P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2012 ,(6), (3) :00-00

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

دراسة تاثير الدالة الحامضية ودرجة الحرارة والفينول على اطياف الاشعة فوق البنفسجية لمعوض اورثو، ميتا وبارا–بنزلنايليدين انيلين

خليل ابراهيم عبد الله

جامعة الموصل- كلية التربية

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2012/2/26
تاريخ القبول: 2012/8/1
تاريخ النشر: 29/ 8 / 2013
DOI: 10.37652/juaps.2012.77620

الكلمات المفتاحية:

الدالة الحامضية ،
درجة الحرارة ،
الفينول ،
اطياف الاشعة فوق البنفسجية ،
معوض اورثو،
ميتا وبارا-بنزلنايليدين انيلين.

الخلاصة:

درس تاثير اضافة الفينول والدالة الحامضية ودرجة الحرارة على اطياف الاشعة فوق البنفسجية لمعوضات اورثو، ميتا وبارا–هيدروكسي بنزلنايليدين انيلين في مذيب الايثانول، حيث تم حساب المتغيرات القرموداينميكية ($\Delta S, \Delta H, \Delta G$) والتي كانت فيها قيمة ($\Delta G$ و ΔH) ذات اشارة موجبة، في حين كانت (ΔS) سالبة وهذا يشير الى ان التغير في التوتمرية يزاح نحو التلقائية وماص للحرارة مع انتظام في هيئة (كيتو) اكثر من هيئة (اينول).

المقدمة

لقد اظهرت دراسات كثيرة[1،2] حصول ظاهرة الازاحة الحمراء والزرقاء لقواعد شيف في طيف الاشعة فوق البنفسجية عند تداخلها مع مركبات لها القابلية على تكوين اواصر هيدروجينية بينية معها لتكوين مركب يسمى المعقد او مركب الاضافة وكذلك عند تواجدها عند دالات حامضية مختلفة. ان للفينول القابلية على التداخل مع قواعد شيف عن طريق تكوين اصرة هيدروجينية بينية مع ظهور حزم جديدة عند الطول الموجي الاعلى (ازاحة حمراء) في طيف الاشعة فوق البنفسجية[3–5] في المذيبات القطبية وغير القطبية ونلحظ وجود اختلاف في قوة الاصرة الهيدروجينية المتكونة

باختلاف نوع المعوض على الحلقة الاروماتية كما ان تكوين هذه الاصرة يؤثر على ثابت استقرارية وسرعة التفاعل فضلا عن طيف الاشعة فوق البنفسجية. واظهرت دراسات وجود تاثير للدالة الحامضية على طيف الاشعة فوق البنفسجية[1،3،6،7] لمركبات قواعد شيف، وقد اجريت دراسات كثيرة[1–4] على تاثير درجة الحرارة على اطياف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات وتم من خلالها الحصول على المتغيرات الثرموداينميكية والتي تشير اشارتها وقيمتها على نوع التغير الحاصل.

المواد وطرائق العمل

1–جهزت المواد الكيمياوية من شركة (Fluka) و (BDH)

2–طريقة التحضير:تم تحضير المركبات المستخدمة في الدراسة حسب طريقة معروفة في الادبيات[8] والجدول (1) يوضح اسم المركب ورمزه واطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والرنين النووي المغناطيسي للبروتون. وشخصت بالطرائق الفيزياوية بقياس درجة الانصهار

3–الاجهزة المستخدمة:

جهاز Electrothermal Melting Point Apparatus

والطيفية بجهاز الاشعة فوق البنفسجية Pye-Unicam SP 8000 Spectrophotometer

وجهاز الاشعة تحت الحمراء Pye-Unicam SP 1100 Infrared Spectrophotometer

باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم

وجهاز الرنين النووي المغناطيسي للبروتون Hitachi Perkin-Elmer NMR-R-24B High Resolution Spectrophotometer بتردد (60) ميكاهيرتز.

* Corresponding author at: Mosul University - College of Education;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212 .Mobil:777777
E-mail address:

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2012 ,(6), (3) :61-66

الجدول (1): اسم المركب وبعض الخصائص الطيفية

رقم المركب	اسم المركب	درجة الانصهار °C	الحزم المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء cm^{-1} باستخدام قرص بروميدالبوتاسيوم($سم^{-1}$)					طيف الرنين النووي المغناطيسي مذيب ppm $CDCl_3$		طيف الاشعة فوق البنفسجية(UV) (نم) (مذيب الايثانول)	
			C=O	C=N	C=C	OH	*Inter HB	Ar-H multiple	OH	λ_{max} نم	ε_{max} $L.mol^{-1}cm^{-1}$
1	Benzilylidene-2-hydroxy aniline	104-107	1675s	1660s	1600s	3310w	3035m	7-8	6.55	304	2160
2	Benzilylidene-3-hydroxy aniline	106-109	1680s	1660s	1600s	3320w	3040w	7.2-8.1	7	254 305	8000 5000
3	Benzilylidene-4-hydroxy aniline	107-110	1675s	1655s	1600s	3345w	3040w	7-8	7.15	300	5870

* الاصرة الهيدروجينية البينية (inter hydrogen bonding)

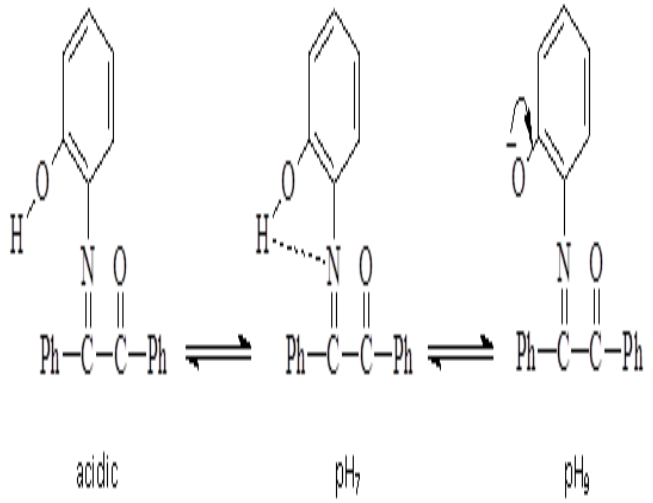
النتائج والمناقشة

لقد لوحظ من دراسات سابقة[3،9،10] تواجد الاواصر الهيدروجينية وحصول توتمرية في مركبات قواعد شيف واوكزيمات قواعد شيف بالاعتماد على طبيعة المركب والمركبات قيد الدراسة تتواجد فيها الاواصر الهيدروجينية ويحدث لها عملية التوتمرية .

تاثير الدالة الحامضية على طيف الاشعة فوق البنفسجية:

ان للدالة الحامضية تاثير على طيف الاشعة فوق البنفسجية لمركبات الايمين[3،7] وانجزت الدراسة على المعوضات الثلاثة باستخدام دالة حامضية من (4-9) . نلحظ من طيف الاشعة فوق البنفسجية لمعوض (اورثو) ان لصيغته التركيبية تاثير على سلوكه في الوسط الموجود من حيث امكانيته على تكوين تاصر هيدروجيني ضمني قوي بين مجموعتي OH الفينولية والازوميثان لتكوين حلقة خماسية وصعوبة حصولها مع مجموعة الكاربونيل هذه الاصرة تجعل المركب اكثر استقرارا في الهيئة الاينولية[11]. يشير طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب الى وجود حزم تعود لامتصاص الحلقة الاروماتية في الاطوال الموجية الواطئة وحزمة عند (304) نانوميتر في مذيب الايثانول في حين يكون الطيف في الوسط الحامضي (دالات منخفضة) حاويا على حزمة عريضة حصل لها ازاحة نحو الطول الموجي الاوطأ (ازاحة زرقاء) ويشير ذلك الى تواجد المركب في الهيئة الاينولية بصورة كبيرة جدا (أي الحالة غير الايونية).

وان حصول ازاحة للحزمة سبب ضعف الاصرة الهيدروجينية كنتيجة لتداخلات المذاب–المذيب فضلا عن وجود المحلول المائي للدالات الحامضية. ان معامل الامتصاص المولاري لهذه الحزمة يكون عاليا. وبزيادة الدالة الحامضية تحصل ازاحة حمراء باستمرار وعند الوصول الى الدالة الحامضية (7) فان الطيف يشير الى ان حزمة الامتصاص لازالت تشير الى وجود المركب في الحالة الاينولية وبدرجة اعلى من السابق ويظهر ذلك معامل الامتصاص المولاري للحزمة. وبزيادة الدالة الحامضية اكثر من (7) فان التاصر الهيدروجيني (C=N…H) سيضعف كثيرا من السابق نتيجة لتكون هيئة (كيتو) مع انخفاض في معامل الامتصاص المولاري للحزمة الرئيسية (حزمة اينول) وظهور حزمة جديدة في الاطوال الموجية الاعلى (عند 400) نانوميتر تزداد شدتها في الاوساط القاعدية وتنخفض بشكل كبير في الاوساط الحامضية وهذه تشير الى تكون ايون النتريليوم ($C=NH^+$) ويحصل انخفاض للهيئة الاينولية عند (pH 9) ولكنها تبقى بشدة امتصاص جيدة مع ظهور حزمة كتفية (shoulder) مجاورة لها وعريضة مندمجة معها تشير الى تكوين هيئة (كيتو). نستنتج مما تقدم حصول توتمرية للمركب تزداد في الوسط القاعدي والشكل التالي يوضح ذلك:



ان الاستنتاجات السابقة تؤكد الى ما توصلت اليه بعض الدراسات[9،6،3] والتي تؤكد على ان الحزمة في الطول الموجي الاقل تعود للاواصر الهيدروجينية الضمنية هيئة (اينول) مع حصول توتمرية في الوسط القاعدي. ويتبين لنا ايضا ان وجود (OH) الفينولية في الموقع اورثو لها تاثير واضح عند وجودها في الوسط الكحولي–المائي فضلا عن الوسط الحامضي والقاعدي وتاثير ذلك على التوتمرية.

اما معوض ميتا فان صيغته التركيبية تشير الى امكانية حصول تاصر هيدروجيني ضمني بحلقة سداسية (C=N…H) ذلك يؤدي الى استقرارية الجزيئة يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية في الدالات الحامضية المختلفة نفس الاستنتاجات التي تم الحصول عليها في معوض اورثو. اما معوض بارا فمن الصعب حصول تاصر هيدروجيني ضمني فيه ولكن امكانية حصول تاصر هيدروجيني بيني ممكن وحصلنا على نفس النتائج السابقة ماعدا ان شدة امتصاص حزمة هيئة اينول وخاصة عند pH=(9) اقل من معوض اورثو وميتا أي ان وجود هيئة كيتو يكون كبيرا هنا نتيجة لتحول هيئة اينول اليه.

2. تاثير درجة الحرارة على طيف الاشعة فوق البنفسجية لمعوض اورثو، ميتا وبارا–بنزلنايليدين انيلين:

لقد درس تاثير درجة الحرارة على طيف الاشعة فوق البنفسجية للمعوضات الثلاثة في مذيب الايثانول وبمدى حراري من 20–50 ^{o}م والتحولات الحاصلة للمركب بوجود عملية التوتمرية ولقد اظهرت دراسات سابقة وجود تاثير للحرارة على الطيف[12–14].

ان طيف الاشعة فوق البنفسجية للمعوضات الثلاثة نلحظ فيه وجود ثلاثة حزم امتصاص احداها عند (303) نانوميتر بشدة امتصاص عالية متفاوتة بين معوض واخر تشير الى وجود هيئة اينول وحزمة مجاورة لها كتفية منفصلة عنها عند (323) نانوميتر لمعوض اورثو و (328) نانوميتر لمعوض ميتا و (330) نانوميتر لمعوض بارا وهذه الحزمة لها شدة امتصاص اقل بكثير من الحزمة الاولى وهي تشير الى وجود هيئة كيتو وحزمة ثالثة عند طول موجي اعلى (402) نانوميتر بشدة

امتصاص واطئة تشير الى حصول توتمرية للمركب حيث يتكون ايون النتريليوم[7].

ان زيادة درجة الحرارة سيؤدي الى كسر الاصرة الهيدروجينية الضمنية او البينية او اضعافها على الاقل وبالتالي تواجد المركب في الهيئة الاينولية الحرة وهذا واضح من زيادة شدة حزمة امتصاص هيئة (اينول) بزيادة درجة الحرارة وهذا بدوره سيؤدي الى عدم استقرار المركب وحصول حالة توتمرية فيه وتحول هيئة اينول الاقل استقرارا الى هيئة كيتو الاكثر استقرارا تحت هذه الظروف وزيادة في شدة حزمة امتصاصها وكذلك زيادة في حزمة امتصاص ايون النتريليوم.

وتم حساب المتغيرات الثرموداينميكية ($\Delta S, \Delta H, \Delta G$) لعملية التوتمرية الحاصلة عن طريق ايجاد ثابت توازن التوتمرية في المعوضات الثلاثة بعد تطبيق درجة الحرارة والتي تؤدي الى حصول تغيرات في حزم الامتصاص للمركب في مذيب الايثانول تم حساب كل من هيئتي كيتو واينول ايمين من خلال امتصاص كل منهما في الطيف وفق العلاقة الاتية[4]:

$$\text{Enolimin} \rightleftharpoons \text{Ketoimine}$$

عندئذ سيكون ثابت التوازن مساويا الى:

$$K = \frac{A\ \text{ketoimine}}{A\ \text{enolimine}}$$

ان ثرموداينمك التوتمرية يشير الى التغيرات المختلفة للطاقة المصاحبة للتحول من (كيتو ايمين) الى (اينول ايمين) وتحسب من العلاقة الاتية:

$$\Delta G = - RT \ln K$$

$$\ln K = \text{constant} \frac{-\Delta H}{RT}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

جدول (2): المتغيرات الثرموداينميكية لمعوض اورثو وميتا وبارا–بنزلنايليدين انيلين

Compound	K	Temp. ^{o}K	ΔG K.J.mol^{-1}	ΔH K.J.mol^{-1}	ΔS K.J.mol^{-1}
Benzilnyledene-2-hydroxy aniline	0.201	293	+ 3.909	+ 0.3823	- 10.53
	0.210	303	+ 3.931	+ 0.740	- 10.53
	0.223	313	+ 3.905	+ 0.608	- 10.53
	0.233	323	+ 3.912	+ 0.510	- 10.54
Benzilnyledene-3-hydroxy aniline	0.195	293	+ 3.982	+ 2.805	- 4.01
	0.253	303	+ 3.462	+ 2.262	- 3.96
	0.280	313	+ 3.312	+ 2.104	- 3.85
	0.293	323	+ 3.296	+ 2.040	- 3.88
Benzilnyledene-4-hydroxy aniline	0.166	293	+ 4.374	+ 1.910	- 8.40
	0.186	303	+ 4.237	+ 1.682	- 8.43
	0.271	313	+ 3.398	+ 0.761	- 8.43
	0.275	323	+ 3.467	+ 0.742	- 8.43

نلاحظ من الجدول (2) ان قيمة ثابت التوازن قليلة وتزداد بزيادة درجة الحرارة التي تؤدي الى عدم استقرار المركب وحصول عملية

التوتمرية بصورة اقل والمقيدة جزئيا بالاصرة الهيدروجينية والتي حولت المركب من الحالة شبه المستقرة الى الحالة غير المستقرة.

ولغرض دراسة المتغيرات الثرموداينميكية لعملية التوتمرية بالاعتماد على اطياف الاشعة فوق البنفسجية يمكن الرجوع الى الجدول (2). نلحظ ان قيم ΔG في معوض اورثو تكاد تكون متقاربة او متساوية اما في معوض ميتا فان قيمها تقل بزيادة درجة الحرارة بالرغم ان الفرق بينها ليس كثيرا وفي معوض بارا فهي متباينة.

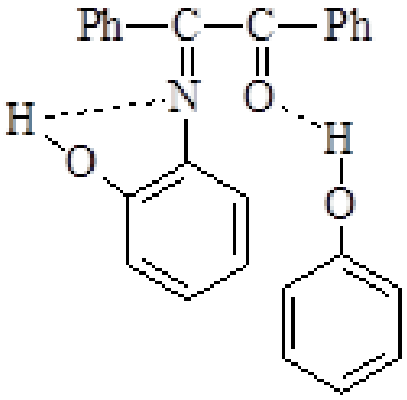
ان قيم (ΔG) تحمل الاشارة الموجبة وفي درجات الحرارة كافة وذلك يشير الى تحول عملية التوتمرية الحاصلة في المركبات نحو التلقائية. اما قيمة (ΔH) فان اقل قيمة كانت في معوض اورثو واعلى قيمة في معوض ميتا وتحمل هذه القيم الاشارة الموجبة ايضا ويدل ذلك ان عملية التوتمرية لتحول هيئة (اينول ايمين) الى هيئة (كيتو ايمين) تكون ماصة للحرارة للتغلب على الاصرة الهيدروجينية في المركب. ان الفرق في انثالبية المعوضات الثلاثة قد يكون سببه وجود تعويض لمجموعة (OH) في مواقع مختلفة على الحلقة الاروماتية والتي بدورها ستؤثر على التوتمرية[11].

ان قيم الانتروبي (ΔS) للمعوضات الثلاثة متباينة فيما بينها وكانت قيمها تحمل اشارة سالبة، أي ان انتروبي توتمر هيئة كيتو (S_o) اقل من انتروبي توتمر هيئة اينول (S_1) بمعنى اخر ان درجة انتظام هيئة توتمر (كيتو ايمين) اكثر من هيئة توتمر (اينول ايمين) وسبب ذلك وجود الاواصر الهيدروجينية (11) في مركبات الايمين فضلا عن تاثير المذيب الايثانول وتداخله مع المركب والذي بدوره يؤدي الى تكوين اصرة هيدروجينية مع (هيئة كيتو ايمين)[12]. واخيرا فان قيم (ΔS) في المعوضات الثلاثة متساوية فيما بينها وفي الدرجات الحرارية قيد الدراسة.

تاثير تداخل الفينول مع مركبات الايمين على طيف الاشعة فوق البنفسجية:

اوضحت دراسات سابقة[1،3،4] حصول تداخل بين الفينول ومركبات الايمين عن طريق تكوين اصرة هيدروجينية وحصول تغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية عن طريق ظهور حزمة عند الطول الموجي الاعلى مع حصول ازاحات حمراء وزرقاء لحزم المركبات. تم في هذه الدراسة استخدام تركيز (10^{-4} M) من المركبات الثلاثة في مذيب الايثانول مع تراكيز مختلفة من

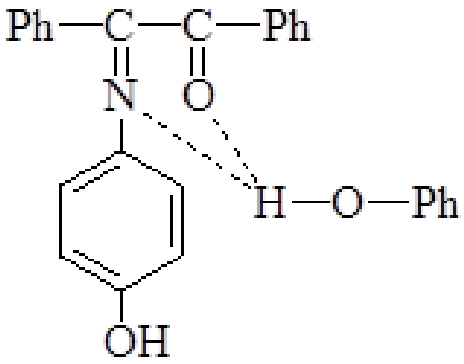
الفينول تراوحت بين (1.5×10^{-4} M) ، (2×10^{-4} M) و (3×10^{-4} M) . لقد حصلت تغيرات في طيف الاشعة فوق البنفسجية وظهور حزمة جديدة لتداخل الفينول مع مركب الايمين. ان معوض اورثو وكما ذكرنا سابقا يحتوي على اصرة هيدروجينية ضمنية قوية تبقى فيه مجموعة الكاربونيل عرضة للتداخل مع الفينول باصرة هيدروجينية بينية وكما ياتي لتكوين معقد فينول–ايمين.



ويظهر الطيف بقاء الحزمة عند (302) نانوميتر بشدة امتصاص عالية مع نقص في عرض الحزمة بالمقارنة مع طيف المركب قبل الاضافة مع حصول انخفاض في امتصاصها عند اول اضافة بشكل واضح الا انها تبقى ثابتة تقريبا عند زيادة اضافة الفينول (تغيرات طفيفة جدا) مع ظهور حزمة عريضة بامتصاص ضعيف جدا للحزمة عند (325–330) نانوميتر. اما الحزمة الجديدة فقد ظهرت في الطيف عند (355) نانوميتر عريضة تزداد شدة امتصاصها بزيادة كمية الفينول وهذا ينسجم مع دراسة سابقة[1] وذلك يشير الى حصول التداخل بين الفينول ومجموعة الكاربونيل مع ملاحظة عدم حصول ازاحات حمراء او زرقاء للحزم الاصلية للمركب ذلك يشير الى بقاء التاصر الهيدروجيني الضمني قويا مع استقرار المركب.

يشابه معوض ميتا طيفيا سابقة معوض اورثو في وصف التغيرات ماعدا عدم ظهور حزمة الامتصاص بين (325–330) نانوميتر مع زيادة في شدة حزمة الامتصاص الجديدة اكثر من معوض اورثو. اما طيف الاشعة فوق البنفسجية لمعوض (بارا) يظهر حصول ازاحة زرقاء بسيطة بمقدار (5). نانوميتر مع نقصان في عرض حزمة الامتصاص عند (302) نانوميتر فهي عريضة وضعيفة جدا في حين

نلحظ زيادة في شدة امتصاص الحزمة الجديدة عند (355) نانوميتر بزيادة تركيز الفينول. ان معوض (بارا) وبالرجوع الى صيغته التركيبية التي تشير الى عدم احتوائه على اصرة هيدروجينية ضمنية وطيف الاشعة فوق البنفسجية يظهر حصول توتمرية ضعيفة بعد اضافة الفينول حيث امكانية حصول تداخل للفينول مع المركب عن طريق تاصر هيدروجيني بيني مع مجموعة الكاربونيل ونتروجين مجموعة الازوميثان لتكوين معقد فينول–ايمين حيث تتكون حلقة خماسية ستجعل المركب اكثر استقرارا.ان هذه الحالة قد لوحظت ايضا في دراسة سابقة(1).



المصادر

1. A.S.P. Azzouz. (2000). Thermodynamic and u.v studies of association reaction between phenols and benzyl mono benzylidene aniline), Z. Phys. Chem. : 216, 1-8.
2. L.M.N. Saleem and S.T. Sulaiman. (2002).Thermodynamic study of the interaction of benzylidene alinline with shift reagent Ag(fod)by U.V spectoscopy, National Journal of Chemistry: 5, 98-106.
3. .Kh.I. Al-Niemi. (2004).Study the hydrogen bonding for some oximes and Schiff bases by physical methods, J. Educ. & Sci.16:3
4. A.I.Vogel.(1978).Text book of practical Organic Chemistry.4th ed.longman, London.847.
5. S.K. Al-Dilami, A.S.P. Azzouz and N.G. Ahmed. (1992). Study the hydrogen bonding in benzyl di-schiff base, Mutah Journal for Research and Studies: 7: 1.409-421.
6. A.S.P. Azzouz and S.S. Othman, (2000).Effect of hydrogen bonding on the U.V. absorption spectra of 2.substitued benzal aldaximes., J. Educ. & Sci.: 3, 42.
7. G.T. Anmar. (2000).The study of tautomerism and radiolysis of some Schiff bases and their complexes. Ph.D. Thesis, Mosul University.
8. M.T. El-Haty and A.H. Amrallah, (1990).Spectral properties and Acidity constants of some Schiff bases derived from salicylaldehyde and phenylene diamine. Asian Journal of Chemistry: 2, 4, 389-398.
9. E.D.S. Pati .(1979),The chemistry of carbon-Nitrogen double bond, John Wiley and Sons, New York.
10. Kh.I.A. Al-Niemi. (1999),Dermination of ionization constants and other studies for some compounds derived from benzyl. Ph.D. Thesis, Mosul University.
11. Kh.I.Al-niemi.(2010).Study of the some vactors on tautomenism of Imine Oxime by electronic spectophoto metry,National journal of chemistry.40:632-649
12. J.J. Charette, (1963).Solvent effect on the ultraviolet absorption spectra of O,M,And p-hydroxy benzylideneimines, Spectrochim. Acta., 19, 1275.
13. Parikh (1974)Absorption spectroscopy of Organic molecules, Addison-Weslet Publishing Company.
14. U.Doraswamy and P.K. Bhattacharya (1975).Mixed ligand complexes containing β-di carbonyls.J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1665.
15. A.B.N. Al-Dabbagh ,(1999), Tautomerisme study of some aromatic Schiff bases. M.Sc. Thesis, Mosul University.

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2012 ,(6), (3) :61-66

STUDY THE EFFECT OF PH ,TEMPERATURE AND PHENOL ON THE ULTRAVIOLET SPECTRA FOR SUBSTUITED ORTHO,META AND PARA BENZILNYLEDENE ANILINE

KHALEEL IBRAHIM ABDULLAH

ABSTRACT

The addition of phenol and effect of temperature and pH on the U.V. spectra of ortho, meta and para benzilnyledene aniline in ethanol as a solvent was studied. The thermodynamic parameters (□G, □H, □S) were calculated in which the values of (□G, □H) are positive while the (□S) is negative these support that the change in tautomerism shift to spontaneous and endothermic with systematic in (keto) form than (enol) form.