

## تعيين الهيئات التركيبية لبعض الايمينات المشتقة من بريدينات 3- اسيتايل و 4-اسيتايل بالطريقة الفيزيائية والكيميائية

عادل سعيد عزوز رواء داود سليمان

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

2012 / 03 / 07

الاستلام

2011 / 12 / 19

### Abstract

The study involves the preparation of new sixteen imine compounds derived from mother ketones, namely 3-acetyl and 4-acetyl pyridines. These compounds were prepared in a forms of syn and anti oxime, phenolic or amino Schiff bases, containing phenol and amine groups in ortho, meta and para positions on aromatic rings.

The presence of intra molecular hydrogen bonding in imines under investigation were confirmed by using UV and IR spectra.

The main aims of the study was the determination of structures of imines by physical method. This included the measurements of UV and IR spectra, melting points in addition to the examination of specific chemical tests.

### خلاصة

يشتمل البحث على تحضير ستة عشر مركباً حامضياً او قاعدياً جديداً مشتقة من 3-اسيتايل بريدين و 4-اسيتايل بريدين وهي بالهيئات سين وانتي اوكزيم وقواعد شيف الفينولية والامينية التي تحوي المجموعة الفينولية والامينية في المواقع ميتا وبارا على الحلقة الاروماتية. تم إثبات الاواصر الهيدروجينية الضمنية والبيئية في المركبات المحضرة من خلال اطيف الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء.

الهدف الرئيسی للدراسة هو التأكد من الهيئات التركيبية للمركبات المحضرة بواسطة الطريقة الفيزيائية المشتمة على قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء ودرجات الانصهار، فضلاً عن الكشوفات النوعية الكيميائية.

### المقدمة

اهتم الباحثون بالایمینات المختلفة مثل قواعد شيف او اوکزيمات سين وانتي وذلك لتطبيقاتها الواسعة في الكيمياء، اذا امکن استخدامها في التشخيص والتقدير الكمي وفصل مركبات الكربونيل<sup>1</sup>، وقدرتها على تكوين معقدات ملونة مع ايونات الفلزات<sup>2</sup> وفي صناعة الحبر<sup>3</sup> ومواد مضادة ضد البكتريا والفطريات<sup>4</sup> وضد مرض السرطان<sup>5</sup>.

بدراسات لاحقة قام الباحثون بتعيين الهيئات التركيبية بالطريقة الفيزيائية للايمينات المشتمة من 2، 4 ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد<sup>6</sup>، 2-هايدروكسي نفالل الدهايد<sup>7</sup>، بنزالدهايد وسالسايل الدهايد<sup>8</sup>، بنزوايل اسيتون والداي ميدون<sup>9</sup> والمركبات الكربونيلية الاروماتية والاليفاتية<sup>10</sup>. استعمل الباحثون مطيافية UV و IR بالاضافة الى درجات الانصهار والغليان في تشخيص المركبات كافة. توصلت الدراسات على ان الطريقة الفيزيائية سريعة وجيدة ودقيقة في تشخيص الایمینات المتنوعة.

البحث الحالي هو امتداد للدراسات الأخيرة وهو يعنى باستعمال الطريقة الفيزيائية الواردة اعلاه في تشخيص الایمینات المحضرة من بريدینات 3-اسیتایل و 4-اسیتایل فضلاً عن الطرق الكيميائية الاخرى المشتمة على الكشوفات النوعية المتخصصة بالمجاميع الاوكزيمية، الفينولية والامينية. هذه الدراسة ستفتح افاق مستقبلية أخرى لتعيين pKa لنفس المركبات.

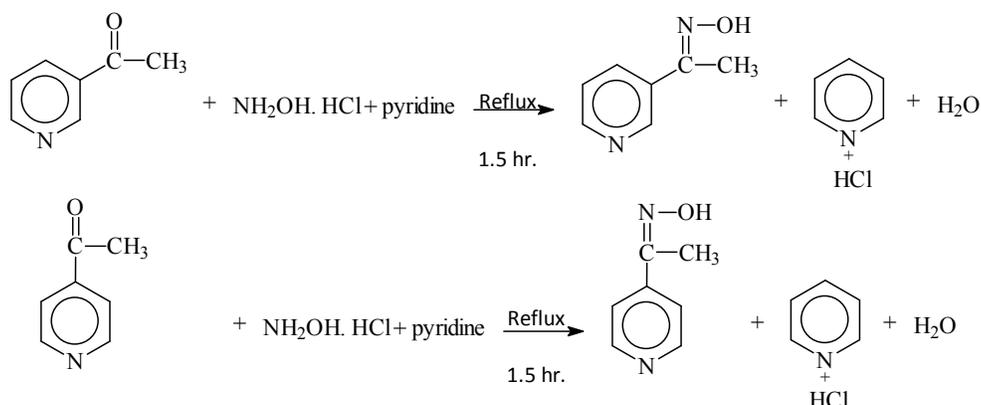
### العملي

جهزت جميع المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة من شركات BDH, Fluka, و Molkula.

تحضير الاوكزيمات<sup>11</sup> سين بطريقة قياسية من مفاعلة الكيتونات مع هايدروكسيل امين هايدروكلوريد والتي خلاصتها التالي:-

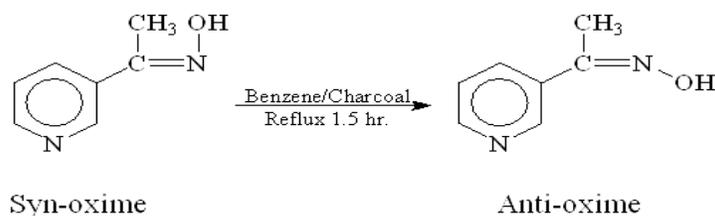
في دورق دائري سعة (100) مل مربوط الى مكثف معد للتقطير الارجاعي (Reflux) يمزج (0.7) غم من ملح هايدروكسيل امين هايدروكلوريد مع (1.1) مل من الكيتون (3-Acetyl pyridine او (4-Acetyl pyridine) و (5) مل من كحول الايثانول و (1-0.5) مل من البريدين. وتجرى عملية التصعيد الحراري لمدة ساعة ونصف ومن بعدها تسكب محتويات الدورق في بيكر ويترك للتبريد الى ان تنفصل بلورات الاوكزيم وبكمية مناسبة، يتم ترشيح الناتج ومن ثم

تجرى له عملية اعادة بلورة بالايثانول للتخلص من الشوائب. يجفف الاوكزيم المستحصل ثم تقاس درجة انصهاره.



تحضر الاوكزيمات انتي بطريقة الايزومرية الحرارية<sup>12</sup> بوجود مذيب البنزين والفحم المنشط والتي خلاصتها التالي:-

في دورق دائري مربوط الى مكثف معد للتقطير الارجاعي تم اذابة كمية معقولة من السين اوكزيم اذابة تامة في كمية من البنزين النقي، ثم اضيف (0.25) غم من الفحم المنشط (Charcoal) الجاف. بعدها تم اجراء عملية التصعيد الحراري لمدة ساعة ونصف، ومن ثم تمت عملية الترشيح الساخن لضمان عدم ترسب المادة العضوية في الترشيح البارد. يؤخذ الراشح ومن ثم يبخر المذيب منه، عندئذ تتكون بلورات بيضاء تترك معرضة للهواء فترة زمنية لغاية الجفاف.



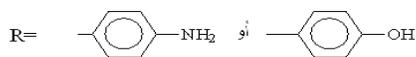
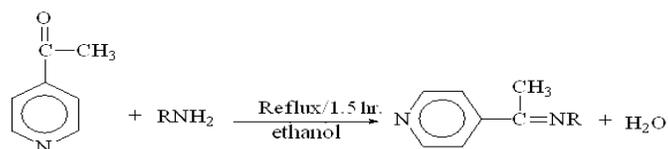
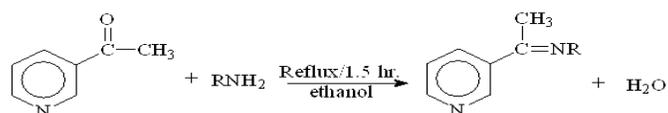
### Preparation of Schiff Bases

### تحضير قواعد شيف

حضرت جميع مركبات قواعد شيف على وفق الطريقة الشائعة في الأدبيات، وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة<sup>(11)</sup> لكل من الكيتونين (3-Acetyl pyridine) أو (4-Acetyl pyridine) والامينات الاروماتية الاولية (اورثو امينو فينول، ميتا امينو فينول، بارا امينو فينول، اورثو فينالين داي امين، ميتا فينالين داي امين، بارا فينالين داي امين). كذلك تضاف كمية تتراوح ما بين (5-10) مل من كحول الايثانول من اجل اذابة الامين الاولي او

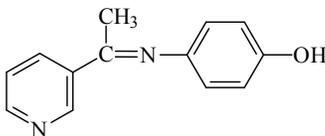
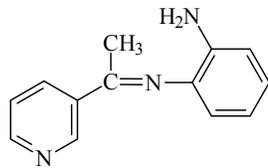
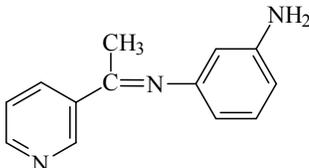
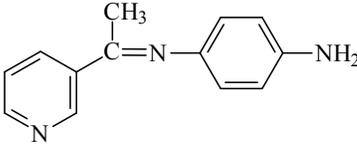
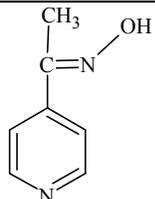
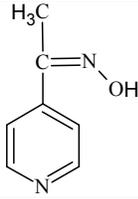
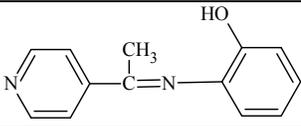
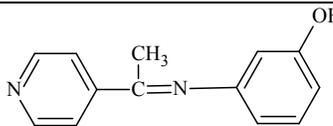
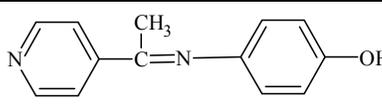
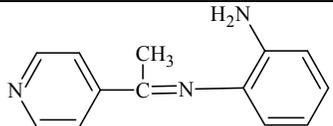
تعيين الهيئات التركيبية لبعض الایمینات المشتقة من بریدینات 3-اسیتیل و 4-اسیتیل بالطريقة ...

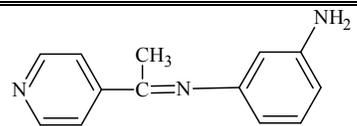
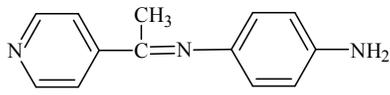
الكيتون او كلاهما اولاً، وتكوين مزيج ايزوتروبي ثانياً. بعدها تجري عملية التصعيد الحراري لمدة ساعة ونصف، ثم تسكب محتويات الدورق في بيكر ويترك للتبريد الى ان تنفصل بلورات المادة بكمية مناسبة، ومن بعدها تجري عملية ترشيح اعتيادي للراسب ثم عملية اعادة بلورة ساخنة للمواد الناتجة بالحالة الصلبة في مذيب الايثانول. اما اذا كانت المواد الناتجة زيتية القوام فيتم معاملةتها بتبخير المذيب الى الحد الأقصى وتركها معرضة للهواء لغاية اتمام الجفاف.



الجدول (1) : يوضح الاسماء والصيغ التركيبية للمركبات المحضرة مع ارقامها

| Comp. No. | Nomenclature                                    | Structure |
|-----------|---|-----------|
| 1         | syn-Methyl-3-pyridyl ketoxime                   |           |
| 2         | anti-Methyl-3-pyridyl ketoxime                  |           |
| 3         | Methyl-3-pyridyl ketonylidene o-hydroxy aniline |           |
| 4         | Methyl-3-pyridyl ketonylidene m-hydroxy aniline |           |

|                  |   |   |
|------------------|---|---|
| 5                | Methyl-3-pyridyl ketonylidene <i>p</i> -hydroxy aniline |     |
| 6                | Methyl-3-pyridyl ketonylidene <i>o</i> -amino aniline   |     |
| 7                | Methyl-3-pyridyl ketonylidene <i>m</i> -amino aniline   |     |
| 8                | Methyl-3-pyridyl ketonylidene <i>p</i> -amino aniline   |     |
| <b>Comp. No.</b> | <b>Nomenclature</b>                                     | <b>Structure</b>  |
| 9                | syn-Methyl-4-pyridyl ketoxime                           |    |
| 10               | anti-Methyl-4-pyridyl ketoxime                          |  |
| 11               | Methyl-4-pyridyl ketonyliden <i>o</i> -hydroxy aniline  |   |
| 12               | Methyl-4-pyridyl ketonyliden <i>m</i> -hydroxy aniline  |   |
| 13               | Methyl-4-pyridyl ketonyliden <i>p</i> -hydroxy aniline  |   |
| 14               | Methyl-4-pyridyl ketonyliden <i>o</i> -amino aniline    |   |

|    |  |  |
|----|--|--|
| 15 | Methyl-4-pyridyl ketonyliden <i>m</i> -amino aniline |  |
| 16 | Methyl-4-pyridyl ketonyliden <i>p</i> -amino aniline |  |

### القياسات الكيميائية<sup>(13)</sup>

اشتملت القياسات الكيميائية الكشوفات النوعية الاتية:

#### كشف كلوريد الحديدك

يستخدم هذا الكشف لتشخيص الاوكزيمات والفينولات، اذ يدل اللون الاحمر على وجود الاوكزيمات بينما يدل اللون الازرق أو الاحمر أو الاخضر أو الارجواني على وجود الفينولات. يتم هذا الكشف باذابة (30-50) ملغم من المركب في (1-2) مل من الماء او مزيج من الكحول والماء، ثم يضاف (3) قطرات من (2.5%) من المحلول المائي لكلوريد الحديدك. الكشف الموجب يُظهر أي تغير باللون او تكون راسب<sup>(13)</sup>. والذي يظهر في الجدول (2).

#### كشف الازوتة

يستخدم هذا الكشف لتشخيص وجود الامينات الاولية الاليفاتية والاروماتية. اذ يدل اللون الاحمر او تكون راسب على وجود الامينات الاولية.

يتم هذا الكشف بمزج (30-50) ملغم من الامين الاولي مع (1) مل من الماء و(4) قطرات من حامض الكبريتيك المركز في انبوبة الاختبار الاولي. وفي الانبوبة الثانية يوضع (1) مل من محلول (10%) نترات الصوديوم. وفي الانبوبة الثالثة يذوب (100) ملغم من بيتا-نفثول في (2) مل من محلول (10%) هيدروكسيد الصوديوم، وتوضع الانابيب الثلاثة في حمام ثلجي يحتوي على مزيج من الثلج والماء والملح. وبعد ان يتم تبريد الانابيب لفترة زمنية معينة تضاف محتويات الانبوبة الثانية الى الانبوبة الاولي على شكل قطرات مع الرج، ومن ثم تضاف الانبوبة الثالثة بالتدرج على المزيج السابق، عندئذ تتم ملاحظة أي تغير باللون او تكون راسب، والذي يظهر في الجدول (2).

### Instrumentations

### الأجهزة المستخدمة

1. جهاز قياس درجة الانصهار من نوع (Electrothermal melting point-apparatus)

2. جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء الحاووي على حاسوب (FTIR spectro photometer) صنع شركة (Bruker) الالمانية موديل (Tensor-27).
3. جهاز المطياف الفوتومتري ثنائي المسار والحاوي على حاسوب صنع شركة (Shimadzu) اليابانية موديل (UV-1601).

### النتائج والمناقشة

ان مسار الدراسة المرسوم هو ايجاد ثابت التآين للمركبات الحامضية والقاعدية المحضرة مع دراسات ملحقه اخرى. ومما يجب ذكره انه قبل المباشرة بتعيين (pKa) للمركبات قيد الدراسة والواردة الذكر في الجدول (1) كان لابد من التاكيد من صيغها التركيبية وتشخيصها بالكشوفات الكيميائية النوعية فضلا عن القياسات الفيزيائية التي تشمل درجات الانصهار والغليان وأطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية للمركبات قيد الدراسة. ويمكن توضيح هذه الفقرة بما سيأتي ذكره.

### طرائق تشخيص المركبات المحضرة

#### Methods Used for Identification of Compounds

##### الكشوفات الكيميائية النوعية

ان الجدول (2) يوضح نتائج الكشوفات النوعية للمركبات قيد الدراسة كافة. اذ استخدم كاشف<sup>(13)</sup> كلوريد الحديدك والمتخصص بمجموعة (OH) بهيئتها الاوكزيمية والفينولية. والتي أعطت المركبات بالارقام (5-1) و (9-13) كشفا موجبا معه. وان هذه النتائج جاءت منسجمة مع الهيئات التركيبية للمركبات الاوكزيمية وقواعد شيف الفينولية المحضرة والمستخدمه في هذه الدراسة. كذلك استخدم كشف<sup>(13)</sup> الازوتة والمتخصص بالكشف عن وجود الامينات الاولية الاليفاتية والاروماتية. وقد أعطت المركبات بالارقام (6-8) و (14-16) كشفا موجبا معه. وقد كانت هذه النتائج ايضا منسجمة مع الهيئات التركيبية لمركبات قواعد شيف الامينية والمستخدمه في هذه الدراسة.

##### القياسات الفيزيائية

شملت هذه القياسات ما يأتي:

##### درجات الانصهار

لتوضيح هذه الفقرة يمكن تقسيمها على ما يأتي:

1. درجات انصهار اوكزيمي سين وانتي المشتقين من المركب (3-اسيتايل بريدين) أي المركبات بالارقام (1) و (2).

لوحظ من الجدول (2) ان درجة انصهار الاوكزيم انتي هي اعلى قليلا من درجة انصهار الاوكزيم سين. وقد يعزى السبب في ذلك الى زيادة تكتل الاوكزيم انتي مقارنة مع الاوكزيم سين، اذ يحتوي المركبان (1) و (2) وعلى وفق الجدولين (5) و (6) على اواصر هيدروجينية ضمنية وبينية على الترتيب. وهذا ينسجم مع ان الأواصر الهيدروجينية البينية<sup>(14)</sup> تعمل على زيادة درجات غليان المركبات وانصهارها.

2. درجات انصهار اوكزيمي سين وانتي المشتقين من المركب (4- اسيتايل بردين) أي المركبات بالارقام (9) و (10).

ان كلا المركبين يحتويان على اواصر هيدروجينية بينية , ومع ذلك فقد لوحظ من الجدول (2) ان درجة انصهار الاوكزيم سين هي اعلى قليلا من درجة انصهار الاوكزيم انتي, وقد يعزى السبب في ذلك الى اختلاف قابلية تكتل هذه المركبات فيما بينها, اذ يوجد علاقة طردية<sup>(14)</sup> بين درجة التكتل وبين درجات انصهار المركبات.

3. قواعد شيف الفينولية

لتوضيح هذه المقارنة بين هذه المركبات فاننا اولاً نقارن بين المركبين بالارقام (3) و (5), اذ يلحظ من الجدول (2) ان درجة انصهار المركب بالرقم (5) هي اعلى قليلا من درجة انصهار المركب بالرقم (3), وهذه النتيجة متوقعة بسبب ان المعوض بارا فيه احتمال كبير لاحتوائه على اواصر هيدروجينية بينية التي تزيد من تكتل<sup>(12)</sup> المركب ومن ثم تزداد درجة انصهاره. أما فيما يخص المركب بالرقم (3) والذي يحتوي على اواصر هيدروجينية ضمنية, كانت قد قيست ووضحت في الفقرة اللاحقة (3.3). والتي تعمل على تقليل التكتل<sup>(14)</sup> والانصهار معا.

اما بالنسبة الى المركبات بالارقام (11-13) فقد كانت درجات انصهارها على وفق التسلسل الآتي ( $o\text{-OH} < p\text{-OH} < m\text{-OH}$ ) وكما مبين في الجدول (2). وعند مقارنة درجة انصهار المعوض بارا بالرقم (13) مع درجة انصهار المعوض اورثو بالرقم (11) والحاوي على اواصر هيدروجينية ضمنية والتي تقلل من التكتل. اما بالنسبة الى المقارنة بين المعوض بارا وبين المعوض ميتا بالرقم (12) فقد لوحظ ان درجة انصهار الاخير هي اعلى وعلى الرغم من احتوائه على اواصر هيدروجينية ضمنية من درجة انصهار المركب بالرقم (13) وهذا غير متوقع, وقد يعزى ذلك الى احتواء المركب (12) على مجموعة (OH) في موقع ميتا الساحبة للإلكترونات ويتأتى ذلك من قيمة ( $\sigma_m$ ) من معادلة هامت والبالغة قيمتها<sup>(15)</sup> (+0.121) هذا التأثير الإلكتروني لمجموعة (OH) لربما يزيد من استقطابية (Polorization) الجزئية والذي يعمل على زيادة عزم ثنائي القطبين بالجزئية. لذلك نتوقع ان تحصل زيادة تكتل (بلمرة) جزئيات

المركب (12) بفعل تداخلات<sup>(16)</sup> دايبول-دايبول (Dipole – dipole interaction) والمسبب بزيادة درجات انصهار المركب (12) الى الحد الاقصى بين الجزئيات الموجودة بالجدول (2) كافة.

4. قواعدد شيف الامينية

تشمل هذه الفقرة المركبات بالارقام (8) و (16) الواردة في الجدول (2). اذ ان كلا المركبين لهما درجة انصهار حيث كانا بالحالة الصلبة ولم يكونا بالحالة الزيتية , وهذا ينسجم مع ان المعوضين هما بارا وفيهما احتمالية كبيرة لأن يكونا اواصراً هيدروجينية بينية والتي تزيد من التكتل<sup>(12)</sup>.

### درجات الغليان

تشتمل هذه الفقرة على المركبات بالارقام (4,6,7,14,15) والواردة الذكر في الجدول (2). حيث كانت جميع المركبات المذكورة زيتية القوام مما استصعب الحصول على درجات غليانها بالطريقة الاعتيادية باستثناء المركب بالرقم (4) والذي امكن قياس درجة غليانه وبالباغة (-85 80) م°.

الجدول (2): الكشوفات الكيميائية النوعية مع درجات الانصهار او الغليان و للمركبات قيد الدراسة كافة

| رقم المركب | كشف كلوريد الحديدك | كشف الأزوتة | درجات الانصهار<br>أو درجات الغليان (م°) |
|------------|--------------------|-------------|---|
| 1          | + Ve               | -           | 100-102                                 |
| 2          | + Ve               | -           | 117-119                                 |
| 3          | + Ve               | -           | 175-179                                 |
| 4          | + Ve               | -           | *80-85                                  |
| 5          | + Ve               | -           | 180-182                                 |
| 6          | -                  | + Ve        | Oily                                    |
| 7          | -                  | + Ve        | Oily                                    |
| 8          | -                  | + Ve        | 132-133                                 |
| 9          | + Ve               | -           | 159-162                                 |
| 10         | + Ve               | -           | 154-155                                 |
| 11         | + Ve               | -           | 123-125                                 |
| 12         | + Ve               | -           | 223-225                                 |
| 13         | + Ve               | -           | 171-173                                 |
| 14         | -                  | + Ve        | Oily                                    |
| 15         | -                  | + Ve        | Oily                                    |
| 16         | -                  | + Ve        | 96-98                                   |

\* = درجة غليان

### أطياف الأشعة تحت الحمراء

قيست اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات قيد الدراسة كافة في الحالة الصلبة والسائلة على وفق طبيعة المركب. كما تم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبين الاساس (3-اسيتايل بريددين) و (4-اسيتايل بريددين) في الحالة السائلة اذ كان طيف الاشعة تحت الحمراء لهما يحتوي على الحزم المهمة عند الاعداد الموجية الموضحة في الجدول (3) وكالاتي:-

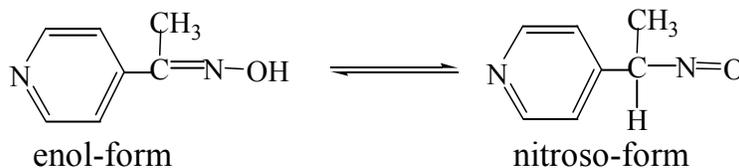
الجدول (3): الاعداد الموجية ( $\text{cm}^{-1}$ ) المهمة في اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبين 3-اسيتايل بريددين و 4-اسيتايل بريددين

| اسم المركب        | $\nu\text{Pyr.}$           | $\nu\text{C=O}$ | $\nu\text{C-H}$            |
|-------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| 3-اسيتايل بريددين | 1585.92 (s)                | 1694.20 (s)     | 3050.90 (s)<br>3006.54 (m) |
| 4-اسيتايل بريددين | 1595.66 (m)<br>1556.65 (s) | 1696.79 (s)     | 3048.37 (m)<br>2921.61(w)  |

هذه القياسات المهمة متفقة<sup>(17)</sup> تماما مع الهيئتين التركيبيتين للمركبين الام. اما فيما يخص المركبات المحضرة من المركبين الأم فقد قيست اطيافها للاشعة تحت الحمراء وبالحالة الصلبة ونظمت في الجدول (4).

نستنتج<sup>(17)</sup> من الجدول (4) ما يأتي:

1. ظهور تردد الحزمة الخاصة بمجموعة ( $\text{C=N}$ ) في المركبات قيد الدراسة كافة. وقد ظهرت كحزمة امتطاطية مختلفة الشدة تتراوح بين حزمة قوية الى متوسطة الشدة وابعاد موجية محصورة بين (1694.45-1603.58) سم<sup>-1</sup>. عدا المركب بالرقم (10) والذي اظهر حزمة ضعيفة عند (1640.18) سم<sup>-1</sup> وقد يعزى السبب في عدم ظهور حزمة قوية او متوسطة الشدة في هذا المركب الى احتمال حدوث ظاهرة التوتيرية كما في المخطط (1)، ومما يؤيد حدوث هذه الظاهرة ظهور حزمة مط مجموعة (OH) في هذا المركب عند الشدة الضعيفة. وكذلك ظهور تردد حزمة (C-N) القوية الشدة عند (1413.28) سم<sup>-1</sup> والذي يتفق تماما مع الاديبيات<sup>(17)</sup>، كما ظهرت ترددات حزمة (N=O) المتوسطة الشدة عند (1562.08) سم<sup>-1</sup> والتي تقع ضمن مدى حزمة (N=O) المذكورة في الاديبيات<sup>(17)</sup>.



المخطط (1): توتيرية (3-1) للاوكزيم بالرقم (10)

- وكذلك يلحظ في الجدول (4) ان المركب بالرقم (16) ظهرت له حزمتان القوية والمتوسطة الشدة والعائدة لمجموعة (C=N). وهذا يحدث من احتمالية وجود ايزومرين اثنين (cis و trans) يعودان لهذا المركب.
2. مجموعة (C-H) ظهرت في جميع المركبات قيد الدراسة كحزمة امتطاطية ضعيفة الى متوسطة الشدة بالاعداد الموجبة المحصورة بين (3075.15-2984.38) سم<sup>-1</sup>.
3. ظهور ترددات حزم (حلقة البريدين) الامتطاطية او الانحنائية في جميع المركبات قيد الدراسة بشدد نسبية متفاوتة بين ضعيفة , متوسطة وقوية وبالاعداد الموجبة المحصورة بين (1604.06-1470.82) سم<sup>-1</sup>.
4. ظهور ترددات حزم مجموعة (OH) المتأصرة هيدروجينيا وغير المتأصرة هيدروجينيا, في المركبات بالارقام (5-1) و(9-13), وبالاعداد الموجبة المحصورة بين (3305.13-3218.88) سم<sup>-1</sup> و(3446.21-3161.99) سم<sup>-1</sup> على الترتيب. وعند شدد نسبية متفاوتة.
5. ظهور ترددات حزم مجموعة (NH<sub>2</sub>) الامتطاطية المتماثلة وغير المتماثلة في المركبات بالارقام (8-6) و(14-16), وبالاعداد الموجبة المحصورة بين (3248.12-3200.68) سم<sup>-1</sup> و(3419.21-3305.73) سم<sup>-1</sup> على الترتيب, وعند شدد نسبية متفاوتة.
6. ظهور ترددات حزم مجموعة (N-O) القوية الشدة في الاوكزيمات بالارقام (10,9,2,1), وبالاعداد الموجبة المحصورة بين (940.54-926.86) سم<sup>-1</sup>. ان ظهور هذه الحزمة في المركب بالرقم (10) يعزى الى احتواء المركب على خليط توتومري من شكلي الاينول والنايتروز وكما في المخطط (1).
7. ظهور ترددات حزم مجموعة (C-O) القوية الشدة في قواعد شيف الفينولية بالارقام (5-3) و (11-13) وبالاعداد الموجبة المحصورة بين (1297.89-1216.66) سم<sup>-1</sup>.
8. ظهور ترددات حزم (C=O) الضعيفة الشدة في قواعد شيف الفينولية بالارقام (5-3) و (11-13) وبالاعداد الموجبة المحصورة بين (1922.10-1695.43) سم<sup>-1</sup>.
- ان الحزم الاخيرة تعود للهيئات الكيتونية في المركبات المذكورة وذلك بسبب قدرتها على تحولات اينول  $\rightleftharpoons$  كيتو المعروفة في الادبيات (7).

تعيين الهياكل التركيبية لبعض الایمینیات المشتقة من بريدینات 3-اسیتایل و 4-اسیتایل بالطريقة ...

الجدول (4): الاعداد الموجية ( $\text{cm}^{-1}$ ) المهمة في أطیاف الاشعة تحت الحمراء وللمركبات المحضرة بالحالة الصلبة كافة

| COMP. NO. | $\nu\text{C=N}$          | $\nu\text{C-H}$ | $\nu$ PYR.  | $\nu\text{O-H}$          | $\nu\text{NH}_2$         | $\nu\text{N-O}$ | $\nu\text{C-O}$ | $\nu\text{C=O}$ |
|-----------|--------------------------|-----------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1         | 1634.88 (m)              | 3063.54 (m)     | 1601.30 (m) | 3161.99 (m)              | -                        | 926.86 (s)      | -               | -               |
| 2         | 1646.80 (m)              | 3075.15 (m)     | 1593.10 (m) | 3167.37 (m)              | -                        | 934.79 (s)      | -               | -               |
| 3         | 1604.39 (s)              | 3051.80 (m)     | 1470.82 (s) | 3375.85(s)<br>3304.84(s) | -                        | -               | 1216.76 (s)     | 1762.06 (w)     |
| 4         | 1687.99 (s)              | 3063.03 (w)     | 1588.35 (s) | 3364.77(m)<br>3218.88(w) | -                        | -               | 1274.57 (s)     | 1922.10 (w)     |
| 5         | 1614.66 (s)              | 3030.94 (w)     | 1474.31 (s) | 3341.53(s)<br>3282.08(s) | -                        | -               | 1237.88 (s)     | 1733.56 (w)     |
| 6         | 1619.61 (s)              | 3053.65 (m)     | 1494.86 (s) | -                        | 3338.73(m)<br>3248.12(m) | -               | -               | -               |
| 7         | 1682.81 (s)              | 3046.29 (w)     | 1593.37 (s) | -                        | 3346.17(s)<br>3217.55(m) | -               | -               | -               |
| 8         | 1628.32 (m)              | 3007.65 (w)     | 1515.83 (s) | -                        | 3305.73(m)<br>3200.68(m) | -               | -               | -               |
| 9         | 1645.13 (m)              | 3071.61 (w)     | 1601.36 (s) | 3446.21 (m)              | -                        | 940.38 (s)      | -               | -               |
| 10        | 1640.18 (w)              | 3070.53 (w)     | 1601.36 (s) | 3444.94 (w)              | -                        | 940.54 (s)      | -               | -               |
| 11        | 1603.58 (s)              | 3051.39 (w)     | 1471.10 (s) | 3376.00(s)<br>3305.13(s) | -                        | -               | 1216.66 (s)     | 1695.43 (w)     |
| 12        | 1637.79 (s)              | 3002.16 (w)     | 1604.06 (s) | 3448.16 (w)              | -                        | -               | 1297.89 (s)     | 1699.56 (w)     |
| 13        | 1624.89 (m)              | 3012.06 (w)     | 1602.05 (s) | 3341.38(s)<br>3281.52(s) | -                        | -               | 1237.66 (s)     | 1698.20 (w)     |
| 14        | 1634.58 (s)              | 2984.38 (w)     | 1557.24 (w) | -                        | 3419.21 (vb)             | -               | -               | -               |
| 15        | 1694.45 (s)              | 3046.11 (w)     | 1597.18 (s) | -                        | 3354.18(s)<br>3217.96(m) | -               | -               | -               |
| 16        | 1653.18(m)<br>1629.30(s) | 3056.24 (w)     | 1600.32 (s) | -                        | 3329.42(s)<br>3205.74(m) | -               | -               | -               |

m=medium ; w=weak ; vb=very broad ; s=sharp

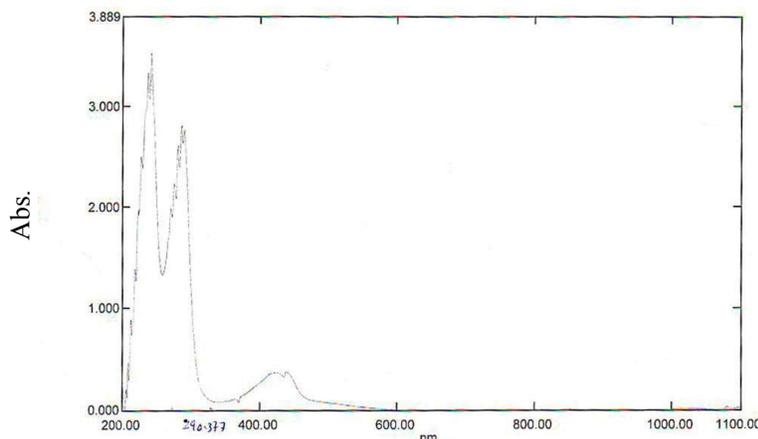
## الطرائق الطيفية لتشخيص الآصرة الهيدروجينية

## Spectroscopic Methods For Identification of Hydrogen Bond

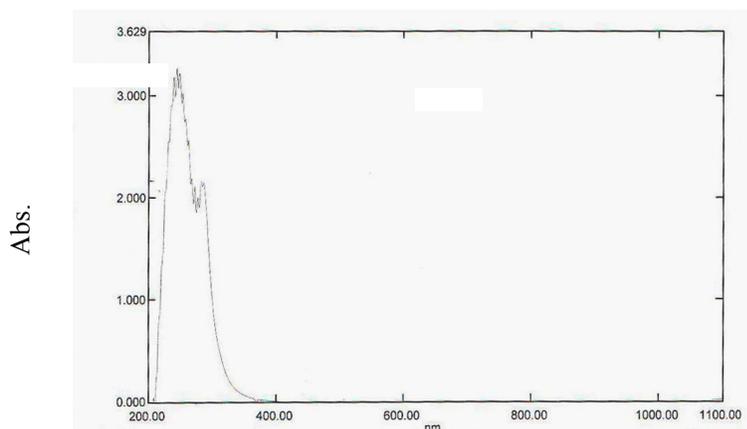
استخدمت الطرائق الطيفية الاتية الذكر في ادناه للتنبؤ عن وجود الاواصر الهيدروجينية في المركبات قيد الدراسة, وكذلك لمعرفة نوع هذه الاواصر. حيث ان قياس طيف الاشعة تحت الحمراء بالحالة الصلبة والمذكور انفا لم يوضح نوع هذه الاواصر الهيدروجينية. لذلك استخدمت هذه الطرائق وكما يأتي:-

## الاطياف الالكترونية

قيست الاطياف الالكترونية للمركبات المحضرة الاوكزيمية وقواعد شيف بنوعها الفينولية والامينية, في مذيب الايثانول المستقطب ومذيب البنزين اورياعي كلوريد الكاربون غير المستقطب. وقد شخص نوع الانتقال الالكتروني<sup>(7)</sup> بواسطة قيمة معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon_{max}$ ), والجدول (5) يوضح الحزم القصوى للاطياف الالكترونية للمركبات المحضرة, اما الشكلين (1,2) يوضحان اطياف نموذجية للأشعة فوق البنفسجية للمركبات بالارقام (3,4) بمذيب الايثانول. (1).....  $\Delta\nu = \nu_{ethanol} - \nu_{benzene}$



الشكل (1): طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب (3) بمذيب الايثانول وبتركيز ( $10^{-3}M$ )



الشكل (2): طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب (4) بمذيب الايثانول وبتركيز ( $10^{-3}M$ )

تعيين الهيئات التركيبية لبعض الايمينات المشتقة من بريدينات 3-اسيتايل و 4-اسيتايل بالطريقة ...

الجدول (5): عدد من الحزم المهمة في طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات قيد الدراسة كافة في مذيب الايثانول والبنزين او  $CCl_4$  \* بتركيز  $(10^{-3}M)$  ,  $(10^{-4}M)$

| Comp. No. | مذيب الايثانول       |       |                                     | مذيب البنزين         |       |                                     | نوع الانتقال            | $\bar{\Delta\nu}$ $cm^{-1}$ |
|-----------|----------------------|-------|-------------------------------------|----------------------|-------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
|           | $\lambda_{max}$ (nm) | A     | $\Sigma_{max}$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ | $\lambda_{max}$ (nm) | A     | $\Sigma_{max}$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ |                         |                             |
| 1         | 285                  | 2.041 | 2041                                | 282                  | 2.647 | 2647                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -373.27                     |
| 2         | 286                  | 2.070 | 2070                                | 281                  | 2.161 | 2161                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -622.14                     |
| *3        | 287                  | 2.812 | 2812                                | 262                  | 2.026 | 2026                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -3324.73                    |
| 4         | 283.5                | 2.115 | 2115                                | 277                  | 0.334 | 3340                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -827.71                     |
| *5        | 284                  | 0.202 | 2020                                | 262                  | 0.769 | 7690                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -2956.67                    |
| 6         | 268.5                | 0.837 | 8370                                | 264                  | 0.186 | 1860                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -634.83                     |
| 7         | 291                  | 0.487 | 4870                                | 285                  | 2.698 | 2698                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -723.44                     |
| 8         | 298.5                | 0.312 | 3120                                | 280                  | 2.128 | 2128                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -2213.44                    |
| 9         | 280.5                | 1.219 | 1219                                | 279                  | 1.472 | 1472                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -191.67                     |
| 10        | 283.3                | 2.101 | 2101                                | 280                  | 2.409 | 2409                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -416.02                     |
| 11        | 286                  | 0.419 | 4190                                | 277                  | 0.134 | 1340                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -1136.04                    |
| 12        | 284.5                | 0.310 | 3100                                | 282                  | 1.718 | 1718                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -311.61                     |
| 13        | 234.5                | 0.265 | 2650                                | 234                  | 0.105 | 1050                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -91.117                     |
| *14       | 269                  | 0.731 | 7310                                | 262                  | 1.544 | 15440                               | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -993.22                     |
| 15        | 286.5                | 0.487 | 4870                                | 277                  | 0.361 | 3610                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -1197.06                    |
| 16        | 287                  | 0.270 | 2700                                | 277                  | 0.470 | 4700                                | $\pi \rightarrow \pi^*$ | -1257.87                    |

\* يستبدل البنزين بالمذيب  $CCl_4$  وبتراكيز  $(10^{-3} M)$  ,  $(10^{-4}M)$ .

يتبين من الجدول (5) ان جميع قيم معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon_{max}$ ) ولكافة المركبات قيد الدراسة هي اكثر من (1000) بوحدة لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> مما يدل على ان نوع الانتقال الالكتروني هو ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) والمعزز بقيم ( $\bar{\Delta\nu}$ ) السالبة. وقد حسب التغير في العدد الموجي ( $\bar{\Delta\nu}$ ) من المعادلة (13). وان الاشارة السالبة لقيم ( $\bar{\Delta\nu}$ ) للحزمة الالكترونية في كل مركب , تدل بشكل واضح على احتواء المركبات المحضرة كافة على اواصر هيدروجينية غير واضحة النوعية سواء كانت بينية ام ضمنية, كما جاءت هذه الدراسة مطابقة لدراسات سابقة ومتعددة في هذا المجال<sup>(9,7)</sup>.

#### أطياف الأشعة تحت الحمراء بالحالة السائلة

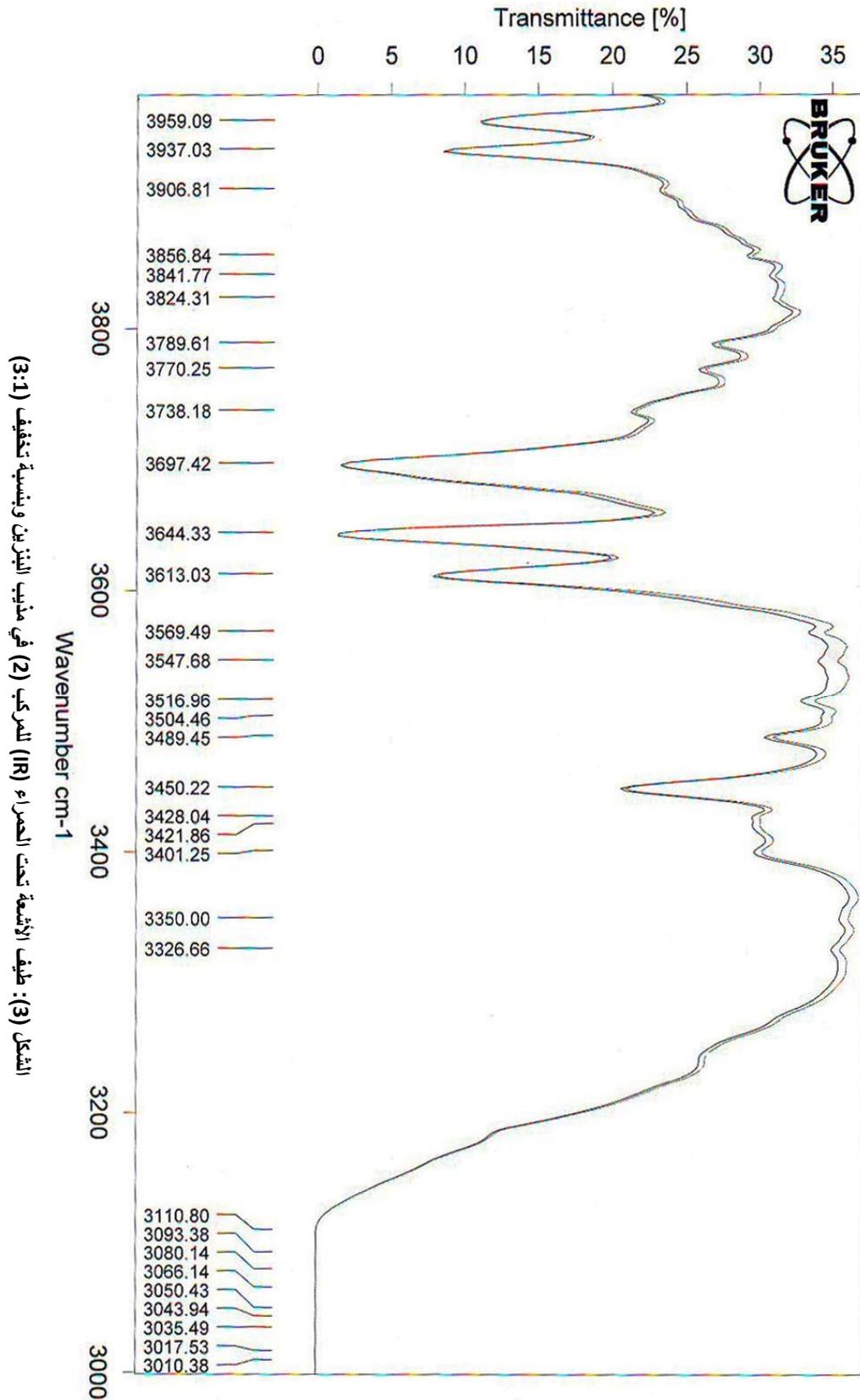
ان قياس الاطياف الالكترونية والمذكورة انفاً وضحت وجود الاواصر الهيدروجينية في المركبات قيد الدراسة كافة ولغرض اثبات نوع هذه الاواصر فيما اذا كانت ضمنية ام بينية. فقد

تم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء لمحاليل المركبات بالارقام (1-4), (6-7), (9-12) و(14-15) في مذيب البنزين النقي وبتركيز ( $10^{-3}$ ) مولاري, اما المركبات بالارقام (5,8,13,16) والحاوية على معوضات بارا فلم يتم قياسها بالحالة السائلة لعدم احتمالية وجود اواصر هيدروجينية ضمنية فيها.

ان استخدام مذيب البنزين وعلى الرغم من قدرته على تكوين اواصر هيدروجينية من نوع ( $\pi$ -Type) وذلك من خلال قابليته على استقبال بروتون (Proton acceptor solvent) فان طاقة الاصرة التي يكونها تكاد تكون قليلة جدا مقارنة مع الاصرة الهيدروجينية الحقيقية المتكونة في المركبات المحضرة, لذا يعد هذا المذيب ملائما لاستخدامه في هذه القياسات وباستعمال طريقة التخفيف<sup>(14)</sup>, أي بعد قياس طيف المركب وتخفيفه بنسبة (3:1), اذ ان عملية التخفيف تساعد في تمييز الاصرة الهيدروجينية فيما اذا كانت ضمنية ام بينية فالاصرة الضمنية تتأثر شدتها بدرجة اقل من الاصرة البينية. والشكل (3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء النموذج للمركب بالرقم (2) لغرض تشخيص نوع الاصرة الهيدروجينية فيها. كما ان الجدول (6) يوضح خلاصة نتائج دراسة نوع الاواصر الهيدروجينية. اذ كانت فيه المركبات بالارقام (1,3,6,11,12,14) تحتوي على اواصر هيدروجينية ضمنية اما المركبات بالارقام (2,4,7,9,10,15) فقد كانت تحتوي على اواصر هيدروجينية بينية. كما جاءت هذه القياسات مطابقة لدراسات<sup>(7,14)</sup> السابقة.

الجدول (6): أنواع الأواصر الضمنية او البينية الموجودة في المركبات قيد الدراسة في مذيب البنزين

| Comp. No. | موقع الاصرة الهيدروجينية ( $\text{cm}^{-1}$ ) | نوع الاصرة |
|-----------|---|------------|
| 1         | 3450.24                                       | ضمنية      |
| 2         | 3450.22                                       | بينية      |
| 3         | 3450.20                                       | ضمنية      |
| 4         | 3450.14                                       | بينية      |
| 6         | 3450.14                                       | ضمنية      |
| 7         | 3450.14                                       | بينية      |
| 9         | 3450.32                                       | بينية      |
| 10        | 3450.23                                       | بينية      |
| 11        | 3450.31                                       | ضمنية      |
| 12        | 3450.23                                       | ضمنية      |
| 14        | 3450.21                                       | ضمنية      |
| 15        | 3450.22                                       | بينية      |



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (2) في مذيب البنزين وبنسبة تخفيف (3:1)

## الاستنتاجات

1. اشتملت الدراسة على تحضير ستة عشر مركباً إيمينياً جديداً مشتقة من كيتونات 3 و 4-اسيتايل بريددين وبالهيئات سين وانتي اوكزيم وقواعد شيف الفينولية والامينية في مواقع متعددة.
2. تم اثبات الهيئات التركيبية للمركبات المحضرة في الفقرة السابقة بالكشوفات الكيميائية والتي اشتملت على كشف كلوريد الحديدك لمجموعة (OH) الفينولية والاوكزيمية وكشف الازوتة للامينات الاروماتية الاولى. اما فيما يخص القياسات الفيزيائية فقد اشتملت على قياس اطياف IR و UV ودرجات الانصهار.
3. اظهرت قياسات اطياف IR بالحالة الصلبة وللمركبات المحضرة كافة حزمياً امتطاطية وانحنائية متعددة تتفق مع الهيئات التركيبية للمركبات قيد الدراسة. كما اظهرت المركبات كافة حزمياً امتطاطية قوية او متوسطة الشدة تعود الى مجموعة (C=N)، عدا المركب (10) الذي اظهر حزمة ضعيفة والتي تعود الى ظاهرة التوتومية أي تحول شكل الاينول الى شكل نايتروزو.
4. قيست الاطياف الالكترونية للمركبات المحضرة كافة في مذيبي الايثانول والبنزين او CCl<sub>4</sub>. وقد دلت النتائج على حصول انتقالات الكترونية في المركبات المحضرة كافة من نوع ( $\pi-\pi^*$ ) وان الاشارة السالبة لـ ( $\Delta v$ ) تدعم وجود اواصر هيدروجينية غير واضحة النوعية فيما اذ كانت بينية او ضمنية في المركبات قيد الدراسة.
5. تم التعرف على نوعية الاواصر الهيدروجينية في المركبات المحضرة كافة عدا معوضات بارا بالارقام (5، 8، 13، 16) باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء وبالتحديد استخدام طريقة<sup>(14)</sup> التخفيف بالمذيب. وقد دلت النتائج على وجود اواصر هيدروجينية ضمنية في المركبات بالارقام (1، 3، 6، 11، 12، 14) اما المركبات بالارقام (2، 4، 7، 9، 10، 15) فقد كانت تحتوي على اواصر هيدروجينية بينية.
6. الاواصر الهيدروجينية الضمنية تقلل من درجات انصهار المركبات المحضرة بينما الاواصر البينية كان تأثيرها في زيادة درجات الانصهار بسبب زيادة درجة التكتل وتكوين البوليمرات<sup>(12)</sup> العضوية. كما اظهر المركب (12) الحاوي على اصرة هيدروجينية ضمنية اعلى درجة انصهار وقد فسر ذلك باحتمالية تكتل جزيئاته بفعل تداخلات<sup>(13)</sup> دايبول-دايبول.

### المصادر

- 1) P.S.Clark, I.E.Treble and P.C.Vden, polyhedron, 1982, 1, 785.
- 2) M.Katyla and Y.Dutt, Talanta, 1975, 22,151.
- 3) H.Baumann and K.Grychtol, Ger. Offen., 1977, 2, 614.
- 4) B.Dash, M.Patra and P.K.Mahapatra, J.Indian Chem.Soc., 1983, 60, 772.
- 5) V.S.Shrivastava, C.P.Bhasin, and G.C.Saxena, J.IndianChem.Soc., 1986, 63, 885.
- 6) A.S.P.Azzouz and M.M.Al-Niemi, J.Edu.Sci, 2009, 22(1), 1.
- 7) A.S.P.Azzouz, A.A.Rahmann and A.G.aki, J.Edu.Sci., 2003, 15(2), 1.
- 8) A.S.P.Azzouz and R.T.Ali, Nat.J.Chem., 2010, 37, 158.
- 9) A.S.P.Azzouz and F.H.Maree, J.Edu.Sci., 2008, 21(1), 22.
- 10) A.S.P.Azzouz and M.A.Hussin, Tikrit J.PureSci., 2010, 15(3), 68.
- 11) A.I.Vogel, Text Book of Practical Organic Chemistry, 4<sup>th</sup> ed., 1978, Longman, London, 847.
- 12) J.R.Majer and A.S.P.Azzouz, J.Chem.Soc. Farad.Trans.1, 1983, 79, 675.
- 13) N.D.Cheronis and J.B.Entrikin, Identification of Organic Compounds, 1983, A division of John Wiley and Sons, New York, p.132, 147.
- 14) G.C.Pimental and A.L.Mecellan, 1960, The Hydrogen Bond, Freeman, W.H.Sanfrancisco, New York, pp.169-195.
- 15) A.Streitwieser, Jr and C.H.Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, 1981, 2<sup>nd</sup> ed., Macmillan, New York, p.1131.
- 16) R.Chang, Physical Chemistry with application to Biological systems, 1977, Macmillan, London, p.495.
- 17) R.M.Silverstein, G.C.Basster and T.C.Morrill, Spectrophotometric Identification of Organic Compounds, 1967, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley, New York.