

دراسة مقارنة لقيم ثوابت التأين للمركبات الحامضية المشتقة من ن- فورمايل بايبريدين

عادل سعيد عزوز هبة جمال المولى

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

٢٠١١ / ٠٤ / ٠٦

الاستلام

٢٠١١ / ٠١ / ٠٩

Abstract

The paper is concerned with the determination of pK_a or pK'_a values for a new fourteen imines by potentiometric titration method. These imines are prepared from the mother compound the N- formyl pipyridines in a forms of oximes, phenolic Schiff bases, amino Schiff bases and others. Most of these imines are acids and their pK_a values are determined by titration with 0.1M NaOH. The other imines are Schiff bases and their pK'_a values for their nitrilium ions are similarly determined by titration with 0.1M HCl. Finally, the paper led to a comparison of pK_a or pK'_a values for the similar imines in the study, either in forms of oximes, phenolic Schiff bases, amino Schiff bases and others.

خلاصة

يتضمن البحث تعيين قيم ثوابت التوازن pK_a او pK'_a لمركبات امينية جديدة عددها اربعة عشر بطريقة التسحيح المجهادي . هذه الايمينات محضرة من المركب الام ن- فورمايل بايبريدين وعلى هيئات اوكزيمات ، قواعد شيف الفينولية ، قواعد شيف الامينية ومركبات اخرى . إن معظم هذه الايمينات هي احماض وقد تم تعيين قيم pK_a لها بتسحيحها مع 0.1M هايدروكسيد الصوديوم . اما الايمينات الاخرى فهي قواعد شيف وان قيم pK'_a لها أي لأيونات النتريليوم لها وقد تم تعيينها بعد تسحيحها مع 0.1M من حامض الهيدروكلوريك . واخيراً فإن البحث توصل الى دراسة مقارنة قيم pK_a او pK'_a للايمينات المتشابهة اما بأشكال الاوكزيمات، قواعد شيف الفينولية، قواعد شيف الامينية او المركبات الاخرى.

المقدمة

خلال العقود الاخيرة حضر ^(١) الباحثون العديد من الایمينات المتنوعة على هيئات اوكزيمات وقواعد شيف ومخاليطها . ذلك بسبب تطبيقاتها الواسعة في حقول الكيمياء ^(٢-٤)، البايولوجية^(٥)، الطب^(٦) والتطبيقات الصناعية^(٧) الاخرى.

قامت مجموعة بحثية بتعيين pK_a لاصباغ الازا لاكتون Azalactone dye في الاواسط المائية بطريقة التسحيح المجاهدي . وقد استعان الباحثون الحاسوب لمعرفة نقطة نهاية التسحيح وكذلك لحساب pK_a للمركبات . كما تم تعيين ^(٩) ثوابت تأين بعض الاوكزيمات المشتقة من مركبات بنزل والدهايدات ا روماتية غير متجانسة وبطريقة التسحيح المجاهدي . توصلت الدراسة الى استنتاج ان لايزومرية الاوكزيمات الفا وبيتا في المركبات المدروسة لها تأثير واضح على قيم pK_a للاوكزيمات. كما قامت نفس المجموعة ^(١٠) السابقة بدراسة اربعة عوامل تجريبية مؤثرة على حامضية ١٧ مركباً ايمينياً حامضياً والمشتقة من بنزل وفورفولال الدهايد وهي اغنومرية سين وأنتي في الاوكزيمات، النسبة المئوية لمذيب الكحول المائي، القوة الايونية للمحلول ودرجة حرارة اثناء القياس . لقد أثبتت الدراسة ان كل من العوامل التجريبية المذكورة اعلاه هي مؤثرة على الحامضية.

تعتبر الدراسة الحالية هي استمرار للدراستين الاخيرتين وهي تعنى بتعيين pK_a لبعض المركبات الحامضية المشتقة من ن- فورمايل بايبريدين مع قيم ثوابت التأين في مذيب ١٠% ايثانول وبخليط كحولي - مائي وعند خمسة درجات حرارية محصورة بين (٢٨٣-٣٢٣) مطلقة. وكذلك يشترك البحث على دراسة مقارنة للمركبات المتشابهة الصيغ التركيبية وهي ب الاشكال المتنوعة والمذكورة لاحقاً.

العملي

المواد الكيماوية المستعملة في البحث مجهزة من شركات عالمية مثل BDH و Fluka وقد استعملت مباشرة من دون تنقية.

حضرت كافة اوكزيمات سين وأنتي وقواعد شيف المتنوعة من مركب ن- فورمايل بايبريدين بطريقة قياسية ^(١١). شخضت المركبات بأستعمال طرق فيزيائية متنوعة مثل اطياف UV , IR درجات الانصهار بالاضافة الى الكشوفات المتنوعة والتي شملت استعمال كواشف^(١٢) كلوريد الحديدك، ٢، ٤- ثنائي نتروفيل هيدرازين.

المحاليل المستخدمة :-

١. 0.1M لكل من HCl و NaOH تستعمل في التسحيح المجاهدي.
٢. 10^{-2} M من محاليل الاوكزيمات وقواعد شيف في مذيب كحولي مائي نسبة كحوله 10%.

تعيين ثابت التآين:-

تعيين ثابت التآين pKa^(١٣)

احتسبت كافة قيم ثابت التآين من قيم الدالة الحامضية pH بعد اجراء التسحيح المجهادي وذلك من خلال معادلة (Handerson-Hassellbach) والمدرج أدناه:

١. للمواد الحامضية المسححة ضد القواعد

$$pKa = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \dots (1)$$

حيث يمثل كل من [HA] و [A⁻] تركيز الحامض المتعادل وتركيز القاعدة القرينة للحامض على التوالي.

٢. للقواعد المسححة ضد الحامض

$$pKa = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \dots (2)$$

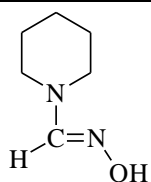
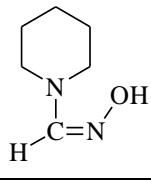
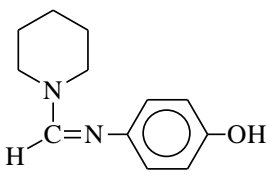
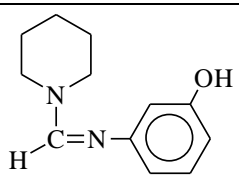
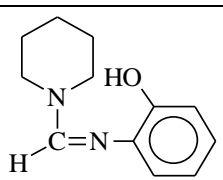
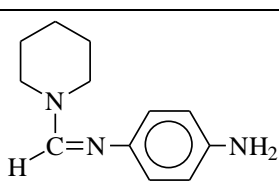
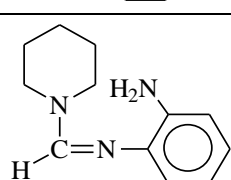
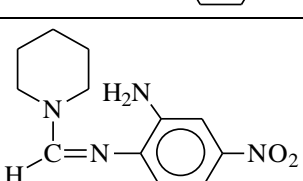
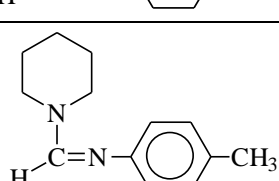
حيث يمثل كل من [B] و [BH⁺] تركيز القاعدة المتعادلة وتركيز الحامض القرين للقاعدة على التوالي.

ويتم ايجاد كل من [HA] و [A⁻] و [B] و [BH⁺] اعتمادا على معادلات التوازن البروتوني (PBE).

الأجهزة المستخدمة :-

- (١) جهاز قياس درجة الانصهار من نوع Electrothermal melting point apparatus
- (٢) جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء الحاوي على حاسوب FTIR Spectrophotometer صنع شركة Bruker الألمانية موديل Tensor 27.
- (٣) جهاز المطياف الفوتومتري ثنائي المسار الحاوي على حاسوب صنع شركة (Shimadzu) اليابانية موديل (UV-1601) الذي استعمل في رسم الاطياف الالكترونية للمحاليل بمذيبي الكحول الايثيلي (٩٧%) والبنزين النقي وفي المدى المحصور (٢٠٠-٨٠٠) نانوميتر. كما استعملت اثناء قياس الأطياف الالكترونية للمركبات قيد الدراسة خلايا كوارتز متناظرة (Matched) بأبعاد (١ × ١ × ٣) سم^٣، وقد تم القياس ضد المذيب المستعمل والذي يمثل الوسط للتفاعل (Blank).

الجدول (1): الأسماء والصيغ التركيبية للمركبات المحضرة

Comp. No.	Nomenclature	Structure
1	syn-N-formyl pipyridine aldoxime	
2	anti-N-formyl pipyridine aldoxime	
3	Pipyridine-N-formylnylidine-p-aminophenol	
4	Pipyridine-N-formylnylidine-m-aminophenol	
5	Pipyridine-N-formylnylidine-o-aminophenol	
6	Pipyridine-N-formylnylidine-p-phenylenediamine	
7	Pipyridine-N-formylnylidine-o-phenylenediamine	
8	Pipyridine-N-formylnylidine-4-nitro-o-phenylenediamine	
9	Pipyridine-N-formylnylidine-p-toluidine	

Comp. No.	Nomenclature	Structure
10	Pipryridine-N-formylnylidine-m-toludine	
11	Pipryridine-N-formylnylidine-o-toludine	
12	Pipryridine-N-formylnylidine-p-anisidine	
13	Pipryridine-N-formylnylidine-p-bromoaniline	
14	Pipryridine-N-formylnylidine sulphamic acid	

جدول (٢): قيم ثوابت التأيين pK_a للامينات المشتقة من ن- فورمايل بايبريدين مع اليمينات الاولية المناسبة وبدرجات حرارية مختلفة

رقم الحامض	قيم pK_a للمركبات بدرجات حرارية مختلفة (K)				
	٢٨٣	٢٩٣	٣٠٣	٣١٣	٣٢٣
١	١٠.٩١٤٠	١٠.٦٧٤٠	١٠.٣٣٠٨	١٠.١٨٣٨	٩.٩٧١٨
٢	١٠.٧٨٢٠	١٠.٥٥٨٤	١٠.٤٣٦٢	١٠.٢٧٩٨	١٠.١٢٤١
٣	١٠.٠٢٨٠	٩.٩٧٢٠	٩.٨٥٤٠	٩.٧٠٢٠	٩.٥٣٥٠
٤	٩.٦٠١٢	٩.٥٤٦٠	٩.٤٥٨٦	٩.٣٩٨٢	٩.٣٥٩٤
٥	٩.٤٥٨٦	٩.٤٣٧٨	٩.٣٣٢٤	٩.٢٣٣٠	٩.١٦١٦
٦	٦.٥٤٢٢	٦.٤٠٩٠	٦.٣٥٨٢	٦.٢٥٩٢	٦.١١٢٢
٧	٤.٨٤٠٦	٤.٨٧٢٤	٤.٨١٧٤	٤.٨١٥٨	٤.٧٥٦٦
٨	٣.٧٤٢٤	٢.٩٢٧٠	٣.٠٢٧٢	٢.٩٩٢٤	٣.٠٢٧٠
٩	٤.٦٥٥٢	٤.٥٤١٢	٤.٥١٢٦	٤.٤٠٠١	٤.٣٤٥٢

١٠	٢.٧٩٣٠	٢.٦٢١٨	٢.٥٥٤٠	٢.٤٤٣٢	٢.٣٣٤٠
١١	٤.١٢٤٦	٣.٢٢٥٤	٣.٢٧١٤	٣.١٥٥٠	٣.٠٩٤٠
١٢	٢.٧٧٣٨	٢.٦٤٥٠	٢.٥٥٤٤	٢.٤٣٦٦	٢.٣٥١٦
١٣	٣.٢٦٧٠	٣.١٧١٠	٣.٠٦٢٢	٣.٠٥١٤	٢.٩٩٧٢
١٤	٨.٩٠٨٠	٨.٧١٨٦	٨.٦٣٦٨	٨.٣٦٠٤	٨.٢٧٢٨

دراسة مقارنة ثوابت التآين للمركبات تحت الدراسة

لغرض ايضاح النتائج سنعمد الى تقسيمها الى دراسات متعددة معتمدين بذلك على هيئاتها التركيبية.

مقارنة pKa للاوكزيمات

يعد اوكزيمي سين وانتي أي المركبين بالارقام (٢-١) المشتقين من المركب الام (ن) - فورمايل باييريدين) ايزومرات هندسية^(١٨).

وقد اثبتت الدراسة ان كلا الاوكزيمين يحويان على اواصر هيدروجينية بينية وضمنية على الترتيب وكما اكد ذلك مطياف الاشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية لهما والموضحة في دراسة سابقة^(٢٣). وبالرجوع الى الجدول (٢) يتضح فيه مايلي :-

١. ان قيمة \overline{pKa} تتخفض كلما ارتفعت درجة الحرارة ولكلا المركبين، وان هذا الكلام ينسجم مع دراسات سابقة ومتعددة في هذا المجال^(٩-١١).
٢. عند درجتي ٢٨٣ و ٢٩٣ مطلقة فان اوكزيم انتي له حامضية اعلى من اوكزيم سين.
٣. وعند الدرجات الحرارية (٣٠٣، ٣١٣، ٣٢٣) مطلقة حصل العكس بالحامضية، أي ان تسلسل الحامضية : اوكزيم سين < اوكزيم انتي . السبب في ذلك الى ضعف الاواصر الهيدروجينية في المركب انتي اوكزيم ودرجات الحرارة المرتفعة نسبيا . وان الكلام الوارد توا ينسجم مع ان الاواصر الهيدروجينية تضعف او تنكسر بزيادة درجة الحرارة^(١٤).

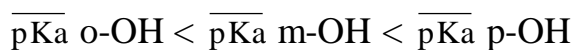
مقارنة pKa لقواعد شيف الفينولية

تشمل هذه الفقرة المركبات بالارقام (٣، ٤، ٥) حيث تمتلك هذه المركبات خاصيتي الاحماض العضوية الضعيفة وذلك نظرا لاملاكها مجموعة (OH) الفينولية في المواقع بارا، ميتا، اورثو، اضافة لكونها قواعد شيف . وعند كتابة الصيغ الكيميائية لهذ ه المركبات نرى ان اختلافها ينشأ من وجود المجموعة الفينولية في عدة مواقع على حلقة البنزين للامين الاولي المحضر منه المركب، وبعبارة اخرى فان هذه المركبات تختلف بالهيئات التركيبية لذلك يمكن ان تصنف ضمن قائمة الايزومرات الموقعية (Positional isomers)^(١٥).

وعند الرجوع الى الجدول (٢) نستنتج ما يلي :-

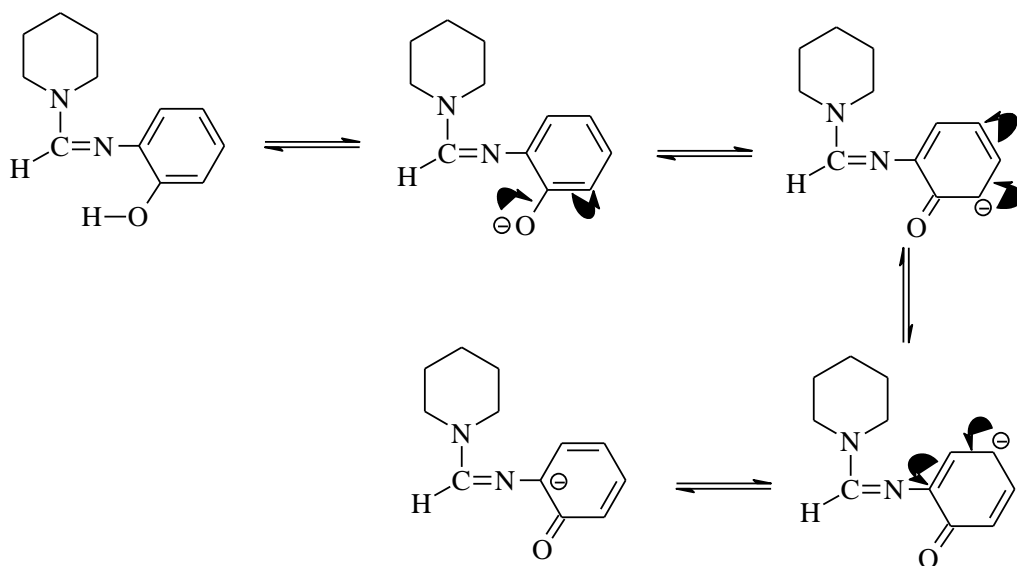
ان معدل قيم pKa التي رمز لها بـ \overline{pKa} للمركبات ٣، ٤، ٥ في خمس درجات حرارية مطلقة وهي (٢٨٣، ٢٩٣، ٣٠٣، ٣١٣، ٣٢٣) كانت ترتبط بدرجات الحرارة بتناسب عكسي وفي جميع المركبات. ويعني ذلك انه توجد علاقة طردية^(١٦) بين حامضية هذه المركبات ودرجة الحرارة. بالنسبة للمركب (٥) ويعود سبب الحامضية العالية الى احتوائه على اصرة هيدروجينية ضمنية، لذلك تكون هذه النتيجة منسجمة مع دراسات سابقة^(١١).

اما بالنسبة للمركبين (٣ و ٤) اللذين لا يحويان على اواصر هيدروجينية بل يحويان على ايون الزويتر^(١٣)، ويعتقد ان سبب زيادة الحامضية فيهما برفع درجة الحرارة ربما يعود الى اختلاف قوة التمدوب^(١٠) (Solvating force) بين المذاب والمذيب الكحولي ذو النسبة ١٠% وبدرجات حرارية مختلفة، والمؤثر قطعاً على زيادة الحامضية. كما نلاحظ من الجدول (٢) ان تسلسل ازدياد pKa في المركبات الفينولية (٣، ٤، ٥) هو وفق التسلسل الآتي :-



ويعزى ذلك إلى السببين الرئيسيين الآتيين:

١. ان تواجد الاصرة الهيدروجينية الضمنية خماسية الأضلاع في المركب (o-OH) وعدم تواجد ذلك في المركبين (m-OH) و (p-OH)، أدى إلى هذه الزيادة المتوقعة بالحامضية^(١٧). كذلك ان الاصرة الهيدروجينية الضمنية لربما تسهل عملية التآين في المركب الحاوي (o-OH). يرافق ذلك إعداد الريزونانس للايون السالب، والموضح في المخطط الآتي:



المخطط (١): يوضح اعداد الريزونانس المتولدة من الايون السالب لمجموعة الفينول في الموقع اورتو للمركب (٥)

يظهر من المخطط السابق وجود اربعة اعداد ريزونانس للايون السالب المتولد من المركب (٥). وان وجود مثل هذه المركبات الوسطية في المركبين (٣ و ٤) يكون بشكل اضعف. ان اعداد الريزونانس تزيد من استقرارية^(١١) الايون السالب، لذلك فلا غرابة ان تكون حامضية قاعدة شيف الفينولية (o-OH) هي الاعلى.

٢. ان وجود الاصرة الهيدروجينية الضمنية في المركب (٥) يعني امكانية جعل الجزيئة اكثر استوائية^(١٨)، وان الاخرة تزيد من حامضية الهيدروجين الفينولية بسبب ان ذرة الهيدروجين تكون محصورة بين ذرتي الاوكسجين والنايتروجين ذوات الكهروسالبية المرتفعة، وبعبارة اخرى فان الاصرة الهيدروجينية نوع (N... H -O) تكون ضعيفة مما يسهل تأينها واستقرارها بفعل ظاهرة الريزونانس المذكورة سابقا.

مقارنة pKa لقواعد شيف الامينية

تشمل هذه الفقرة بين طياتها ثلاثة مركبات لقواعد شيف الحاوية على مجموعة NH₂ في مواقع بارا واورثو . وفي المركبات بالارقام (٦، ٧، ٨) يضاف لذلك احتواء المركب الاخير على مجموعة NO₂ الساحبة للالكترونات في الموقع بارا^(١٦).

وتضمنت طريقة التسحيح المجهادي لمثل هذه المركبات استعمال HCl كمادة مسححة، وهذا يعني قدرة هذه المادة على تحويل القواعد النتروجينية الثلاثية الى ايونات النايترويليوم^(١٧).

ان الكلام الاخير يعني قدرة التسحيح المجهادي على استخراج pKa[`] لايونات النايترويليوم NH₃⁺ المتولدة من اتحاد قواعد شيف مع ايون الهيدروجين، اما اذا اردنا pKb[`] للمركبات الاصلية عندئذ يمكن استخراجها بالاعتماد على علاقة معروفة هي:

$$pKa + pKb = 14..... (32)$$

للسهولة سنعتمد في هذه الفقرة والفقرات التالية على مقارنة pKa[`] لايونات النترويليوم.

وبلاحظ من الجدول (٢) ما يلي :-

١. ان العلاقة الرابطة بين درجة الحرارة والحامضية (نقصان pKa[`]) هي علاقة طردية في المركب (٦) بل تتحول الى علاقة شبيهة^(١٩) بالجرس في المركب (٧)، بينما في المركب (٨) كانت متغيرة بالاتجاهين العكسي والطردية، يعتقد ان سبب ذلك لتغير قوى الاواصر الهيدروجينية بتغيرات درجات الحرارة، وجاءت هذه النتائج منسجمة مع دراسات^(٩،١٧) سابقة في هذا المجال. كان تسلسل الحامضية (pKa[`]) حسب ازديادها في المركبات اعلاه هو:

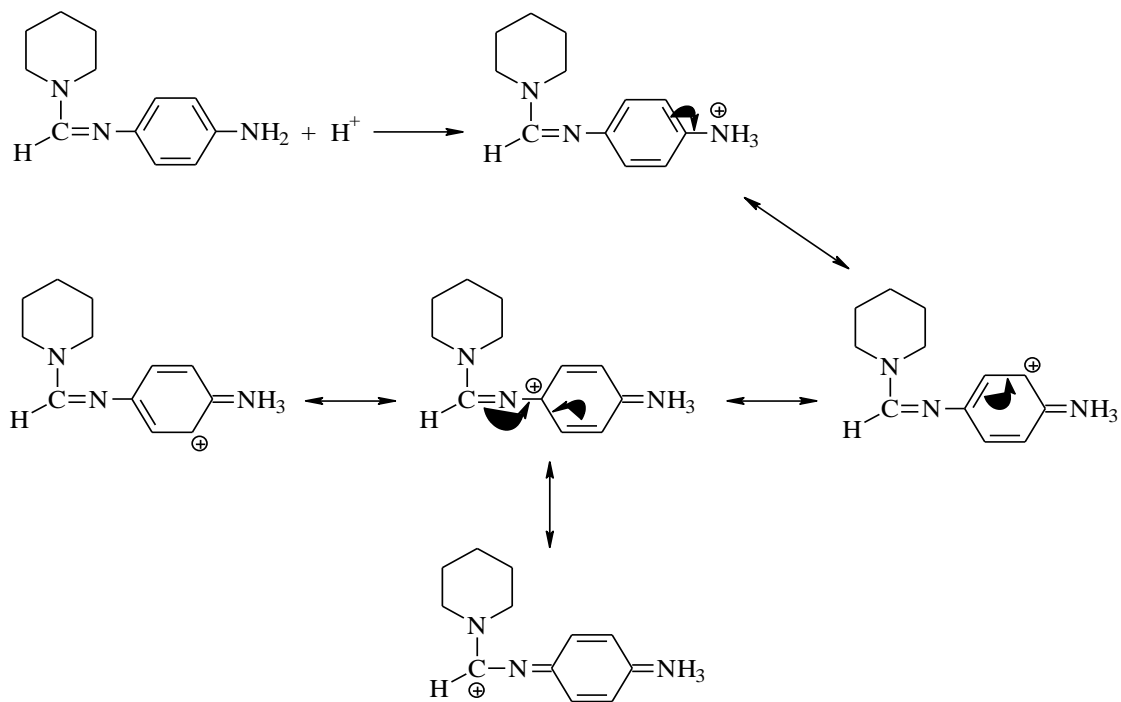
$$(pKa^` \text{ o-NH}_2\text{-p-NO}_2 < pKa^` \text{ o-NH}_2 < pKa^` \text{ p-NH}_2)$$

٢. لسهولة مقارنة قيم pKa نرى ضرورة مقارنة المركبات المتشابهة التركيب وكما يلي:

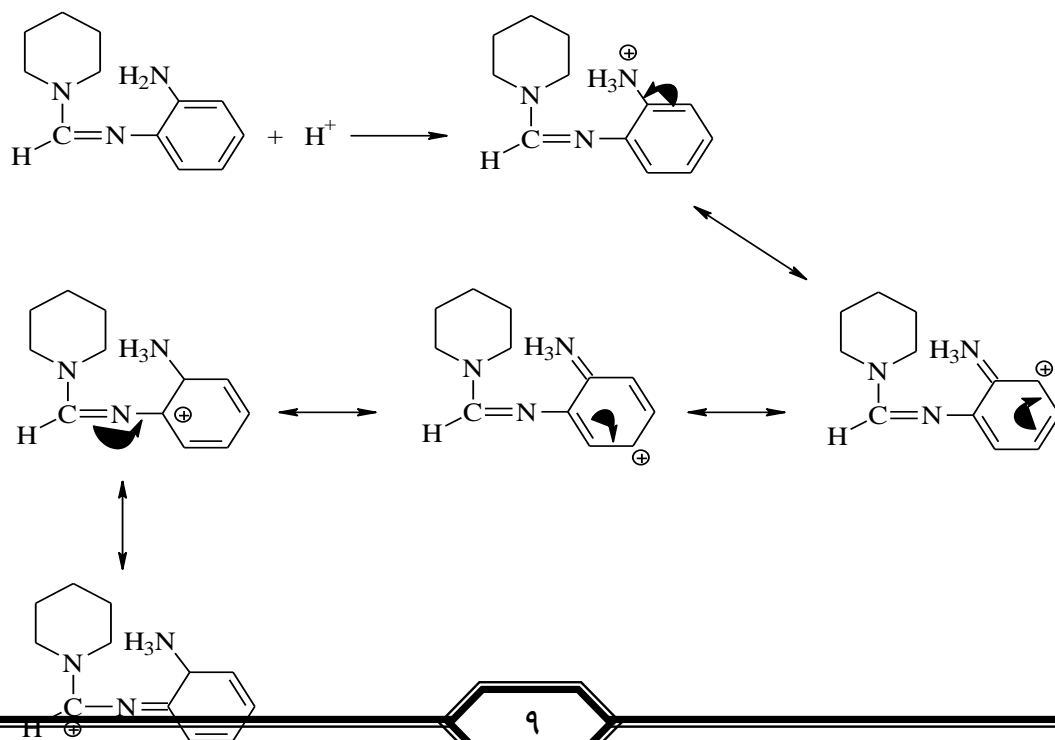
١. مقارنة حامضية قاعدتي شيف بالأرقام (٦ و ٧)

عند مقارنة قيم pK_a للمركبين (٦ و ٧) لاحظنا ان حامضية المركب (٧) هي اعلى من حامضية المركب (٦)، والاسباب المتوقعة لمثل هذه الحالة هي:

١. استقرارية ايون النايتريليوم المتولد بعد إضافة المادة المسححة HCl الى قاعدتي شيف وازاء المخططين الاتيين :-



المخطط (٢): يوضح اعداد الريزونانس لايون النايتريليوم في المركب (٦)



المخطط (٣): يوضح اعداد الريزونانس لايون النايتريليوم في المركب (٧)

حيث يلحظ من المخططين (٢ و ٣) ان عددي الريزونانس في ايوني النتريليوم لمركبي (٦ و ٧) هي خمسة أي متساوية . بعبارة اخرى عدم قدرة طريقة اعداد الريزونانس لتفسير زيادة حامضية ٧ على ٦ .

٢ . اكدنا سابقا على احتواء المركبين (٦ و ٧) على اواصر هيدروجينية من نوع بينية وضمنية على الترتيب، ان الاصرة الضمنية المتولدة في المركب (٧) هي من نوع (N...H-N) والتي تعمل على توليد حلقة خماسية تعمل على زيادة حامضية مجموعة (N-H) وبالتالي تعمل على زيادة حامضية ^(١٧) (٧) بالمقارنة مع المركب (٦) المنسجم مع النتائج المستحصلة في هذا البحث.

٢ . مقارنة حامضية قاعدتي شيف بالأرقام (٧ و ٨)

هذان المركبان متشابهان من حيث الصيغة التركيبية أي احتوائهما على مجموعة NH₂ في الموقع أورثو، الفارق الرئيس بينهما هو احتواء المركب (٨) على مجموعة NO₂ في الموقع بارا. ويظهر الجدول (٢) زيادة حامضية المركب (٨) على المركب (٧)، ونعتقد ان السبب في ذلك يرجع الى:

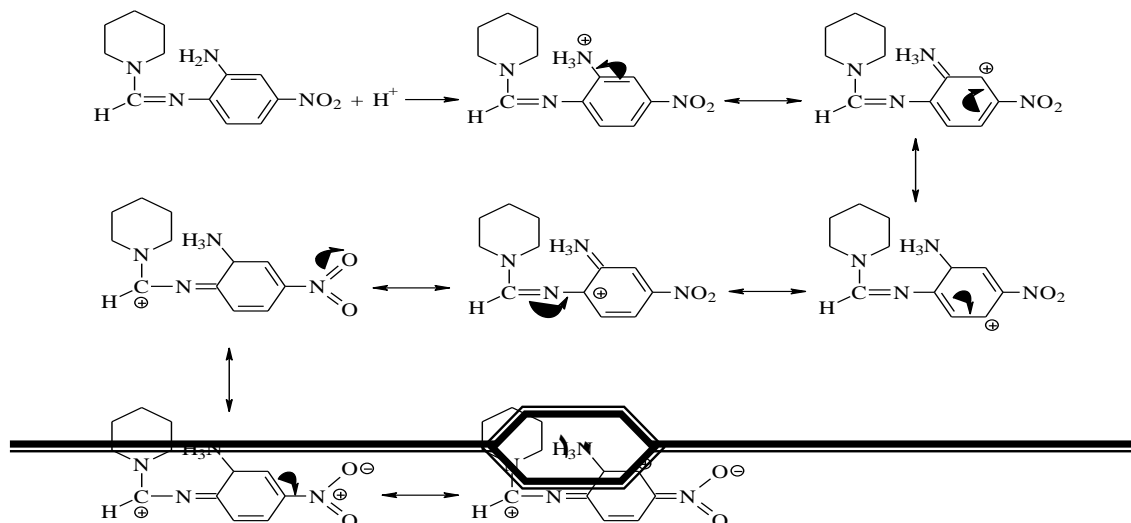
١ . قابلية السحب الكبيرة المعروفة في الأدبيات ^(١٦) لمجموعة النثرو . وهذا يعني أضعاف الاصرة N-H وسهولة كسرها او تأينها في المحاليل المائية الكحولية والمصحوبة بزيادة الحامضية للمركب.

ولاجل معرفة زيادة حامضية المركب (٨) الى المركب (٧) نرى ضرورة حساب k_{relative} او قيمة k النسبية وعند ثبوت درجة الحرارة والمعرفة بالعلاقة:

$$k_{\text{relative}} = \frac{k_{(8)}}{k_{(7)}} \dots (3)$$

وكانت قيمة k_{relative} العظمى والصغرى بين (٨٨.٧ و ١٣.٠) وعند درجتى الحرارة المطلقة (٢٩٣ و ٢٨٣) على الترتيب.

٢ . اعداد الريزونانس المتولدة في المركب (٨) والموضحة في المخطط (٤) وكما يلي:



المخطط (٤): اعداد الريزونانس لايون النتريليوم في المركب (٨)

يظهر المخطط السابق ان اعداد الريزونانس المتولد في ايون النتريليوم للمركب (٨) هي (٧)، وهذا يعني ان الشحنة الموجبة تكون منتشرة على مساحة اكبر . الزيادة الملحوظة لاعداد الريزونانس الاخيرة وبالمقارنة مع اعداد الريزونانس للمركب (٧) والبالغة (٥) وهذا يوضح الزيادة المتوقعة لحامضية (٨) على (٧) والمنسجمة مع الادبيات^(١٦). كما يلحظ لاعداد الريزونانس في المركب (٨) احتواءها على ايونات موجبة الشحنة اما ايون كاربونيوم او نايتريليوم والمنفقة مع احد الدراسات الهامة^(٢٠).

قواعد شيف الاخرى

تشمل هذه الفقرة تعين ثوابت التأين لايونات النتريليوم pK_a لخمسة مركبات قاعدية يعود هيكلها التركيبي لقواعد شيف . ثلاثة من هذه المركبات الاخيرة تحتوي على مجموعة مثيل وفي مواقع بارا، ميتا، اورتو أي بتسلسل الارقام (٩، ١٠، ١١) وقد أشير الى ذلك في الجدول (١). اما المركبين (١٢ و ١٣) فهما يحويان على مجموعتين في الموقع بارا وهي الميثوكسي والبرومايد على الترتيب.

ولتعيين ثوابت التأين للمركبات القاعدية اعلاه يتوجب تسحيحها مع حامض الهيدروكلوريك وبدرجات حرارية خمسة تتراوح ما بين (٢٨٣-٣٢٣) مطلقة وقد اشير الى ذلك في الجانب العملي.

ولايضاح وتسهيل فهم النتائج نرى ضرورة مقارنتها شرط ثبوت درجة الحرارة في كل مركب، الجدول (٣) يوضح النتائج المستحصلة.

الجدول (٣): مقارنة قيم pK_a لايونات النتريليوم المركبات (٩-١٣) وبدرجات حرارية مختلفة

درجة الحرارة (K)	رقم المركب				
	٩	١٠	١١	١٢	١٣
٢٨٣	٤.٦٥٥٣	٢.٧٩٢٨	4.1246	٢.٧٦٤٠	٣.٢٦٦٣
٢٩٣	٤.٥٤١٥	٢.٦٢١٨٨	٣.٢٨٦٠	٢.٦٤٥٣	٣.١٧١٤
٣٠٣	٤.٥١٢٨	٢.٥٥٤٣	٣.٢٧١٤	٢.٥٥٥٢	٣.٠٦٢٨
٣١٣	٤.٤٠٠١	٢.٤٤٣٢	٣.١٥٥٢	٢.٤٣٧٠	٣.٠٥١٩
٣٢٣	٤.٣٤٥٢	٢.٣٣٥١	٣.٠٩٢٤	٢.٣٥٢١	٢.٩٩٧٤

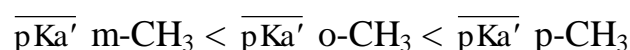
١. مقارنة قيم $\overline{pKa'}$ لايوني النتريليوم في المركبين (٩ و ١١)

كما معروف في العديد من الادبيات ^(١٦) ان ثوابت الحامضية للمركبات المختلفة الحاوية على معوضات تتاثر بالسلوك الدافع والساحب للالكترونات من قبل أي مجموعة . وان المجاميع الدافعة للالكترونات مثل CH_3 تزيد الكثافة الالكترونية بالجزئية الكيميائية، ويصاحب ذلك تقوية الاواصر في المجاميع المتأينة والمصاحب لنقصان حامضية المركب او نقصان ثابت لتأينه، بل بالعكس المجاميع الساحبة للالكترونات مثل NO_2 تحدث العكس لما ورد توا وبالتالي ستزيد من حامضية المركب . افضل وسيلة لمعرفة سلوك المجاميع الموجودة في المركبات (٩-١٣) والتي هي CH_3 ، OCH_3 ، Br هي بالاستعانة الى ثوابت سكما (σ) في م عادلة هامت المعروفة . والجدول (٤) يوضح قيم ^(١٦) ثوابت سكما للمجاميع الواردة الذكر في موقعي ميتا وبارا حصرا.

الجدول (٤): قيم ثوابت سكما لمجاميع CH_3 ، OCH_3 ، Br

المجموعة	σ_m	σ_p
CH_3	-٠.٠٦٩	-٠.١٧٠
OCH_3	+0.115	-٠.٢٦٨
Br	+0.391	+٠.٢٣٢

حيث ان المجاميع التي تحوي قيم سالبة تعني انها دافعة للالكترونات، بينما الموجبة يعني ان سلوك أي مجموعة هو ساحب للالكترونات. يتضح من الجدول (٣) ان تسلسل زيادة pKa في المركبات بالارقام (٩، ١٠، ١١) وبثبوت درجة الحرارة يكون بالشكل:



ولإيضاح ذلك نرى صعوبة مقارنة قاعدة شيف الحاوية على $o-CH_3$ وبالرقم (١١) وذلك لاحتمال احتوائها على ظاهرة الحشد الفراغي (Steric effect)، ان ذلك يعني ضرورة مقارنة مركبي (٩ و ١٠) الحاويين على مجموعة مثيل في موقعي بارا وميتا. وباللجوء الى الجدول (٤) يتضح ان قيمة σ_p هي اعلى من قيمة σ_m لمجموعة المثيل، ذلك يعني ان قابلية دفع الالكترونات لمجموعة المثيل في الموقع بارا هي اعلى من قابلية الدفع في الموقع ميتا. لذلك فلا غرابة ان يكون تسلسل حامضية ٩ اقل من حامضية ١٠.

وعند مقارنة قيمتي $\overline{pKa'}$ لايوني النتريليوم لمركبي (٩ و ١١) والحاويين على مجموعة مثيل في موقعي بارا واورثو على الترتيب وبثبوت درجة الحرارة، لوحظ ان حامضية المركب (١١) هي اعلى من حامضية المركب (٩) والمثبت ذلك في الجدول (٣). ونعتقد ان السبب في ذلك هو احتواء المركب (١١) على ظاهرة الحشد الفراغي ^(٢١) التي تعمل على زيادة الحامضية،

وجاءت هذه النتيجة مطابقة لدراسة سابقة^(٤) على مركب ٢-نترو بنزالدوكزيم مع مركب البنزالدوكزيم غير المعوض وعند استخراج ثوابت الحامضية لهما.

٢. مقارنة \overline{pKa} لايونات النتريليوم في المركبين (٩ و ١٢)

وبالرجوع الى الجدول (٣) يلاحظ ان \overline{pKa} ايون النتريليوم في المركب (١٢) هي اعلى من حامضية المركب (٩). هذان المركبان يحويان على مجموعتي CH_3 و OCH_3 في الموقع بارا على الترتيب وقيم ثوابت سكما (-0.268 و -0.170) على الترتيب. وعند طرح قيم pKa المستحصلة في الجدول (٣) من ١٤ واستنادا الى المعادلة (٣٢) نلاحظ ان قيمة pK_b للمركب (١٢) هي اعلى من قيمة pK_b للمركب (٩). ذلك منسجم تماما مع ما ورد اعلاه حيث ان مجموعة OCH_3 هي اقوى دفعا للالكترونات من مجموعة CH_3 وبالتالي تزيد من قاعدية المركب (١٢) والمنسجم تماما مع الادبيات^(١٦).

٣. مقارنة \overline{pKa} لايوني النتريليوم في المركبات (٩ و ١٣)

تمتلك ذرات الهالوجينات وكما مثبت ذلك في احد الادبيات الهامة^(١٦) سلوكين، الاول ساحب للالكترونات (Inductive) وذلك بفعل الكهروسالبية العالية للهالوجين مقارنة مع الذرات الاخرى مثل الهيدروجين والكاربون. السلوك الثاني التأثير الدافع للالكترونات المسمى التأثير الميزوميري او الرنيني (Mesomeric or resonance) للهالوجين. لذلك فالحصيلة النهائية لكلا السلوكين توضح من قبل قيمة ثابت سكما والموضح في الجدول (٤).

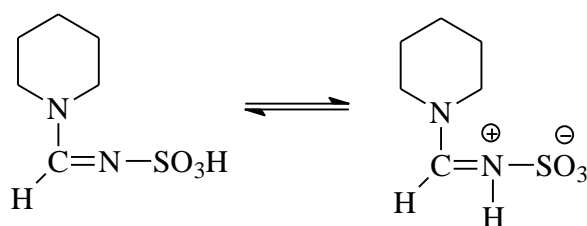
وبالرجوع الى جدول (٣) يلحظ ان حامضية المركب (١٣) هي اعلى من حامضية المركب (٩) شرط ثبوت درجة الحرارة. المركبان (٩ و ١٣) اللذان يحويان على مجموعتي Br و CH_3 في الموقع بارا على التوالي. ولغرض تفسير النتائج المعروضة اعلاه نعتقد ضرورة معرفة السلوك الالكتروني لكل منهما من خلال قيم ثوابت سكما. كانت قيمتي σ_p لمجموعتي Br و CH_3 هي $+0.232$ و -0.170 . ذلك يفسر السلوك الساحب للالكترونات لمجموعة البروميد والسلوك الدافع لمجموعة المثل في موقع بارا. هاتان المعلومتان الهامتان تتسجمان تماما مع زيادة حامضية ايون النتريليوم في المركب (١٣) مقارنة مع المركب (٩) ومطابقة تماما لما ورد في الفقرة (١) في هذا الموضوع.

تعيين pKa لايون النتريليوم في المركب (١٤)

المركب تحت الدراسة هو مركب حامضي نظرا لاحتوائه على مجموعة SO_3H ، لذلك وعند تعيين pKa له قمنا بتسحيحه مع هيدروكسيد الصوديوم. الجدول (٢) يوضح النتائج المستحصلة في مدى من درجات الحرارة المطلقة ($283-323$) عند ثبوت المذيب والبالغة ١٠% كحول.

ويتضح من الجدول (٢) ان قيم pK_a للمركب (١٤) بدرجات الحرارة المختلفة هي محصورة بين (٨.٩٠٨٤-٨.٢٧٢٨). الحقيقة اكدت احد الادبيات الهامة^(٢) ان مجموعة حامض السلفونيك تمثل حامض قوي، ذلك يعني ان قيم pK_a' المتوقعة للمركب (١٤) ستكون قليلة. وعند مقارنة القيم العملية المستحصلة في الجدول (٢) مع القيم النظرية في الادبيات^(١٣) سنلاحظ وجود فرقاً كبيراً بينه ما وهو بح دود (٦-٧) وحدة pK_a . ذلك يعني البحث عن تفسير اخر ومقبول لمثل هذه النتائج.

لذلك اذا كان الحامض (١٤) يتواجد بهيئة ايون الزويتزر اسوة بالأحماض (٣ و ٤) فهذا يعني ان القاعدة المستعملة في التسحيح تتعادل كيميائياً مع ايون الزويتزر في الحامض، والذي يعتبر حامض قرين للمركب وكما في المعادلة الآتية:



ولغرض مقارنة قيم pK_a' المستحصلة في هذه الفقرة مع نتائج احد الأدبيات الهامة^(١٣) نضع الجدول الآتي:-

الجدول (٥): قيم pK_a' لايونات النتريليوم لبعض الايمينات في درجة حرارة ٢٥ م°

اسم المركب	pK_a
سايكلو هكسا ايمين	٩.١٥
ثنائي فنيل كيت ايمين	٧.٣٥
٤-كلورو-بنزلايدن انلين	٢.٨

يتضح من الجدول (٥) ان قيم pK_a' لايونات النتريليوم للمركبات الثلاثة الاخيرة والموضحة في الجدول (٥) هي محصورة بين (٢.٨-٩.١٥) وحدة pK_a ، كما نلاحظ ان pK_a' لايون النتريليوم في المركب الالفاتي سايكلو هكسا ايمين هي اعلى من pK_a' للايمينات الاروماتية الموجودة في الجدول. ولما كان مركب ١٤ هو اليفاتي وقيم pK_a' حوالي ٨ والذي تقترب من حوالي ٩ فهذا يدل على التفسير الصحيح لهذه النتيجة.

والمتوقع ان درجة انصهار عالية للمركب (١٤)، وذلك بسبب تواجده بحالة الزويترايون. وكما اكدت الادبيات^(٢٠١٣) يجب ان تكون درجة انصهارها مرتفعة، وهذا الكلام يتعارض مع المركب تحت الدراسة والذي هو زيتي القوام. حيث يعتقد ان السبب الرئيسي في ذلك هو احاطة

ايون السلفونيك (SO_3^-) بعدد من جزيئات الماء مما يؤثر على الطبيعة الفيزيائية للمركب والذي يعمل على تحويله من الحالة الصلبة الى الحالة الزيتية.
ان الكلام الاخير يكون مدعوما من قياس طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (١٤) والذي يظهر حزمة عريضة وقوية بحدود 3441.81 cm^{-1} .

الاستنتاجات

1. اثبتت النتائج العملية ان قيم pK_a للاوكزيمي سين وانتي الهندسين وبالارقام (١ و ٢) يصاحبها زيادة ال حامضية عند رفع درجة الحرارة في المدى ٢٨٣-٣٢٣ مطلقا . عزى سبب ذلك الى ضعف الاواصر الهيدروجينية فيها بزيادة درجة الحرارة، والمدعم ذلك بمركبات مشابهة اخرى مثل البنزالدوكزيمات^(٢٢) والبنزل مونواوكزيم^(١٧).
2. كان تسلسل ازدياد الحامضية لقواعد شيف الفينولية وبالارقام (٣، ٤، ٥) وفق التسلسل:
 $\overline{pK_a} \text{ o-OH} < \overline{pK_a} \text{ m-OH} < \overline{pK_a} \text{ p-OH}$
وذلك بسبب وجود الاصرة الهيدروجينية في المركب (٥) بينما عدم تواجد الاخيرة في المركبين (٣ و ٤) وذلك نتيجة تحولها الى ايون الزويتتر . يضاف الى ذلك زيادة استوائية المركب^(١٨) (٥) بالمقارنة مع المركبين (٣ و ٤).
3. بالنسبة لقواعد شيف الامينية أي المركبات بالارقام (٦، ٧، ٨)، تمكنت الدراسة من استخراج قيم pK_a لايونات النايتريليوم المتولدة فيها بعد تسحيح المركبات القاعدية مع حامض الهيدروكلوريك.
عند مقارنة حامضية المركبين (٦ و ٧) كانت حامضية (٧) اعلى من (٦). ويعزى ذلك الى السببين الرئيسيين الاتيين:
الاول: هو اعداد اليزونانس والواصر الهيدروجينية. واكدت النتائج ان العامل الثاني : هو المسبب الرئيسي لزيادة حامضية المركب (٧) على المركب (٦) في حين كان تأثير اعداد اليزونانس ضعيفا او ذو تأثير قليل.
وعند مقارنة حامضية مركبي (٧ و ٨) كانت حامضية المركب (٨) اكبر بكثير من المركب (٧) ويتأبت تأين نسبي (٨٨.٧ و ١٣.٠) عند درجتي (٢٩٣ و ٢٨٣) مطلقا على الترتيب، وقد اعطي سببين لذلك:
الاول: هو تواجد مجموعة NO_2 بوصفها مجموعة قوية ساحبة للالكترونات.
الثاني: هو زيادة اعداد اليزونانس لايون النتريليوم المتولد في المركب (٨) بالمقارنة مع المركب (٧).

٤. اثبتت الدراسة ان تسلسل زيادة الحامضية لايونات النتريليوم في قواعد شيف المثيلية أي بالأرقام (٩، ١٠، ١١) هو $\overline{pKa'} \text{ p-CH}_3 < \overline{pKa'} \text{ o-CH}_3 < \overline{pKa'} \text{ m-CH}_3$ شرط ثبوت درجة الحرارة.
٥. عند مقارنة $\overline{pKa'}$ لمركبي (٩ و ١٠) والحاويين على مجموعة مثيل في موقعي بارا وميتا على الترتيب، ثبت ان حامضية المركب (١٠) هو اعلى من حامضية المركب (٩) وذلك بسبب اختلاف قابلية الدفع الالكتروني لمجموعة المثل والمستتبطة من قيمة ثابت سكما في معادلة هامت.
- عند مقارنة $\overline{pKa'}$ لايوني النتريليوم في قاعدتي شيف المثيلية في موقعي اورثو وبارا شرط ثبوت درجة الحرارة، لوحظ ان حامضية (١١) هي اعلى من حامضية (٩). اعزي السبب بذلك الى تواجد ظاهرة الحشد الفراغي في المركب (١١) والمسبب لزيادة الحامضية.
- وعند مقارنة قيم $\overline{pKa'}$ لمركبي (٩ و ١٢) المركب (١٢) حاوي على مجموعة الميثوكسي في الموقع بارا، فقد كانت قاعدية المركب (١٢) هي اعلى من قاعدية المركب (٩)، يعود السبب في ذلك الى قابلية الدفع الالكتروني الاكبر لمجموعة الميثوكسي مقارنة مع مجموعة المثل وفي الموقع بارا لكل منهما، والمنسجم مع قيم σ_p لكل من المجموعتين والمنسجم مع الادبيات^(١٦).
- كما توصلت الدراسة الى ان حامضية ايون النتريليوم المتولد في المركب (١٣) الحاوي على ذرة بروم في الموقع بارا هي اعلى من حامضية ايون النتريليوم المتولد في المركب (٩). اعزي السبب بذلك الى السلوك الدافع للالكترونات لمجموعة المثل في المركب (٩). الاخير مستتبط من قيم ثوابت سكما . جاءت هذه النتيجة منسجمة لما كنا نتوقعه والادبيات^(١٦،٢٠).
٦. دلت نتائج البحث على ان قيم $\overline{pKa'}$ للمركب (١٤) وبدرجات الحرارة الخمس كانت محصورة بين (٨.٩٠٨٤-٨.٢٧٣٣). وكان من المتوقع ان تكون $\overline{pKa'}$ المستحصلة عمليا هي قليلة، اذا كان المركب يتواجد على هيئة ايمين حامضي حاوي على مجموعة SO_3H . النتائج العملية ال مدونة اعلاه كانت مخالفة للواقع النظري لذلك فسرت قيم الحامضية على تواجد هذا المركب بهيئة ايون الزويتير $\overline{pKa'}$. وقد دعمت هذه النتائج بالادبيات الهامة^(١٣) وطيف الاشعة تحت الحمراء للمركب.

- 1) E.d.Patai, "The Chemistry of Carbon – Nitrogen Double Bond", (1970), John Wiley and Sons, New York.
- 2) J.J.Maitl, "Organic Chemistry", (2000), 2nd ed., W.W.Norton company, New York, p.992.
- 3) A.S.P.Azzouz, **Spectroscopy Letters**, **28**, 1, (1995).
- 4) A.S.P.Azzouz and S.S.Othman, **J.Edu.Sci.**, **48**, 32, (2001).
- 5) J.B.Longeneckey and E.E.Snell, **J.Amer.Chem. Soc.**, **79**, 142, (1957).
- 6) A.S.Mittra and S.Rao, **J.Indian Chem. Soc.**, **55**, 420, (1978).
- 7) T.Papenfuhs, **Ger.Offen, Chem. Abst.**, **84**, 6481, (1976).
- 8) K.Ertekin, S.Alp and I.Yalcin, **Dyes and Pig.**, **65**, 1, (2005).
- 9) A.S.P.Azzouz, M.S.Saead and Kh.I.Al-Niemi, **J.Edu.Sci.**, **17(3)**, 29, (2005).
- 10) *ibid*, **Nat.J.Chem.**, **25**, 38, (2007).
- 11) A.S.P.Azzouz, F.H.Al-Maree, **J.Edu.Sci.**, **21(1)**, 22, (2008).

(١٢) جون انتريكين ونيكولاس كيرونير، ترجمة شندالة، موفق ياسين، صالح روعة غياث الدين والجبور، نزار حسن، "تشخيص المركبات العضوية"، (١٩٨٦)، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل.

- 13) A.Albert and E.P.Serjeant, (1984), "The Determination of ionization Constant", 3rd ed., Chapman and Hill, London.
- 14) G.C.Pimental and A.L.Mecellellan, (1960) "The Hydrogen Bond, Freeman", W.H.San Francisco.
- 15) C.R.Noller, (1958), "Text Book of Organic Chemistry", Saunders comp. London, pp.252-273.
- 16) P.Sykes, 1963, "A Guide Book to mechanism in Organic Chemistry", Longman, London, p.46.
- 17) A.S.P.Azzouz, M.S.Saead and Kh.I.Al-Niemi, **J.Edu.Sci.**, **18(4)**, 1, (2006).
- 18) J.R.Majer and A.S.P.Azzouz, **J.Chem.Soc.Farad.Trans. 1**, **79**,(1983).
- 19) R.F.Cookson, **Chem.Rev.**, **74**, 1, (1974).
- 20) A.S.P.Azzouz, K.A.Abdullah and Kh.I.Al-Niemi, **Mutah J.Res. and Stud.**, **10**, 1, (1995).
- 21) L.G.Bray, J.F.J.Dippy, S.R.C.Hughes and L.W.Laxton, **J.Chem.Soc.**, **2404**, (1957).
- 22) A.S.P.Azzouz and N.A.Al-Azzawi, **J.Edu.Sci.**, **(14)1**, 20, (2002).

23) H.J.S.Al-Mula, M.Sc Thesis, Mosul University (2008).