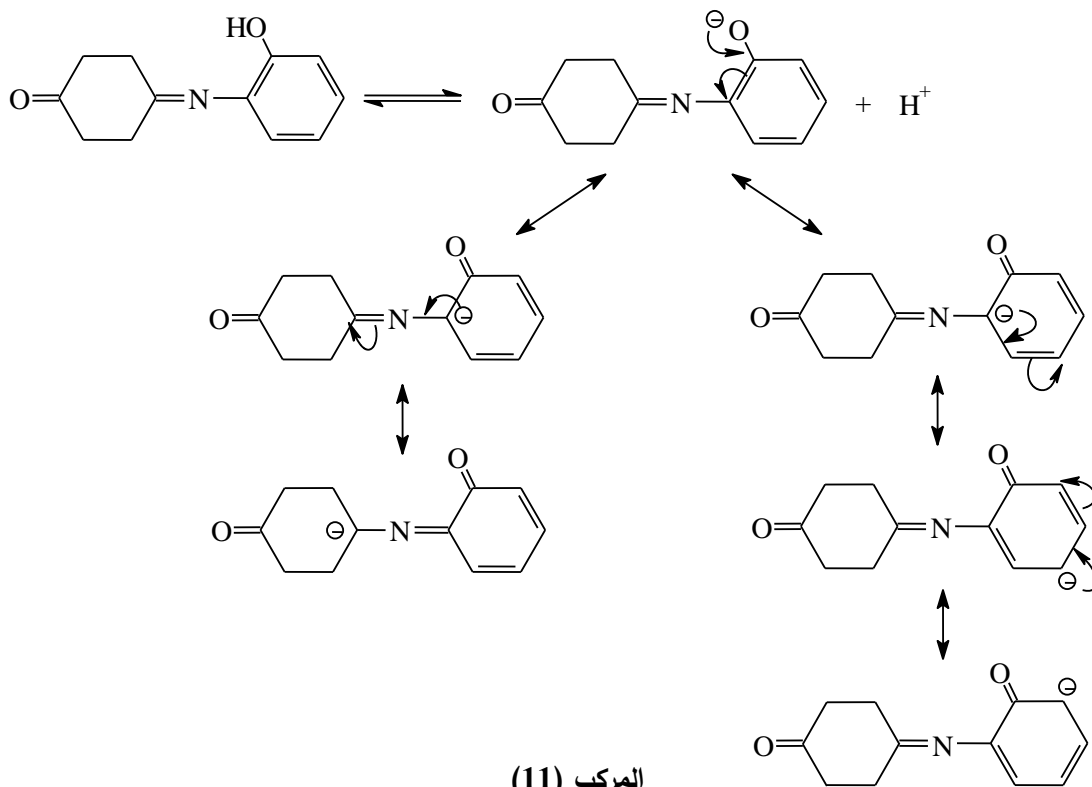
$$12 < 11 < 13$$

المركبين 13 و 11 يحويان على مجاميع فينولية وبموقعي بارا واورثو على الترتيب، علي حين يحوي المركب 12 على نفس المجموعة في موقع ميتا. نعتقد ان زيادة حامضية المركبين 13 و 11 هي سبب احتواؤها على (6) اعداد ريزونانس الايون السالب للحامض على حين يحوي المركب 12 على (4) اعداد ريزونانس للايون السالب.

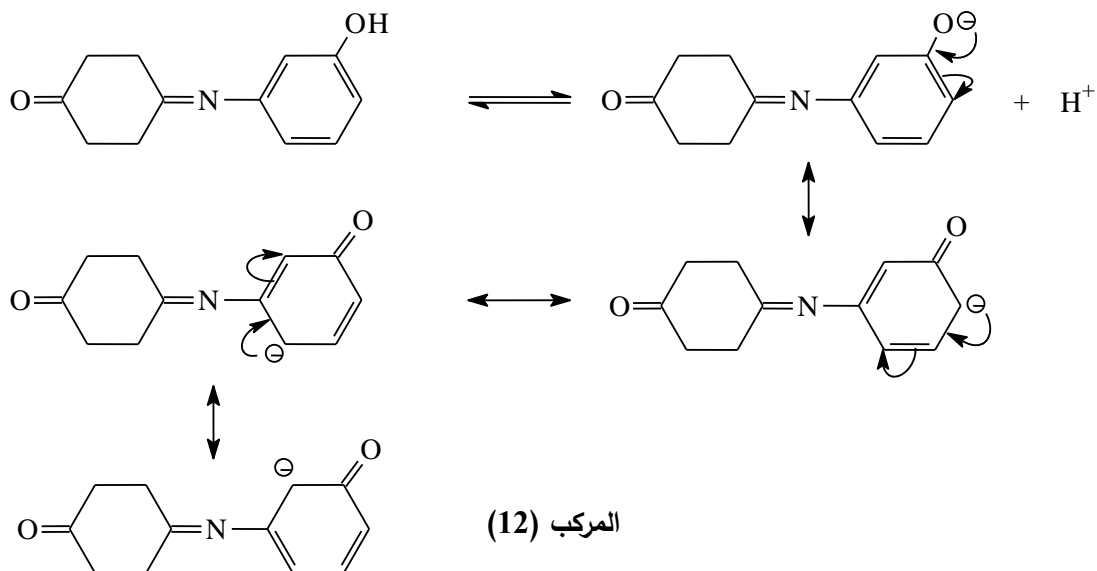
المخططات التالية توضح اعداد الرزونانس للمركبات (11-13):



مركب (13)



المركب (11)



نلاحظ الاشكال السابقة الذكر ان عدد الريزونانس المحتملة لمركبي (11-13) هي اكثر منها في مركب (12) ان زيادة اعداد الريزونانس لمركبي (11 و 13) يعني زيادة في استقرارية الايون السالب والذي يصاحبه زيادة حامضيته⁽¹⁶⁾.

دراسة مقارنة قواعد شيف الفينولية المشتقة من اثيل بنزويل استيت:

Ethyl benzoyl acetate

تشمل هذه الفقرة مقارنة قواعد شيف الكيتونية المحضرة من اثيل بنزويل استيت مع مركبات الامينو فينول الحاوية على مجاميع فينولية في مواقع اورثو وميتا وبارا. ان المركب (8) يمتلك مجموعة فينولية واحدة في الموقع اورثو نلاحظ اولاً زيادة قيمة ثابت التآين اي زيادة الحامضية بزيادة درجة الحرارة المطلقة كما اوضح ذلك في جدول رقم (2)، وان قيمة K_8 عند درجة الحرارة 293 مطلقة بلغت $71.5856 \times 10^{-9} M$ وهي اكبر من قيمة الفينول والبالغة $1.32 \times 10^{-11} M$ ، نفس الكلام ينطبق عند مقارنة K_{10} و K_9 لقاعدتي شيف بالارقام (9 و 10) هي اعلى من الفينول ويعزى الفارق في القيم إلى الاختلاف الواضح في الهيئة التركيبية كما موضح في الجدول (1). يضاف إلى ذلك وجود الاصرة الهيدروجينية الضمنية في المركب (8) والتي اعطت حزمة طيفية في الاشعة تحت الحمراء بعدد موجي $b(3200) \text{سم}^{-1}$ ، على حين وجود اصرة هيدروجينية بينية بين جزيئات الفينول. بالتأكيد ان تغير نوع الاصرة الهيدروجينية يؤثر على ثابت تآين الحامض.

وعند مقارنة قيم ثوابت التآين للأحماض (8-10) فيما بينها وبالرجوع إلى الجدول (2) نلاحظ ان تسلسل ازدياد ثوابت التآين للمركبات الثلاثة وبثبوت درجة الحرارة والذي يخضع إلى التسلسل الاتي:

$$8 < 10 < 9$$

في درجات الحرارة الأربعة 303 و 313 و 323 أما في درجة الحرارة 293، فيكون التسلسل الآتي:

$$8 < 9 < 10$$

وعند درجة حرارة 333 يكون التسلسل كالاتي:

$$9 < 8 < 10$$

نعتقد ان الاختلافات الواضحة بقيم ثوابت التآين إلى الأسباب الآتية:

1. وجود اصرة هيدروجينية ضمنية وبالمركب (8) مع وجود اصرة هيدروجينية بينية في حامضي (9 و 10) وكما مثبت ذلك في قياسات أطيااف الأشعة تحت الحمراء بدراسة⁽¹³⁾ سابقة.

2. التأثير الكهربائي⁽¹⁶⁾ لمجموعة (OH) الفينولية حيث تعد المجموعة في موقعي اورثو وبارا دافعة للالكترونات بينما تسلك كمجموعة ساحبة للالكترونات في موقع ميتا. انما يؤكد ذلك هي قيم ثابت المعوض (σ) لمجموعة (OH) في موقعي ميتا وبارا وبقيم (+0.121) و (-0.37) على الترتيب. بعبارة اخرى الاشارة الموجبة لثابت المعوض تعني ان هذه المعوض ساحب للالكترونات وبذلك بتغلب تأثير السحب في مثل هذه المجموعة في المركب رقم (9) والسبب في زيادة حامضية المركب بالمقارنة مع مركبات اخرى (8 و 10) باستثناء درجة الحرارة 293 مطلقا.

خلاصة القول ان حامضية المركبات (8-10) تعتمد على نوع الاصرة الهيدروجينية، والتأثير الدافع أو الساحب لمجموعة (OH) في كافة المواقع للحلقة الاروماتية.

الاستنتاجات

1) الاوكزيمات بالأرقام (4-6) والحاوية على مجموعتين (OH) بالهيايات الفينولية والاوكريمية فان ثابت التآين المستخرج لها يمثل معدل قيمتين⁽⁵⁾ ثوابت التآين للمركب، والسبب في ذلك لتقارب قيم ثوابت التآين وان الفرق بينها هو اقل من 2.7 وجدة pK_a . ان اختلاف قيم k_a بدرجات الحرارة الخمسة يعزى إلى وجود اصرة ضمنية في مركب (4) واصرة بينية في المركبين (5 و 6).

2) ان وجود مجموعة الايثر (OCH_3) الساحبة للالكترونات وفي موقع ميتا في المركب (6) ($\sigma_m = +0.115$) عمل على زيادة ثابت التآين للمركب المذكور وفي كافة درجات الحرارة وبالمقارنة مع مركب (5). علما ان احتواء كلا المركبين على اواصر هيدروجينية بينية.

3) عند مقارنة ثوابت التآين للاوكزيمات الاروماتية بالأرقام (4 و 7) شرط ثبوت درجة الحرارة نلاحظ ان ثوابت تآين اوكريم (7) هي اعلى من ثوابت تآين اوكريم (4) وبدرجات الحرارة

- الخمسة. وذلك يعود إلى استقرارية الايون السالب الناتج من تأين الاوكزيم وابعاد زيزونانس تبلغ (7) بالمقارنة مع اعداد ريزونانس وبالباغة (5) لاوكزيم (4).
- (4) اكدت الدراسة ان قيمة ثابت تأين اوكزيم (2) والمشتق من 1,2-cyclohexadione هو اقل من قيمة ثابت التأين نفس الاوكزيم المشتق من 1,4-cyclohexadione وعند اجراء مقارنة بثبوت درجة الحرارة السبب في ذلك بوجود الاصرة الهيدروجينية الضمنية في الاوكزيم (2). جاء هذا الكلام منسجم مع قيمة ثابت التأين للاوكزيم (4) والحاوية على نفس الاصرة الهيدروجينية وعند مقارنة مع اوكزيمي (5 و6). خلاصة ذلك ان الاصرة الهيدروجينية الضمنية الموجودة في الاوكزيم (2) تقلل من قيمة ثابت التأين وبثبوت درجة الحرارة(5).
- (5) كانت قيم ثوابت التأين للاوكزيم الالفاتي بالرقم (1) والمشتق من ethyl benzoyl acetate وبدرجات الحرارة الخمسة (20 و30 و40 و50 و60)°م اكبر من كافة القيم لثوابت التأين الاوكزيمات للاخرى. السبب يعود إلى ان الاوكزيم المذكور الفاتي وذلك لوجود الاصرة الهيدروجينية الضمنية السباعية الاضلاع وهي مستقرة أي استقرارية الايون السالب الناتج من عملية التأين مع الاخذ بنظر الاعتبار عوامل اخرى.
- (6) عند مقارنة ثوابت التأين قواعد شيف الفينولية المشتقة من ethyl benzoyl acetate أي المركبات بالارقام (8 و9 و10) نلاحظ فيها ان قيم ثوابت التأين المركب (8) وفي كافة درجات الحرارة هي اقل من نفس القيم لمركبي (9 و10)، يعزى السبب في ذلك الى ان وجود الاصرة الهيدروجينية الضمنية في المركب (8) على حين توجد الاصرة البينية في مركبي (9 و10). ان اختلاف نوع التأصر الهيدروجيني يعمل على تغيير قيم ثوابت التأين. فضلا عن ذلك وجود التأثير الدافع لمجموعة (OH) في موقعي اورثو وبارا أي لمركبي (8 و10)، بينما العكس وجود التأثير الساحب لمجموعة (OH) في موقع ميتا ولمركب (9).

المصادر

- 1) A. S. P. Azzouz and Saleh S. M., J. Edu. Sci., 46, 51, (2000).
- 2) G.A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bond, Oxford University press, (1997).
- 3) A. A. Kollman and Allen L. C., Chem.Rev., 72 283, (1972).
- 4) A. Palm and Werbin H., Can. J. Chem, 32, 858, (1954).
- 5) A.S.P. Azzouz and Al-Azzawi N.A, J.Edu.Sci., 1, 20,(2002).
- 6) A.S.P. Azzouz and Al-Azzawi N.A, J.Edu.Sci., 14, 90, (2002).
- 7) A.S.P. Azzouz and Al-Azzawi N.A, J.Edu.Sci., 16, 93, (2004).
- 8) A.S.P. Azzouz and Al-Niemi Kh.I., J.Edu.Sci., 16, 59, (2004).
- 9) A. Martin , Physical Pharmacy , 4th ed., Lea and Febiger London, p.260, (1993).
- 10) S.Patai, The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond, John Wiley and Sons, NewYork, (1979).
- 11) J.R Majer and Azzouz A.S.P., J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 79, 675, (1983).
- 12) A.S.P. Azzouz and Al-Dabagh, Nat. J.Chem., 32, 677, (2008).
- 13) A.S.P. Azzouz and Maree F.H, J.Edu.Sci., 21(1), (2008).
- 14) A.I. Vogel, Text Book of Practical Organic Chemistry, 4th. ed., Longman, London, (1978).
- 15) R.F. Cookson , Chem.Rev., 74, 1, (1974).
- 16) P. Sykes, A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry, 5th ed., Longman, London, (1963).
- 17) M. Kobayashi, Yoshida M, Minato H., J.Org. Chem., 41, 3322, (1976).
- 18) A.S.P. Azzouz, Rahmann A.A. and Taki A.G., J.Edu.Sci., 1, 15, (2003).