

تعيين ثوابت التآين لبعض أحماض قواعد شيفف الاروماتية المشتقة من مركب بنزل مع أمينات اروماتية

عادل سعيد عزوز محمود شاكر سعيد خليل إبراهيم النعيمي
قسم الكيمياء - كلية التربية
جامعة الموصل

تاريخ الاستلام تاريخ القبول
2005/11/9 2006/4/5

ABSTRACT

The paper is concerned with the preparation and determination of pK_a for four acidic Schiff bases from the reaction of benzil with other appropriate aromatic primary amines as o,m,p-aminophenols and 4-amino-2-hydroxybenzoic acid. This produces two categories of acidic Schiff bases having a mono phenolic groups in o,m and p-positions and diacidic Schiff base containing a meta phenolic and para carboxyl group with respect to amine group respectively.

The structures of imines under study are confirmed by using some physical methods as melting points, UV , IR and NMR spectra.

The potentiometric method is applied for the determination of pka values of these acidic compounds. This is founded to be fast, simple and precise with an accuracy in the range of ± 0.001 pka unit.

The pka values of mono phenolic Schiff bases are found to depend on the positions of phenolic groups on aromatic ring and in the order of increasing para > ortho > meta. Moreover, the pka of diacidic Schiff base resulted to the evaluation of pka of phenolic group only, with a failer determination of pka value of the carboxyl group. A fixed 25% ethanol -water mixture is used through pKa determination. Finally, a suitable interpretation for the last is given and discussed.

الخلاصة

يشتمل البحث على تحضير اربعة احماض لقواعد شيفف المحضرة من تفاعل بنزل مع الامينات الاروماتية الاولية مثل اورثو، ميتا وبارا-امينو فينول و 4-امينو-2-هيدروكسي حامض بنزويك. وقد ادى التفاعل الى تكوين صنفين من قواعد شيفف الاروماتية الحاوية للمجاميع الفينولية الاحادية وفي المواقع اورثو، ميتا وبارا مع قاعدة شيفف ثنائية الحامضية حاوية على المجموعتين الفينولية والكاربوكسيلية وفي

موقعي ميتا وبارا نسبة الى مجموعة الامين على الترتيب. تم التأكد من الهيئات التركيبية للايمينات تحت الدراسة بأجراء عدد من القياسات الفيزيائية مثل درجات الانصهار واطياف IR , UV و NMR . الهدف الرئيس للدراسة هو تعيين pka للمركبات الحامضية المحضرة بالطريقة المجهادية والتي عرفت بانها سريعة، بسيطة وذات دقة تبلغ $0.001 \pm$ وحدة pka . اعتمدت قيم pka لقواعد شيف أحادية الفينول على مواقع المجموعة الفينولية على الحلقة الأروماتية وبتسلسل ازدياد بارا < اورثو < ميتا. و فضلا عن pka لقاعدة شيف ثنائية الحامضية , توصلت الدراسة الى استخراج pka للمجموعة الفينولية فقط الا انها فشلت في استخراج pka للمجموعة الكاربوكسيلية . ثبت المذيب المستخدم في الدراسة ليكون خليط 25% كحولي- مائي اثناء التعيين. واخيرا فقد قدم البحث التفسير المناسب للحالة الاخيرة وناقشه.

المقدمة

قدم ألبرت وسرجنت⁽¹⁾ الطرائق العملية التي تستعمل في حساب pka للمركبات الحامضية والقاعدية في الماء. بعدها اضاف كوكسون⁽²⁾ طريقتين جديدتين تستعملان للغرض السابق نفسه وهما الطيفية والمجاهدية.

قام عزوز وعزاوي⁽³⁻⁵⁾ بسلسلة من الدراسات شملت اولا تعيين pka لعدد من البنزالدوكزيمات بالطريقة المجهادية التي اثبتت ان ثوابت الحامضية لها تعتمد على نوع المعوض، الاصرة الهيدروجينية الضمنية وعامل الاعاقة الفراغية. ثانيا دراسة تأثير درجة الحرارة والشدة الايونية وثالثا دراسة نوع الايزومرية في الاوكزيم ونوع المذيب المستعمل وعلى pka للمركبات نفسها. لقد خلصت الدراسات الاخيرتان الى ان العوامل جميعا المذكورة انفا مؤثرة في حامضية الاوكزيمات.

وبالنظر لدقة الطريقة المجهادية في حساب ثوابت الحامضية للمركبات ووفرة مستلزماتها في مختبرنا حاليا، فقد اشتملت دراستين^(6,7) حديثتين الاولى لتعيين pka لعدد من الاحماض ثنائية الامين المشتقة من بنزل والتي تاكد من خلالها اعتماد حامضية اوكزيمات بنزلنايلدين على ظاهرتي الدفع والسحب الالكتروني للمجموعة الفينولية والثانية لتعيين pka لعدد من الاوكزيمات المشتقة من بنزل والديهيدات اروماتية غير متجانسة اكدت ان لايزومرية الفا وبيتا اوكزيم تأثيراً واضحاً في قيم ثوابت الحامضية.

لقد اهتم الباحثون⁽⁸⁾ بدراسة الايمينات المختلفة لما لها من تطبيقات⁽¹⁶⁾ حياتية، طبية، تحليلية و صناعية واسعة، لذلك نرى ان الدراسة الحالية هي امتداد للدراسات الاخرى الواردة في اعلاه وهي تعنى بدراسة تعيين ثوابت التآين لعدد من قواعد شيف الاحادية الحامضية والمشتقة من بنزل وامينات اروماتية اولية حاوية على المجموعات فينولية مع قاعدة شيف ثنائية الحامضية تحوي لمجموعة فينولية وكاربوكسيلية معا.

الجزء العملي

1. المواد الكيميائية:

أن المواد المستعملة في تحضير الايمينات كانت :-

Benzil , 2,3,4-aminophenol , 3-hydroxy-4-carboxyaniline and ethanol.

استخدمت المواد الكيميائية والمذيبات المجهزة من شركتي (Fluka) و (BDH) ونقيت بطرائق التنقية المعروفة في الأدبيات و عويز هيدروكسيد الصوديوم المحضر في وسط مائي والمستخدم في التسحيح عن طريق تسحيحه مع (0.1M) من بوتاسيوم هيدروجين فثاليت واستخدام الفينولفتالين بوصفه دليلاً.

2. طريقة تحضير قواعد شيف:

حضرت المركبات حسب طريقة معروفة في الادبيات^(15,10,9)، وتم التأكد من تركيبها الكيميائي من معرفة درجات انصهارها وأطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والرنين النووي المغناطيسي للبروتون. والجدول (1) يوضح اسم المركب ورمزه والقياسات الفيزيائية والطيفية.

3. القياسات الفيزيائية والطيفية:

أ- اجري قياس درجة انصهار المركبات باستخدام جهاز:

Electrothermal m.p Apparatus

ب- اجري قياس الدالة الحامضية pH بجهاز الكتروني رقمي من النوع:

Digital Philip-pH-Model (PW-9421)

مع قطب حارٍ أقطاب مزدوجة.

ج- استخدم منظم حراري من النوع:

Julabo Paratherm PT 40 PS

لغرض السيطرة على درجة الحرارة خلال عملية القياس وأجريت القياسات بين درجات حرارة

(20-40)°م.

د- جهاز قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء من النوع:

Pye-Unicam 1100 Infrared Spectrophotometer

بشكل أقراص بروميد البوتاسيوم.

هـ- جهاز قياس أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون من النوع:

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

باستخدام مذيب $CDCl_3$.

و- جهاز قياس الأطياف الالكترونية من نوع:

Pye-Unicam Sp 8000 Spectrophotometer

تعيين ثوابت التآين لبعض أحماض قواعد شيف الاروماتية المشتقة . . .

الجدول (1): عدد من القياسات الفيزيائية والطيفية للمركبات المحضرة

ت	اسم المركب	رمزه	درجة الانصهار °C	عدد من الذروات المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء ν cm ⁻¹								ذروات طيف الأشعة فوق البنفسجية (مذيب الإيثانول)		طيف الرنين النووي المغناطيسي مذيب δ ppm CDCl ₃	
				$\nu_{C=O}$	ν_{C-N}	ν_{C-C}	ν_{OH}	Inter HB	ν_{COOH}	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} L.mol ⁻¹ cm ⁻¹	Ar-H multiple	OH		
1-	Benzylhydene-2-hydroxy aniline	B2HA	104-107	1675s	1660s	1600s	3310w	3035m	-	-	304	2160	7-8	6.55	
2-	Benzylhydene-3-hydroxy aniline	B3HA	106-109	1680s	1660s	1600s	3320w	3040w	-	-	254 305	8000 5000	7.2-8.1	7	
3-	Benzylhydene-4-hydroxy aniline	B4HA	107-110	1675s	1655s	1600s	3345w	3040w	-	-	300	5870	7-8	7.15	
4-	Benzylhydene-3-hydroxy-4-carboxy aniline	B3H4CA	115	1680s	1645s	1605m	3310- 3410b	3030w	3500m	-	300	4120	7-8	2.45	

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

النتائج والمناقشة

الجدول (1) يوضح عدد من الخصائص الطيفية مثل اطياف IR, UV و NMR مع درجات الانصهار و للمركبات التي اشتملتها الدراسة و المؤيدة للصيغ التركيبية الموضحة في الجدول (1) و هي مطابقة للأدبيات⁽¹⁶⁾.
من اجل تعيين ثوابت تايين قواعد شيف الاروماتية المشتقة من مركب بنزل فقد قسمت الدراسة الى الارقام التالية:-

1. مركب بنزلنايليدين-2-هيدروكسي انيلين (B2HA) :

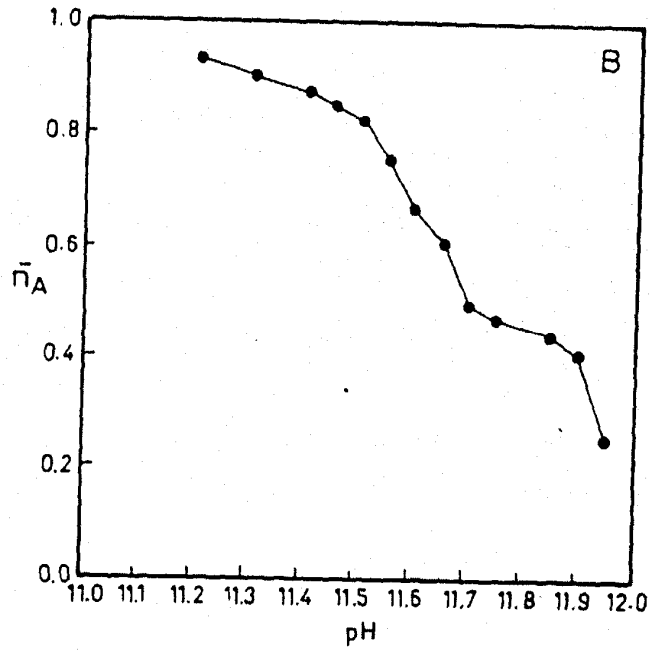
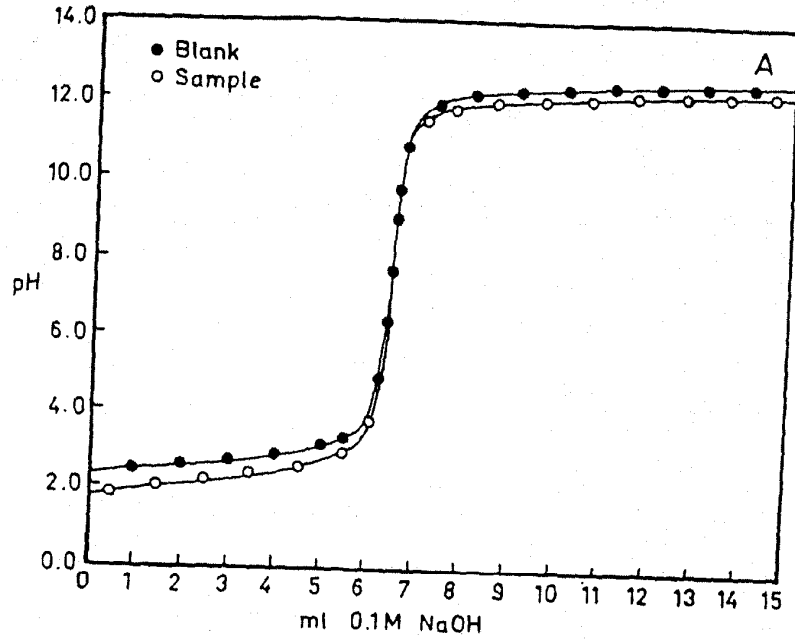
يجب ان نذكر اولا صفة مهمة في الفينولات وهي ان هذه المركبات تعد مجموعات حامضية اقوى من الكولات الاليفاتية لسببين رئيسيين هما:

1. ظاهرة السحب الالكتروني للحلقة الاروماتية (Inductive effect).

2. التأثير الميزوميري لايون الفينول السالب (Mesomeric effect).

ان التأثيرين كليهما يعملان في الاتجاه نفسه مما يساعد على تقوية حامضية الفينولات. وان المركب تحت الدراسة يمتلك مجموعة فينولية حامضية واحدة في الموقع اورثو وان قيمة pK_2 له تقارن بالفينول الاصيل وحده الشكل (1) يوضح منحنى التسحيح المجهادي للمركب و الذي منه حسبت قيم pK_1 و دونت في الجدول (2) وبالرجوع الى جدول النتائج نلاحظ اولا انخفاض pK_2 لهذا المركب مع زيادة درجة الحرارة (أي زيادة الحامضية) وان قيمة pK_2 عند درجة حرارة (298) مطلقة بلغت (11.6916) وهي اعلى من قيمة الفينول غير المعوض والبالغة (10.000) في الماء وعند درجة الحرارة نفسها وبذلك تكون قيمة ΔpK_a بين هذين المركبين مساوية لـ (1.6916) وحدة pK_a و يعزى هذا الفارق في القيم إلى ان القياسات اجريت في وسط يختلف عن الوسط المتعارف عليه في الأدبيات وهو الماء ولا ننسى ان ناخذ بالحسبان عوامل اخرى مؤثرة في الحامضية كالشدة الايونية، و نوع المذيب والاصرة الهيدروجينية البيئية⁽¹¹⁾ والواضح وجودها من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب وبحدود (3035) سم⁻¹. ومن الجدير بالذكر ان المذيب المستخدم في هذه الدراسة هو الايثانول والمعروف عنه⁽¹¹⁾ انه يسبب زيادة في قيمة pK_a للمركبات أي نقصان الحامضية وهذا قد يسهم التأثير مع ما ذكر سابقا في زيادة قيمة pK_2 لهذا المركب. ونلاحظ عدم حصول برتنة للمركب في درجات الحرارة كافة و السبب هو ان تكوين قاعدة شيف والمشتقة من مركب بنزل لمعوض اورثو امينو فينول يصاحبه زيادة في التعاقب (Conjugation) أي زيادة عدد الاواصر المزدوجة ويبدو من النتائج ان هذه العملية تقلل من قاعدية النتروجين بفعل حركة الالكترونات (Delocalization) على هذه الذرة وبذلك لاتتاح فرصة لتكوين ايون نتريليوم، واخيرا فان زيادة حامضية المركب بزيادة درجة الحرارة يتفق مع دراسة pK_a للاحماض الكاربوكسيلية الاروماتية⁽¹²⁾ و البنزالدوكزيمات⁽⁴⁾.

تعيين ثوابت التأيين لبعض أحماض قواعد شيفف الأروماتية المشتقة . . .



الشكل (1): A. منحني التسحيح الجهادي لمركب (B2HA) والمحلول الصوري
B. رسم قيم \bar{n}_A ضد الدالات الحامضية العائدة لها لمركب (B2HA)

الجدول (2): قيم pK_2 لمركب (B2HA) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	pK_1	درجة الحرارة (مطلقة)
عدم حصول برتنة	11.7330	293
عدم حصول برتنة	11.6916	298
عدم حصول برتنة	11.5900	303
عدم حصول برتنة	11.5600	308
عدم حصول برتنة	11.4000	313

2. مركب بنزلنايليدين-3-هيدروكسي انيلين (B3HA) :

إن هذا المركب مشابه للمركب السابق سوى ان التعويض لمجموعة الفينول يكون في موقع ميتا الاحادية الحامضية، ويبين الجدول (3) عدم حصول برتنة وهذا ينسجم مع المركب السابق و نلاحظ و جود زيادة في قيمة pK_2 بزيادة درجة الحرارة ووصولها الى القيمة القصوى عند درجة حرارة (298) مطلقة ثم انخفاض القيمة على نحو منتظم بزيادة درجة الحرارة وهذا ينسجم مع مركبات أخرى في دراسات اخرى⁽¹²⁻¹⁴⁾ و تشمل العديد من الأحماض و القواعد النتروجينية. و عند رسم علاقة بين pK_2 ضد درجة الحرارة المطلقة نحصل على شكل يشبه الجرس⁽²⁾ Bell shape.

جدول (3): قيم pK_2 لمركب (B3HA) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	pK_2	درجة الحرارة (مطلقة)
عدم حصول برتنة	11.7400	293
عدم حصول برتنة	11.9600	298
عدم حصول برتنة	11.5000	303
عدم حصول برتنة	11.3877	308
عدم حصول برتنة	10.6000	313

3. مركب بنزلنايليدين-4-هيدروكسي انيلين (B4HA) :

هذا المركب مشابه للمركبين السابقين الا ان موقع (OH) الفينولية يكون في الموقع بارا. والجدول (4) يوضح تغير قيم pK_2 مع درجة الحرارة المطلقة ويتبين من خلاله انخفاض قيمة pK_2 بزيادة درجة الحرارة أي زيادة حامضية المركب وعند مقارنة هذه القيمة عند (298) مطلقة نلاحظ انها اعلى من الفينول غير المعوض وقد بلغت (11.5600). وكما وضحنا مسبقاً فان أسباب زيادة قيمة pK_2 لهذا المركب بالمقارنة بالفينول تمثل في نوع المذيب والشدة الايونية فضلا عن تاثير الاصرة الهيدروجينية البينية الموجودة في هذا المركب والواضحة في طيف الاشعة تحت الحمراء عند عدد موجي مقداره (3040) $سم^{-1}$ والتي تزيد الحامضية⁽¹¹⁾ او تقلها. واخيرا يمكن القول ان العوامل المؤثرة الاخيرة اذا

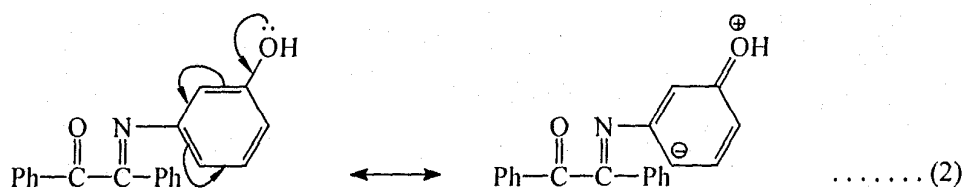
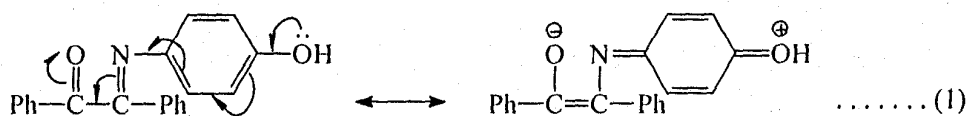
اجتمعت سوية فانها سوف تؤثر في حامضية المركب. ولم نلاحظ في هذه الدراسة حصول برتنة جزئية او كلية للمركب وبذلك لم نتمكن من قياس pK_3 لايون النتريليوم.

الجدول (4): قيم pK_2 لمركب (B4HA) بدرجات حرارية مختلفة

درجة الحرارة (مطلقة)	pK_1	الملاحظات
293	11.9000	عدم حصول برتنة
298	11.5600	عدم حصول برتنة
303	11.2000	عدم حصول برتنة
308	10.8000	عدم حصول برتنة
313	10.4000	عدم حصول برتنة

4. مقارنة بين حامضية مركبات بنزلنايليدين 2 و 3 و 4-هيدروكسي انيلين:

وعند اجراء مقارنة بين المركبات الثلاثة المذكورة سابقا أي قواعد شيف المشتقة من مركب بنزل مع اورثو و ميتا و بارا فينول نلاحظ ان قيم pK_2 الفينولية عند (298) مطلقة تبلغ على الترتيب (11.6916)، (11.9600) و (11.5600) وهذا التقارب في القيم مشجع جدا ويعبر عن دقة الطريقة وحساسيتها و يعزا السبب في زيادة حامضية مركبي اورثو وبارا بالمقارنة بالمركب ميتا الى الظاهرة الميزوميرية لمجموعة الفينول الموجودة في موقعي اورثو وبارا والممتدة عبر الجزيئة كليا وعدم وجودها بهذا الشكل في الموقع ميتا (أي داخل الحلقة فقط) وكما يأتي:



كما يمكن كتابة الريزونانس نفسه في الموقع اورثو اذ نلاحظ زيادة عدد الريزونانس في مشتقات (B2HA و B4HA) بالمقارنة بمركب (B3HA). نلاحظ من الاشكال السابقة الذكر ان عدد الريزونانس المحتملة لمركبي (B2HA و B4HA) هو اربعة، اما عدد الريزونانس لمركب (B3HA) هو ثلاثة. ان الزيادة في اعداد الريزونانس لمركبي (B2HA و B4HA) تعزى الى زيادة في استقرارية الايون السالب الفينولي الذي تصحبه زيادة في حامضية المركبات وكما ذكرنا مسبقاً.

5. مركب بنزلنايليدين-3-هيدروكسي-4-كاربوكسي انيلين (B3H4CA) :

ان الصيغة التركيبية للمركب تؤكد وجود مجموعتين حامضيتين هما المجموعة الكاربوكسيلية والمجموعة الفينولية لذلك نتوقع الحصول على قيمتين لـ pKa نتيجة لتأين بروتون من كل مجموعة و من المتوقع ان تقرب هاتان القيمتان من (5) و (10) على الترتيب ويتضح من الجدول (5) حصول برتنة جزئية للمركب وفي درجات الحرارة كافة وهذه المسألة مهمة جدا سنعمل عليها في تفسير النتائج.

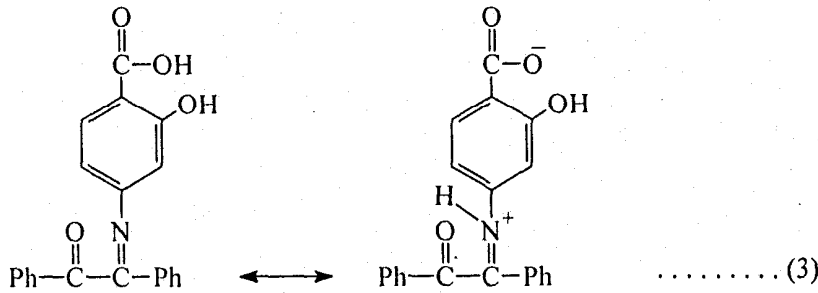
الجدول (5): قيم pK₂ لمركب (B3H4CA) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	pK ₂	درجة الحرارة (مطلقة)
برتنة جزئية	11.7714	293
برتنة جزئية	11.7400	298
برتنة جزئية	11.6428	303
برتنة جزئية	11.4000	308
برتنة جزئية	10.9275	313

ويلاحظ من الجدول وجود قيم لـ pK₂ فقط والتي تعود لمجموعة الفينول وتخفض هذه القيم مع زيادة درجة الحرارة أي ان هناك علاقة طردية بين درجة الحرارة الى زيادة في حامضية المركب ومن اجل تفسير قيم pKa سنأخذ الاحتمالات الآتية:

1. حصول تداخل بين مجموعتي (OH) الفينولية في الموقع أورثو والمجموعة الكاربوكسيلية وهذه الحالة غير ممكنة لان قيم pKa المتوقعة لمجموعتي الكاربوكسيل والفينول في حدود (4.7) و (10) لذلك تكون ΔpKa المتوقعة بينهما حوالي (5.3). ان حالة التداخل بين المجموعات الحامضية معروفة في الادبيات وهي واردة اذا كانت ΔpKa القصوى تصل الى (2.7). بعبارة اخرى ان قيمة ΔpKa بالرقم (5.3) لن تؤدي الى تداخل المجموعتين الكاربوكسيلية والفينولية في المركب وبهذا يعد الاحتمال غير وارد اطلاقاً.

2. عند مراجعة الادبيات⁽¹³⁾ نلاحظ تحول عدد من المركبات الحاوية لمجموعتين حامضية وقاعدية الى ايونات ثنائية القطب مثل مركب الكلايسين او معوضات الفينول الامينية. و اذا كان هذا التصور صحيحاً فاننا سنحصل على التغيير الآتي:



وعلى هذا الاساس نلاحظ ازالة (H^+) العائدة للمجموعة الكاربوكسيلية لقوة حامضيته وتحوله الى ايون النتريليوم و ذلك يؤكد البرتنة الجزئية الحاصلة المذكورة سابقا. ان الاخير يعد حامضا قويا مرافقا للقاعدة والذي من المتوقع تعادله مع هيدروكسيد الصوديوم في اثناء عملية التسحيح وفي دالة حامضية واطئة. و بذلك سوف يزول بروتون مجموعة الكاربوكسيل ويبقى بروتون المجموعة الفينولية في الجزئية.

ان pK_2 للمركب بدرجة (298) مطلقة هي (11.7400) وهذه القيمة اعلى بقليل من قيمة pK_a المتوقعة للفينول. و لعل السبب في ذلك يعزى الى الاحتمالات الواردة سابقا والتي تشمل نوعية المذيب والشدة الايونية والاصرة الهيدروجينية والاصرة الهيدروجينية البيئية في المركب فضلا عن ان الايون الثنائي القطبية بعد تعادل ايون النتريليوم يبقى ايونا سالبا، والايون السالب يعمل على زيادة قاعدية المركب⁽¹⁵⁾.

REFERENCES

1. A. Albert and E.P. Serjeant, The Determination of Ionization Constant, 3rd ed., Chapman and Hall, London, New York, (1984).
2. R.F. Cookson, Chem. Rev., 74, 5 (1974).
3. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, Iraqi J. Chem., (2003), Accepted.
4. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 1, 20 (2002).
5. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 14, 90 (2002).
6. A.S.P. Azzouz, M.S. Saeed and Kh.F. Al-Niemi, J. Edu. Sci., (2005) Accepted.
7. ibid, (2005) Accepted.
8. A.S.P. Azzouz and Kh.F. Al-Niemi, J. Edu. Sci. 16, 59 (2004).
9. A.S.P. Azzouz and S.S. Othman, J. Edu. Sci., 48, 32 (2002).
10. A.S.P. Azzouz, Z. Phys. Chem., 216, 1053 (2002).
11. N.A. Al-Azzawi, The role of hydrogen bonding and other parameters on ionization constants of benzaldoximes, Ph.D. Thesis, Mosul University (1998).
12. Q.E. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5841 (1951).
13. R.F. Cookson, The determination of acidity constants, Chemical Reviews, 1, 74 (1974).
14. R. Chang, Physical Chemistry with Application to Biological Systems, Macmillan, London, p. 495 (1977).
15. M.A. El-Bayoumi, M. El-Aasser and F.A. Halim, J. Amer. Chem. Soc., 93, 586 (1971).
16. R.M. Silverstein, C.G. Bassler and T.C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, 3rd ed., London (1974).
17. K.I.A. Al-Niemi, Ph.D. Thesis, Mosul University, (1999).