

## تعيين الهيئات التركيبية لبعض المركبات الحامضية والقاعدية المشتقة من ن - فورمايل باييريدين بالطرائق الكيماوية والفيزيائية

عادل سعيد عزوز هبة جمال المولى

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

٢٠١١ / ٠٢ / ٠٩

الاستلام

٢٠١٠ / ١٠ / ٢٦

### Abstract

The research is concerned with the synthesis of fourteen acidic and basic compounds, derived from N-formyl pipyridine (I) as a mother compound. They are in forms of syn and anti oxime and Schiff bases having different substituents. These compounds are prepared by reaction of (I) with a suitable primary amines as hydroxyl amine hydrochloride, o, m and p – phenylene diamine, 4 – nitro – o – phenylene diamine, o, m and p – toluidine and others.

The compounds under study are identified by using chemical and physical methods. The former method includes chemical solutions of FeCl<sub>3</sub> and 2,4-dinitrophenyl hydrazine as selective reagents for qualitative analysis of oxime or phenol and carbonyl groups respectively. The last method includes measurements of melting or boiling points and the available UV and IR spectra of compounds.

### الخلاصة

يتضمن البحث تحضير اربعة عشر مركباً حامضياً وقاعدياً مشتقة من المركب الام ن - فورمايل باييريدين (I) وهي بالهيئات سين و انتي اوكزيم و قواعد شيف الحاوية على معوضات مختلفة. وقد حضرت هذه المركبات بتفاعل (I) مع الامينات المناسبة مثل هايدروكسي ام بين هايدروكلوريد، اورثو، ميتا وبارا اميثو فينول ، اورثو وبارا فينايلين ثنائي الامين ، ٤ - نايترو - اورثو - فينايلين ثنائي الامين، اورثو، ميتا وبارا - توليدين وغيرها.

وشخصت المركبات تحت الدراسة بأستعمال الطرائق الكيميائية والفيزيائية . اذ شملت الطريقة الأولى محاليل  $FeCl_3$  و ٢، ٤ - ثنائي نثرو فنيل هيدرازين بوصفها كشوفات نوعية متخصصة بالاوكرزيم او الفينول ومجاميع الكاربونيل على الترتيب . بينما شملت الطريقة الثانية على قياسات درجات الانصهار والغليان ، وقياسات اطياف UV و IR للمركبات المتوفرة حالياً.

### المقدمة

خلال العقود الاخيرة حضر (١) الباحثون العديد من الایمینات الالیفاتية والاروماتية او مخاليطهما، وذلك بسبب تطبيقاتها الواسعة في حقول الكيمياء (٢-٤)، البايولوجي (٥)، الطب (٦) والتطبيقات الصناعية (٧).

كما حضر العديد من الایمینات (١٠-٨) من مركبات الكاربونيل، بيتا كيتون، استرات البيتا كيتون مع الامينات الاولية المختلفة وقامو بدراستها بالتفصيل في مجالات متعددة . مؤخرًا قام باحثين (١١) بتحضير ايمينات اخرى على هيئة اوكرزيمات وقواعد شيف الفينولية المشتقة من البنزوايل اسيتون والداي ميدون وقامو بدراسة هيئاتها التركيبية بالطرق الفيزيائية.

البحث الحالي هو استمرار لدراسة سابقة وهو يعنى بدراسة الایمینات الجديدة المحضرة من تفاعلات ن - فورمايل بايبريدين مع الامينات الاولية مثل هايدروكسي امين هايدروكلوريد ، اورثو، ميتا وبارا امينو فينول ، اورثو وبارا فينايلين ثنائي الامين، ٤- نايثرو - اورثو - اورثو - فينايلين ثنائي الامين ، اورثو، ميتا وبارا - توليدين وغيرها . البحث هذا يمثل المرحلة الاولى لدراسة فيزياوية ثانية ولاحقة تتعلق بتعيين الدالة الحامضية  $pK_a$  للمركبات تحت الدراسة وبطريقة الدالة الحامضية.

### الجزء العملي

المواد الكيماوية المستعملة خلال البحث مجهز من شركات Fluka السويسرية، BDH البريطانية و PRS الاسبانية وهي اورثو، ميتا وبارا امينو فينول ، اورثو وبارا - فينايلين ثنائي الامين، ٤- نايثرو - اورثو - اورثو - فينايلين ثنائي الامين، اورثو، ميتا وبارا - توليدين، ٤ - برمو - انيلين، بارا - ميثوكسي انيلين هايدروكلوريد ، حامض السلفاميك، بيردين، وهيدروكسيد الصوديوم.

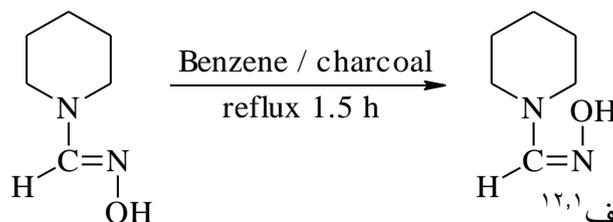
### طرائق التحضير للمركبات

١. سين - ن - فورمايل بايبريدين الدوكزيم<sup>١٢</sup>  
في دورق دائري سعته ١٠٠ سم<sup>٣</sup> مربوط الى مكثف معد للتقطير الارجاعي يمزج ٣.٤٧٥ غم من ملح هايدروكسيل امين هايدروكلوريد م ع ٥.٤٥ سم<sup>٣</sup> ن - فورمايل بايبريدين

و ٥ سم<sup>٣</sup> إيثانول مع ١-٢ سم<sup>٣</sup> بريدن كعامل مساعد ولأجل سحب الحامض من الملح المذكور. تجرى عملية التصعيد البخاري لمدة ساعة ونصف ، يبرد الدورق بالتلج حيث تتفصل بلورات بيضاء من الاوكزيم.

## ٢. أنتي ن- فورمايل بايبيريدين الدوكزيم<sup>١٣</sup>

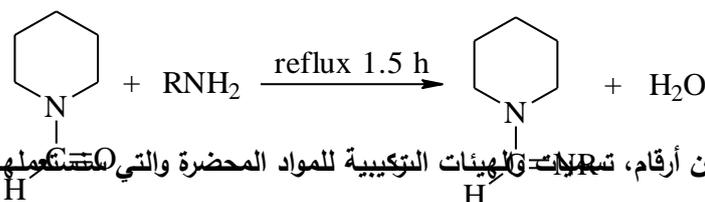
بدورق دائري مربوط الى مكثف معد للتقطير الارجاعي تم اذابة ٠.٥ غم من السين اوكزيم في ٢٠ سم<sup>٣</sup> بنزين نقي، اضيف ٠.٢٥ غم من الفحم المنشط الجاف الى المحلول السابق، ثم اجريت له عملية تصعيد حراري لمدة ساعة ونصف . رشح المحلول الساخن لضمان عدم ترسب المادة العضوية في الترشيح ال بارد. تركت البلورات الصفراء المستحصلة لغاية الجفاف في الهواء مما سهل الحصول على الناتج النهائي .



## ٣. تحضير قواعد شيف<sup>١٢,١</sup>

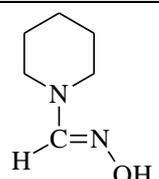
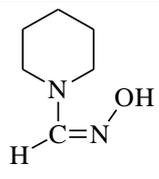
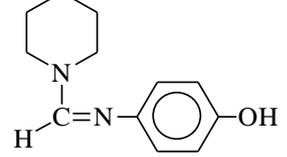
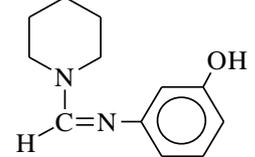
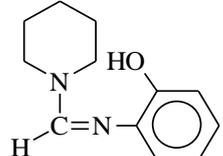
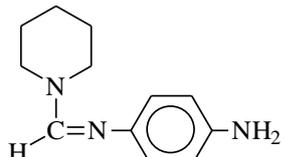
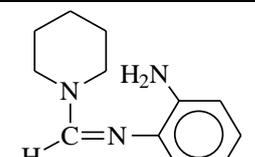
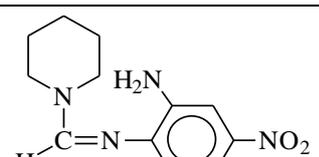
حضرت جميع مركبات قواعد شيف حسب الطريقة الشائعة في احد الادبيات الهامة وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة لكل من الالدهايد والامين الاولي ا لمناسبين، ماعدا مركب بايبيريدين - ن - فورمايلنايلدين - بارا - اينسيدين. حيث كان الامين الاولي على شكل ملح هيدروكسيدي مما استوجب إضافته ١ سم<sup>٣</sup> من قاعدة بريدن الى مزيج التفاعل. كما يضاف حوالي (٥-١٠) سم<sup>٣</sup> إيثانول من اجل اذابة الامين او الالدهايد او كلاهما اولاً وتكوين مزيج ايزوتروبي<sup>١</sup> ثانياً.

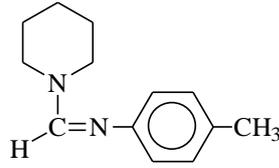
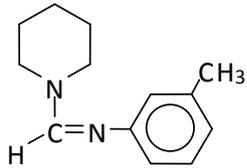
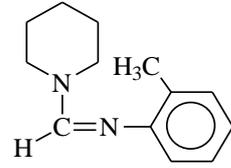
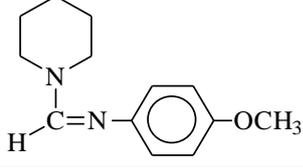
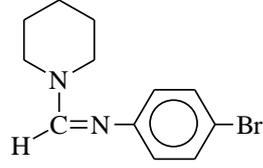
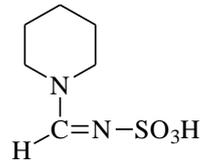
تجرى عملية التصعيد الحراري لمدة ساعة ونصف بعدها يبرد الناتج بالتلج وعند انفصال البلورات تجرى عملية ترشيح اعتيادية ثم اعادة بلورة ساخنة للمواد الناتجة بالحالة الصلبة ، حيث لوحظ ان بعض المشتقات تكون سائلة وبعضها زيتية بموجب ذلك فقد تم التعامل مع المواد السائلة بسحب الرطوبة وذلك بأضافة كلوريد الكالسيوم الجاف ثم ترشيح اعتيادي يليه تبخير المذيب. اما المواد الزيتية فقد عوملت بتبخير المذيب الى افضل حد ثم تركت معرضة للهواء لغاية اتمام الجفاف.



جدول (١): يبين أرقام، تسميات والهياكل التركيبية للمواد المحضرة والتي ستعملها لاحقاً أثناء البحث العلمي.

الجدول (1): الأسماء والصيغ التركيبية للمركبات المحضرة وأرقامها

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	

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

### القياسات الفيزيائية والكيميائية المستخدمة لتشخيص المركبات المحضرة

القياسات الفيزيائية :- شملت قياسات اطياف UV , IR وقياس درجات الانصهار او الغليان للمركبات المحضرة.

### القياسات الكيميائية<sup>١٤</sup> :-

#### الكشف عن الالديهيدات

استعمل كاشف تولن كأحد كواشف الاكسدة المستخدمة للكشف عن الالديهيدات . يتم ذلك بواسطة إضافة ١-٢ سم<sup>٣</sup> من المركب الكاربونيلي الى ١ سم<sup>٣</sup> من الكاشف المحضر حديثا . ترج الانبوية وتترك لمدة ١٠ دقائق. كانت نتيجة الكشف عن المركب الام موجبة بتكون المرآة الفضية.

### كشف كلوريد الحديدك

يستخدم هذا الكشف لتشخيص الاوكزيمات والفينولات، حيث يدل اللون الارجواني على وجود الاوكزيمات بينما اللون الازرق يدل على وجود الفينولات.  
يتم هذا الكشف باذابة ٣٠-٥٠ ملغم من المركب في ١-٢ سم<sup>٣</sup> من الكحول الايثيلي ثم تضاف ٣ قطرات من ٢.٥% من المحلول المائي لكلوريد الحديدك.

### كشف ٤،٢-ثنائي نتروفنيل هيدرازين

ويستخدم للكشف عن مجموعة الكاربونيل، اذ يتم وضع ٥ سم<sup>٣</sup> من المحلول المشبع ل-٤،٢-ثنائي نتروفنيل هيدرازين في (2N) حامض الهيدروكلوريك في انبوبة اختبار ثم يضاف محلول من ٣٠-٤٠ ملغم من المركب في ٠.٥ سم<sup>٣</sup> ايثانول مع سد انبوبة الاختبار ورجها بشدة ثم تسخن الى درجة الغليان ولمدة ٣٠ ثانية وترج، يعد ظهور الراسب الاصفر كشفا موجبا.  
الجدول (٢ و ٣) تبين النتائج العملية المستحصلة لهذه القياسات والتي كانت مطابقة تماما للادبيات المعتمدة<sup>(١٤)</sup>.

### الأجهزة المستخدمة

١. جهاز قياس درجة الانصهار من نوع Electrothermal melting point apparatus
٢. جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء الحاوي على حاسوب FTIR Spectrophotometer صنع شركة Bruker الالمانية موديل Tensor 27
٣. جهازالمطياف الفوتومتري ثنائي المسار والحاوي 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 الاطياف الالكترونية للمركبات قيد الدراسة خلايا كوارتز متناظرة (Matched) بابعاد (١ × ١ × ٣) سم، وقد تم القياس ضد المذيب المستعمل والذي يمثل المحلول الصوري (Blank).

### النتائج والمناقشة

تم فحص من الهيئات التركيبية للمركبات المحضرة بالكشوفات الكيميائية النوعية والوسائل الفيزيائية المتنوعة. الاخيرة تشمل درجات الانصهار والغليان ، اطياف IR و UV للمركبات المحضرة. ولغرض ايضاح هذه الفقرة الهامة نرى ضرورة تقسيمها الى الدراسات الفرعية التالية :-

## طرائق تشخيص المركبات المحضرة الكشوفات الكيميائية النوعية

الجدولان (٢ و ٣) يظهران نتائج الكشوفات النوعية المستخدمة و التي هي كاشف كلوريد الحديدك والمتخصص بمجموعة OH بهيئتها الاوكزيمية والفينولية وكما في المركبات بالارقام (١-٥). وقد اعطت هذه المركبات كشفا موجبا مع كلوريد الحديدك . والحقيقة ان كافة هذه النتائج تنسجم مع الهيئات التركيبية للمركبات تحت الدراسة.

كذلك الكاشف ٢،٤-ثنائي نثرو فنيل هيدرازين وكما هو معروف في الادبيات<sup>(١٤)</sup> فانه متخصص للكشف عن مجموعة الكاربونيل في المركبات العضوية . ان تطبيق الكاشف على المركب الام وبالهئية الالديهيدية اعطى كشفا موجبا . وللتأكد من ان المركب المذكور توا هو بالهئية الالديهيدية فقد شجعنا ع لى تطبيق كاشف تولن، واكدت النتيجة العملية على ظهور المرآة الفضية والمؤكدة للهئية الالديهيدية للمركب الام.

ان تطبيق كاشف ٤،٢-ثنائي نثرو فنيل هيدرازين على كافة مشتقات المركبات الام وبتسلسل ارقام (١-١٤) اعطى نتيجة سالبة . اكدت هذه النتيجة على تحول المجموعة الالديهيدية في المركب الام الى المركبات الاليمينية وبهئتها الاوكزيمية وقواعد شيف . الحقيقة كان من المتوقع ان يكون الكاشف الاخير على المركبات الفينولية وبالارقام (٣-٥) موجبا وذلك لاحتمالية التحولات التوتومرية فيها<sup>(١٥)</sup>. بعبارة اخرى التحول التوتوميري للهئية الاي نولية في مجموعة OH الى الهئية الكيتونية . ان النتائج السالبة للكاشف الاخير تعني عدم حصول التفاعلات الاخيرة.

## التشخيص بالطرائق الفيزيائية

### أ. درجات الانصهار

ولتوضيح هذه الفقرة سنقسمها على الدراسات الفرعية الآتية:

١. درجات انصهار اوكزيمي سين وانتي أي المركبات بالارقام (١ و ٢)  
يلحظ من الجدول (٢) ان درجة انصهار اوكزيم السين هي اعلى قليلا من درجة انصهار اوكزيم انتي . ونعتقد ان السبب في ذلك هو زيادة تكتل اوكزيم سين مقارنة باوكزيم انتي وجاءت هذه النتيجة منسجمة مع دراسة سابقة<sup>(١٦)</sup>، بسبب وجود اواصر هيدروجينية بينية وضمنية على الترتيب. ان مثل هذه النتائج جاءت منسجمة مع دراسات متعددة<sup>(١١-١٣)</sup>.
٢. قواعد شيف الفينولية

هذه المركبات تدخل ضمن الجدول (٢) بتسلسل من (٣-٥) وإذا استعرضنا درجات انصهارها يلاحظ انها تزداد وفق التسلسلات بارا < ميتا < اورثو، هذا يعني ان درجات تكتلها تكون وفق نفس التسلسل . ان دراسة نوع الاصرة الهيدروجينية في هذه المركبات (وكما سنرى ذلك لاحقا) والتي تؤكد ان الاصرة الهيدروجينية في المركب (٥) هي ضمنية، بينما تعذر علينا ايجاد نوع الاصرة في المركبين (٣ و ٤) بسبب عدم ذوبانها في البنزين وكما سيتضح ذلك لاحقا.

### ٣. قواعد شيف الامينية

تشمل هذه الفقرة المركبات بالارقام (٦-٨) الواردة في الجدول (٢). وعند مقارنة درجتي انصهار المركبين (٦ و ٧) يلاحظ ان درجة انصهار المركب (٦) الحاوي على  $p-NH_2$  هي اعلى من درجة انصهار المركب (٧) الحاوي على  $o-NH_2$ . ان دراسة الاصرة الهيدروجينية في المركبين (٦ و ٧) اثبتت انهما من نوع بينية وضمنية على الترتيب لذلك فلا غرابة ان تكون درجات انصهار المركب (٦) اعلى من درجة انصهار المركب (٧) وللسبب المذكور انفا. اما درجتي انصهار مركبي (٧ و ٨) الحاويان على مجموعة  $o-NH_2$  بفارق وجود مجموعة  $p-NO_2$  في المركب (٨). فان إضافة مجموعة  $NO_2$  في المركب (٨) تعني زيادة الوزن الجزيئي للمركب الأخير والمنعكس ايجابا على زيادة درجة انصهار المركب (٨) مقارنة بالمركب (٧). وهذا ما أكدته الأدبيات<sup>(١٦)</sup>.

### ٤. قواعد شيف الاخرى

تضم هذه الفقرة قاعدتي شيف بالارقام (١١ و ١٢) والحاويتين على مج موعتي  $o-CH_3$  في الاول و  $p-OCH_3$  في الثانية. كانت درجة انصهار المركب (١٢) اعلى من درجة انصهار المركب (١١) وذلك لزيادة الوزن الجزيئي في المركب الاخير . هذه النتيجة جاءت منسجمة تماما مع الفقرة السابقة.

الجدول (٢): يوضح الكشوفات الكيميائية النوعية ودرجات الانصهار للاوكزيمات وبعض قواعد شيف

رقم المركب	كشف كلوريد الحديدك	كشف ٤,٢-ثنائي نثرو فنيل هيدرازين	درجات الانصهار (م°)
١	+VE	-VE	٢٥١-٢٤٩
٢	+VE	-VE	٢٤٧-٢٤٤
٣	+VE	-VE	١٨١-١٨٠

٤	+VE	-VE	١٧٨-١٧٦
٥	+VE	-VE	١٢٢-١٢١
٦	-VE	-VE	١٤١-١٣٩
٧	-VE	-VE	١٠١-١٠٠
٨	-VE	-VE	٢٠٤-٢٠٣
١١	-VE	-VE	١٢٢-١٢٠
١٢	-VE	-VE	١٩٨-١٩٦

## ب. درجات الغليان

تشتمل هذه الفقرة على المركبات بالارقام (٩، ١٠، ١٣، ١٤) والواردة في الجدول (٣). عند مقارنة درجتي غليان المركبين (٩ و ١٣) والحاويان على مجموعتي (p-Br و p-CH<sub>3</sub>) على التوالي، يلاحظ ان درجتي غليانها متقاربة مع وجود زيادة طفيفة في درجة غليان المركب (١٣). اما قاعدتي شيف بالارقام (١٠ و ١٤) فانهما تحتويان على مجموعتي m-CH<sub>3</sub> و SO<sub>3</sub>H على الترتيب واللتين كانتا زيتيتي القوام مما استصعب علينا الحصول على درجات غليانها.

الجدول (٣): يوضح الكشوفات الكيميائية النوعية ودرجات الغليان لبعض قواعد شيف

رقم المركب	كشف ٢، ٤-ثنائي نايتروفنيل هيدرازين	درجة الغليان (م°)
٩	-VE	١٣٩-١٣٦
١٠	-VE	Oily
١٣	-VE	١٤٢-١٣٩
١٤	-VE	Oily

## ج. أطيف الأشعة تحت الحمراء

قيست أطيف الأشعة تحت الحمراء لكافة المركبات قيد الدراسة في الحالة الصلبة او السائلة او الزيتية حسب طبيعة المركب . يحوي طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الأساس (ن-فورمايل بايبريدين ) في الحالة السائلة على اهم الذروات عند الاعداد الموجبة  $1279.69 (s) \text{ cm}^{-1}$ ،  $1671.38 (s) \text{ cm}^{-1}$ ،  $2857.69 (s) \text{ cm}^{-1}$ ،  $2938.56 (s) \text{ cm}^{-1}$ ، وان هذه الاهتزازات الامتطاطية تعود الى المجاميع الآتية: الاول والثاني غير المتماثل والمتماثل لمجموعة C-H، الثالث الى مجموعة C=O الاميدية والرابع لمجموعة C-N على الترتيب.

تعيين الهيئات التركيبية لبعض المركبات الحامضية والقاعدية المشتقة من - فورمايل بايبريدين ...

اما بقية المركبات المعتمدة فقد قيست اطيافها للاشعة تحت الحمراء (IR) بحسب طبيعة

المركب ونظمت في الجدول الاتي :-

الجدول (٤): يبين بعض الحزم الهامة في طيف الأشعة تحت الحمراء ولكافة المركبات المحضرة

رقم المركب	الاعداد الموجية المحصلة من القياسات بوحدة $cm^{-1}$							
	OH	C=N	C-H	Ph	NH	NO <sub>2</sub>	O-CH <sub>3</sub>	S=O
١	٣٤٢٤.٠٩ (b)	١٦٧٠.٣٧ (m)	٢٩٤٩.١ (s)	-	-	-	-	-
٢	٣٤٢٣.٩٠ (m)	١٦٣٥.٩٧ (m)	٢٩٤٩.٤٢ (m)	-	-	-	-	-
٣	٣٣٤٠.٨٥ (m)	١٦١٥.٧٠ (s)	٢٩١٩.٠٨ (w)	١٦٠٠ (w)	-	-	-	-
٤	٣٣٦٢.٥٠ (b)	١٦٥٢.٠٣ (vs)	٢٩٤٢.٧٤ (m)	١٦٠٠ (s)	-	-	-	-
٥	٣٣٦٥.٩ (s)	١٦٠٤.٣١ (s)	٢٩٥٨.٢٢ (w)	-	-	-	-	-
٦	-	١٦٣٠.٧٢ (s)	٣٠٠٨.٢٧ (w)	-	-٣٤٠٩.٥٥ ٣٣٧٤.٠٢ (w)	-	-	-
٧	-	١٦٣٥.٨٧ (s)	٣٠٠٠ (w)	-	-٣٣٦٥.٧٨ ٣٣٦٤.١٧ (s)	-	-	-
٨	-	١٦٤١.٦٣ (s)	٣٠٧٦.٣٧ (w)	١٥٩٤.٩٩ (s)	-٣٤٣٥.٤ ٣٣٧٩.٦٩ (s)	١٥٢٣.٠٩ (s)	-	-
٩	-	١٦٦٢.٤١ (vs)	٢٩٣٩.٧ (m)	-	-	-	-	-
١٠	-	١٦٤٧.٤٥ (vs)	٢٩٤١.٦١ (m)	-	-	-	-	-
١١	-	١٦٢٦.٢٨ (vs)	٢٩٤٣.٥٧ (m)	-	-	-	-	-
١٢	-	١٦١٨.٦٦	٢٩٥٩.٤٧ (w)	١٦٠٠ (w)	-	-	١٢٠١.٧٩ (w)	-
١٣	-	١٦٥٠.٧٩ (vs)	٢٩٤٣.٤٦ (m)	-	-	-	-	-
١٤	٣٤٤١.٨١ (b)	١٦٥٠.٩٩ (vs)	٢٩٤٥.٩٩ (w)	-	-	-	-	١٢١٢.٣٧ (b) ١١١٤.٠

w = weak; m = medium; b = broad; s = strong; vs = very strong

نستنتج من الجدول (٤) ما يلي :-

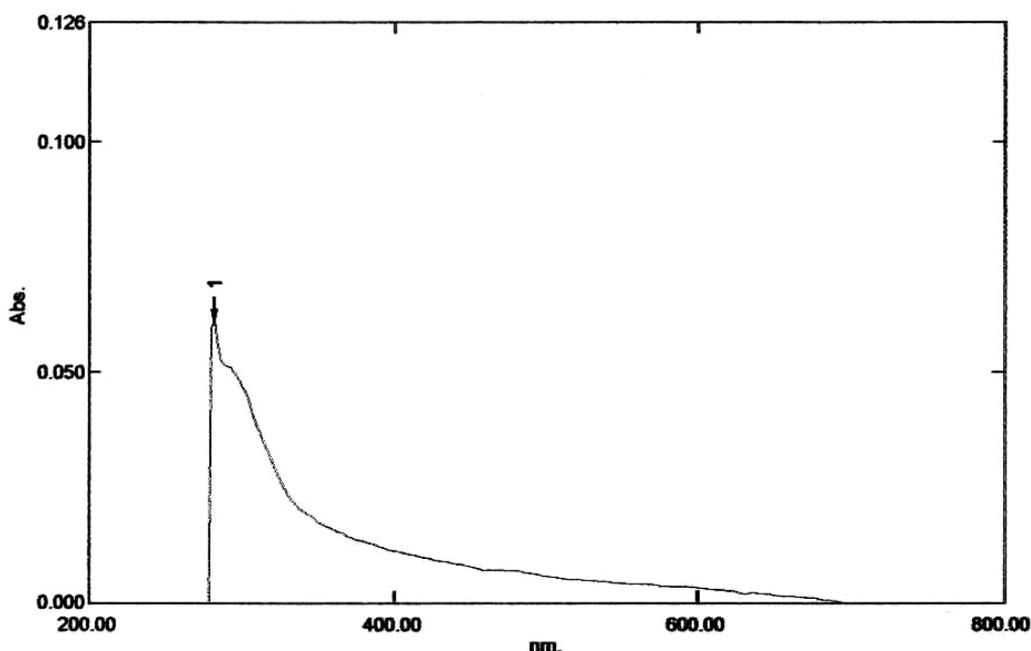
١. ظهور مط مجموعة OH بالهياات الاوكزيمية، الفينولية او مع مجموعة SO<sub>3</sub>H في المدى المحصور بين (33٤٠.٨٥-٣٤٢٤.٠٩ cm<sup>-1</sup>) وبشدد نسبية مختلفة، ينسجم هذا الكلام مع ما ورد في احد الادبيات الهامة<sup>(١٧)</sup>.
٢. مجموعة الازوميثاين (C=N)، وهذه المجموعة من المجاميع الهامة في كافة المركبات قيد الدراسة، وقد ظهرت كذروة امتطاطية مختلفة الشدة تتراوح بين حزمة وسطية او قوية او قوية جدا وباعداد موجية<sup>(١٧)</sup> محصورة بين (1670.37-1604.31 cm<sup>-1</sup>).
٣. مجموعة (C-H)، ظهرت هذه المجموعة في كافة المركبات على شكل حزمة امتطاطية ضعيفة الى متوسط الشدة، وفي المدى المحصور بين (3008.27-2919.08cm<sup>-1</sup>).
٤. مجموعة الفينيل، ظهرت في المركبات بالارقام (٣، ٤، ٨، ١٢) ذروات مختلفة الشدة تعود الى الحلقة الاروماتية في مثل هذه المركبات باعداد موجية محصورة بين (1600-1594.45 cm<sup>-1</sup>).
٥. مجموعة (NH)، اظهرت المركبات بالارقام (٦، ٧، ٨) ذروات امتطاطية غير متماثلة ومتماثلة وباعداد موجية محصورة ما بين (3374.02-3409.55 cm<sup>-1</sup>) و (3364.17-3365.69 cm<sup>-1</sup>) و (٣٤٣٥.٤-٣٣٧٩.٦٩) على الترتيب، جاءت هذه النتيجة ايضا مطابقة للادبيات<sup>(١٧)</sup>.
٦. مجموعة (NO<sub>2</sub>)، ظهرت هذه المجموعة في المركب الاروماتي رقم (٨) وباهتزاز امتطاطي ذو عدد موجي (1523.9 cm<sup>-1</sup>).
٧. مجموعة (OCH<sub>3</sub>)، في المركب الاروماتي رقم (١٢) اظهرت اهتزاز امتطاطي لمثل هذه المجموعة وبعدهد موجي<sup>(١٧)</sup> (1201.79 cm<sup>-1</sup>).
٨. مجموعة (S=O)، اظهر المركب رقم (١٤) اهتزازين امتطاطيين غير متماثل ومتماثل عند عددين موجيين (1212.37 cm<sup>-1</sup>) و (1114 cm<sup>-1</sup>) على الترتيب.

### الطرائق الطيفية لتشخيص الاصرة الهيدروجينية

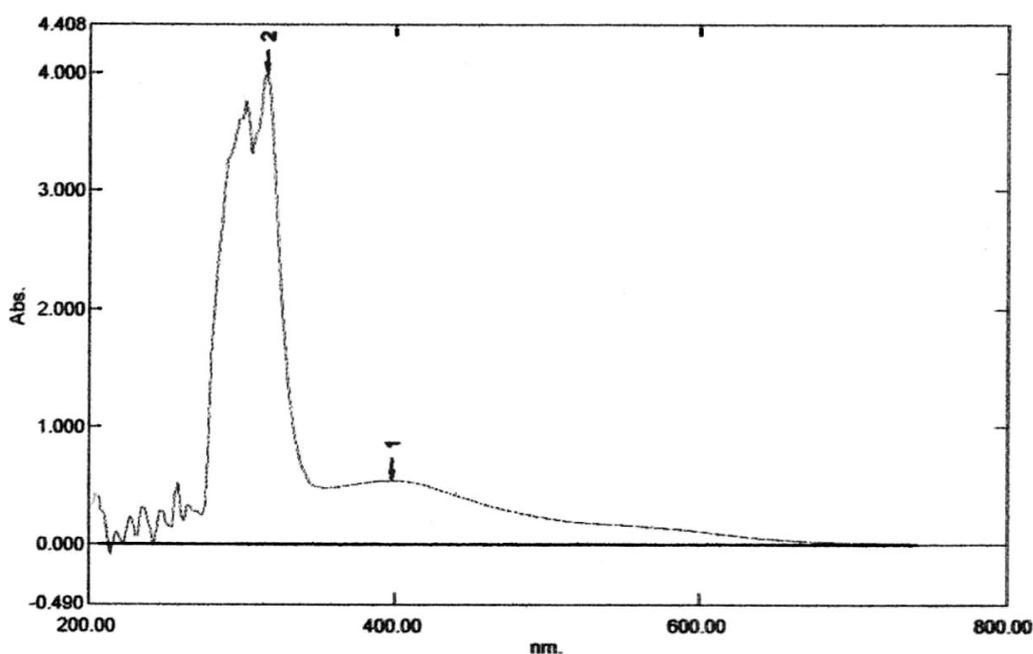
ان قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء المذكورة انفا لم توضح نوع الاواصر الهيدروجينية في المركبات المحتمل احتواءها على أواصر هيدروجينية وبالارقام (١-٨)، مما شجع على استخدام الطرائق الطيفية الآتية لتشخيصها.

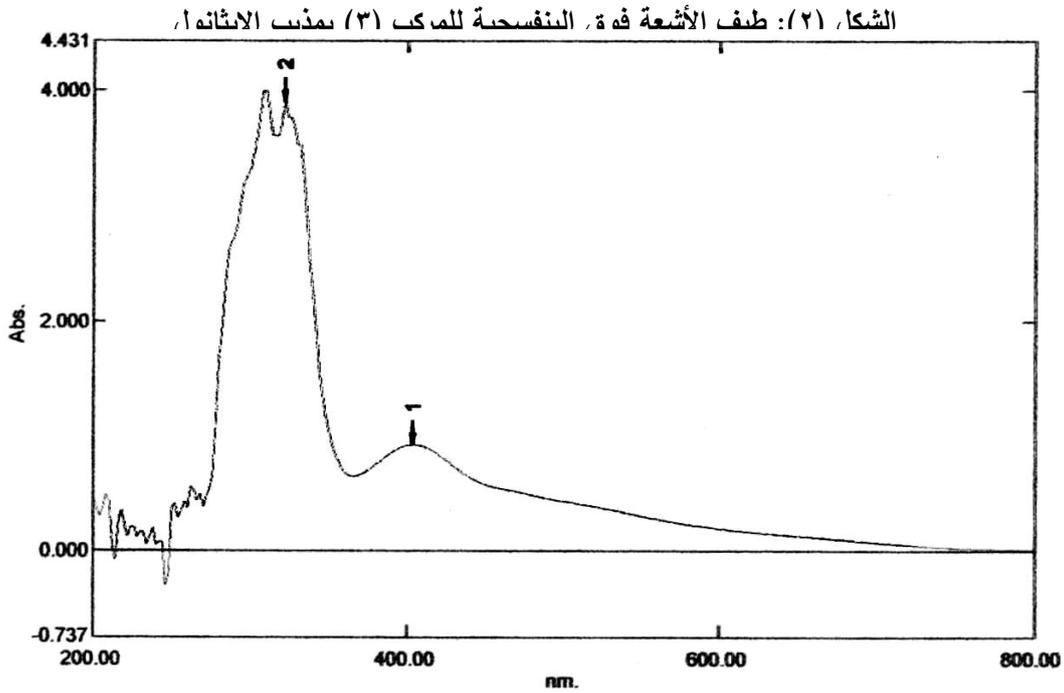
الأطياف الالكترونية

تعد قياسات الأطياف الالكترونية احدى اهم طرائق التنبؤ عن الاواصر الهيدروجينية في الاوكزيمات وقواعد شيف<sup>(١٦)</sup>، فقد قيست الاطياف الالكترونية لبعض المركبات المحضرة قيد الدراسة في مذيبين احدهما مستقطب مثل الايثانول والاخر غير مستقطب مثل البنزين . وقد شخّص نوع الانتقال الالكتروني<sup>(١٨)</sup> بواسطة قيم معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon_{max}$ ) الموضح في الجدول (٥)، اما الأشكال (١-٣) فتوضح بعض الأطياف النموذجية للأشعة فوق البنفسجية للمركبات (١، ٣، ٦) بمذيب الايثانول.



الشكل (١): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب (١) بمذيب الايثانول



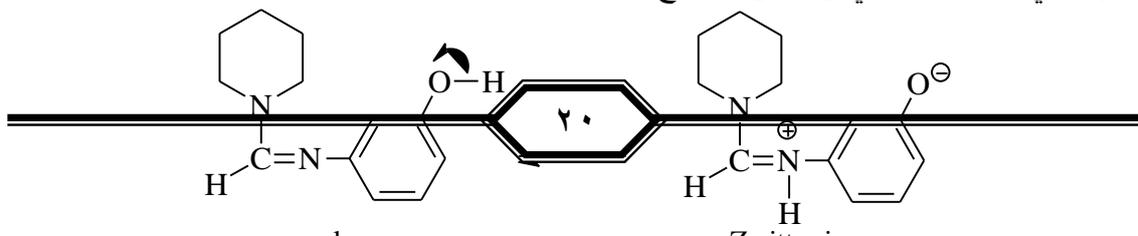


الجدول (٥): يبين بعض الذروات الهامة في طيف الأشعة فوق البنفسجية للاوكزيمات وبعض وقواعد شيف المحضرة بمذيبي الايثانول والبنزين بتراكيز ( $10^{-3}M, 10^{-4}M$ )

رقم المركب	مذيب الايثانول			مذيب البنزين			نوع الانتقال	$\bar{\Delta\nu}$ (cm)
	$\lambda_{max}$ (nm)	A	$\epsilon_{max}$ l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{max}$ (nm)	A	$\epsilon_{max}$ l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>		
1*	282	0.061	٦١	316	0.027	27	$n \rightarrow \pi^*$	+3815.42
2*	280	0.118	١١٨	284	0.271	271	$n \rightarrow \pi^*$	+503.025
3	298	0.549	٥٤٩٠	غير ذاتب				
4	506	0.187	١٨٧٠					
5	432	0.537	5370	416	0.686	6860	$\pi \rightarrow \pi^*$	-890.311
6	404	0.923	9230	375.7	0.269	2690	$\pi \rightarrow \pi^*$	-1865.92
7	432	0.236	2360	416	0.129	1290	$\pi \rightarrow \pi^*$	-890.311
8	311	3.352	33520	280	0.950	9500	$\pi \rightarrow \pi^*$	-355.94

\*  $10^{-3} M$

يتبين من الجدول (٥) ان قيم معامل الامتصاص المولاري للمركبات (١ و ٢) اقل من ( $10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) والمعزز بقيم  $\bar{\Delta\nu}$  الموجبة وللانقلاب نوع ( $n \rightarrow \pi^*$ ). اما المركبين (٣) و (٤) فقد تعذر تحديد نوع الانتقال الالكتروني لهما وذلك بسبب تكون ملح ايوني ثنائي الشحنة (Zwitter ion) غير قادر على الذوبان في البنزين، واستنادا الى القاعدة المذاب القطبي يذوب في المذيب القطبي والعكس صحيح.

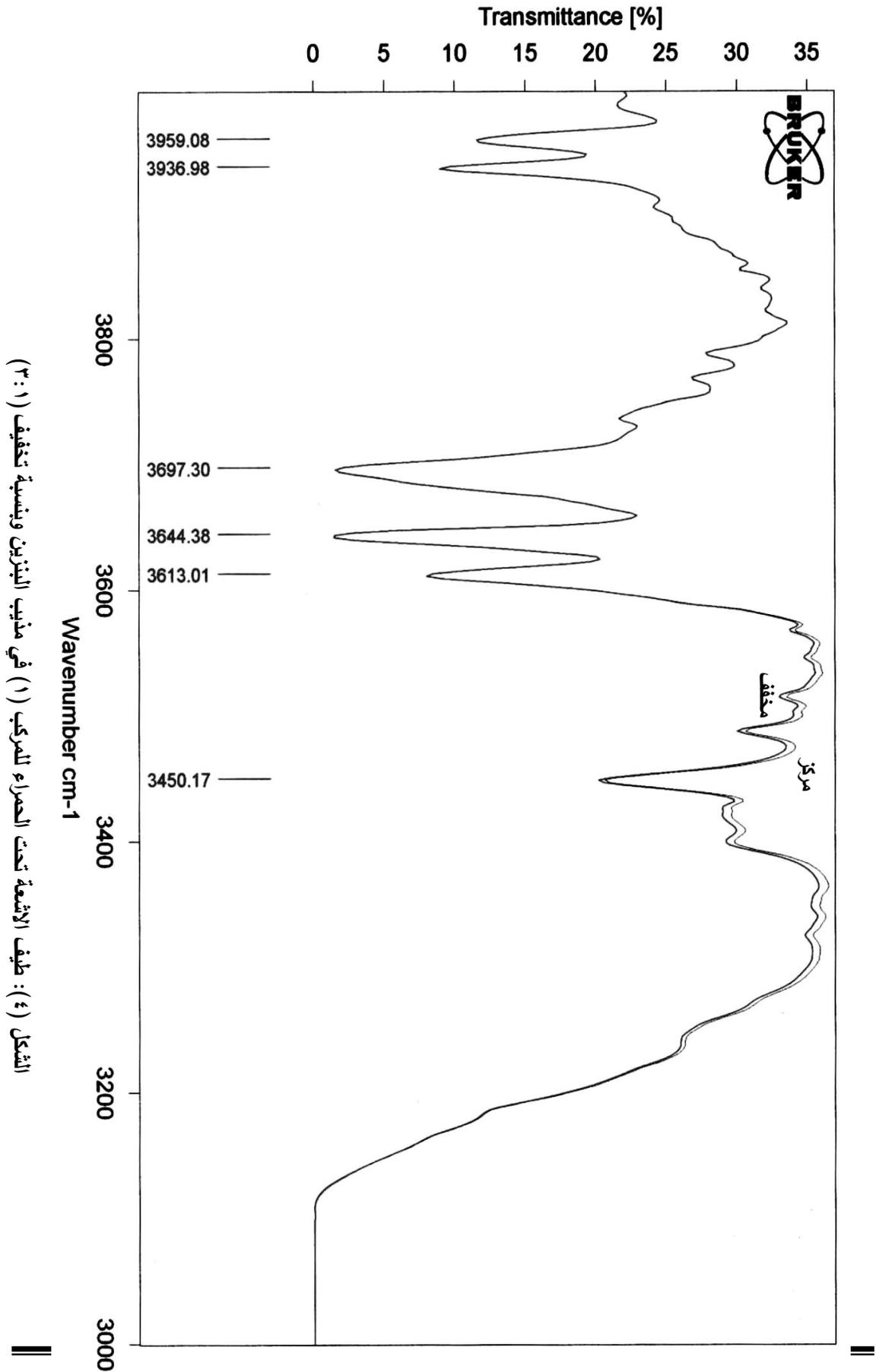


اما المركبات (٨-٥) فيلاحظ ان قيم معامل الامتصاص المولاري لها اكثر من  $(10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$  والمعزز بقيم  $\overline{\Delta v}$  السالبة والتي تدل على ان الانتقال من نوع  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ . وقد حسب التغير في العدد الموجي من معادلة معروفة في الادبيات <sup>(١٦،١٨)</sup>. ان الاشارات <sup>(١٦،١٨)</sup> الموجبة والسالبة لـ  $\overline{\Delta v}$  تكشف عن حقيقة احتواء هذه المركبات على اواصر هيدروجينية غير واضحة النوعية سواء ضمنية ام بينية.

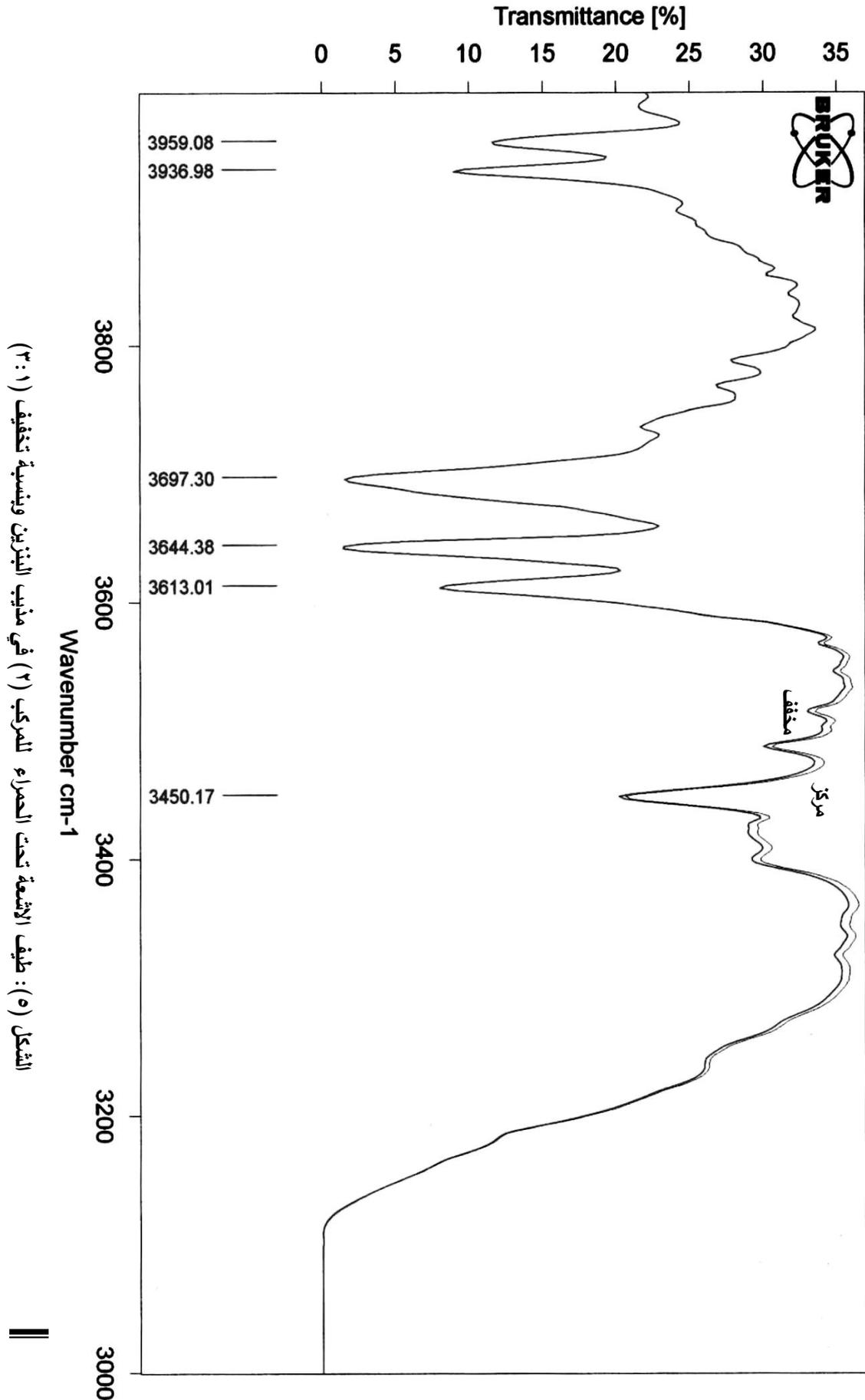
### أطياف الأشعة تحت الحمراء

بعد التأكد من وجود الاصرة الهيدروجينية في المركبات (8-1) ومن خلال الاطياف الالكترونية ولغرض اثبات نوع الاواصر الهيدروجينية فيها، فقد قيست محاليل المركبات الاخيرة في مذيب البنزين وبتراكيز  $10^{-3}\text{M}$ ،  $10^{-4}\text{M}$  لكل من الاوكزيمات وقواعد شيف على الترتيب في المذيب المذكور، وعلى الرغم من قدرة هذا المذيب على تكوين اواصر هيدروجينية <sup>(١٦)</sup> من نوع ( $\square$ -type) وذلك من خلال قابليته على استقبال بروتون (Proton acceptor solvent) فان طاقة الاصرة التي تكونها تكاد تكون قليلة جدا بالمقارنة مع الاصرة الهيدروجينية الحقيقية المتكونة، لذا يعد هذا المذيب ملائما لاستخدامه في قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء، وباستعمال طريقة التخفيف <sup>(16)</sup>، أي بعد قياس طيف المركب وتخفيفه الى حد الثلث بالبنزين، اذ ان عملية التخفيف كفيلة بتمييز الاصرة الهيدروجينية فيما اذا كانت ضمنية ام بينية فالاصرة الضمنية تتأثر شدتها بدرجة اقل من الاصرة البينية.

والشكلين (٤-٥) توضح بعض أطياف الأشعة تحت الحمراء النمذجية للمركبين (١) و (٢) قيد الدراسة لغرض تشخيص نوع الأصرة الهيدروجينية فيها.



الشكل (٤): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (١) في مذيب البنزين ونسبة تخفيف (١:٣)



الشكل (٥) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (٢) في مذيب البنزين وبنسبة تخفيف (١ : ٣)

دللت النتائج على ان السابقة الاواصر الهيدروجينية كانت من نوع ضمنية في المركبات بالارقام (٢، ٥، ٧، ٨) وبالعكس في المركبات الاخرى والارقام (١ و ٦) كانت بينية . ومما تجدر الإشارة إليه ان الاوكزيمين سين وانتي يحتويان على اواصر بينية وضمنية على الترتيب . وبعبارة اخرى فان الاختلاف بين الشكلين الهندسيين في الاوكزيمات يغير نوعية الأصرة الهيدروجينية . كذلك دللت النتائج على ان جميع المركبات الحاوية على **مجموعتي** o-OH او o-NH<sub>2</sub> وكما في المركبات بالارقام (٢، ٥، ٧، ٨) حصل فيها تأصر هيدروجيني من نوع ضمني وبحلقات خماسية الأضلاع .

وقد تعذر علينا دراسة نوع الأواصر الهيدروجينية في قاعدتي شيف بالارقام (٣ و ٤) والحاوية على p-OH و m-OH على الترتيب ولنفس السبب السابق المذكور اذ جاءت قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء منسجمة مع دراسات سابقة<sup>(11,16)</sup> وعلى مركبات مشابهة . الجدول (٦) يوضح خلاصة نتائج دراسة نوع الأواصر الهيدروجينية.

الجدول (٦): اطياف الاشعة تحت الحمراء لمعظم المركبات قيد الدراسة في مذيب البنزين

رقم المركب	موقع الاصرة الهيدروجينية (cm <sup>-1</sup> )	نوع الاصرة
١	٣٤٥٠.٢١	بينية
٢	٣٤٥٠.١٧	ضمنية
٥	٣٤٥٠.٣٢	ضمنية
٦	٣٤٥٠.١٧	بينية
٧	٣٤٥٠.١٩	ضمنية
٨	٣٤٥٠.١٩	ضمنية

### الاستنتاجات

- تضمنت الدراسة تحضير اربعة عشر مركبا ايمينيا جديدا مشتقا من المركب الا- فورميل بايبيريدين وبالهيئتين الاوكزيمية وقواعد شيف والاووكزيمات هي بالشكلين الهندسيين سين وانتي والبقية الاثنتا عشر على هيئة قواعد شيف والمشتقة من امينات اروماتية واليفاتية مثل اورثو وميتا وبارا امينوفينول، اورثو وبارا فينيلين ثنائي الامين، حامض السلفاميك وغيرها .

٢. شخصت المركبات الواردة في (١) بالكشوفات الكيميائية النوعية وذلك باستعمال كاشفي كلوريد الحديدك و ٤،٢-ثنائي نيترو فنييل هيدرازين . وقد اكدت الفحوصات المخبرية وجود كشف موجب للمركبات بالارقام (١-٥) اولاً، وكشف سالب ثانياً لكافة المركبات الواردة في الج دول (١) باستثناء المركب الام . وذلك يؤيد تواجد مجاميع OH وبهيأتها الاوكزيمية والفينولية في المركبات ثانياً . وخلصه القول ان هذين الكاشفين يدعمان تحضير المركبات الايمينية كافة وصيغها التركيبية الواردة في الجدول (١).
٣. كانت درجة انصهار<sup>(١٣)</sup> الاوكزيم سين اعلى من درجة انصهار الاوكزيم انتي أي المركبين بالارقام (١ و ٢). وعزي سبب ذلك الى زيادة التكتل بين جزيئات الاوكزيم سين بسبب احتوائه على اواصر هيدروجينية بينية، بينما حصل العكس بين جزيئات الاوكزيم انتي الحاوي على اواصر هيدروجينية ضمنية . وهذا الكلام ينسجم مع درجات انص هار قواعد شيف الفينولية وقواعد شيف الأخرى حيث كان ازدياد تسلسل درجات انصهارها هو وفق التسلسل الآتي :-
- $$o-OH < m-OH < p-OH$$
- $$o-NH_2 < p-NH_2$$
٤. عند مقارنة درجتي انصهار مركبين متشابهين بالصيغ التركيبية كما في ٧ و ٨ والحاويين على المجاميع المعوضة مثل  $o-NH_2$  p-NO<sub>2</sub> و  $o-NH_2$  نلاحظ ان زيادة الوزن الجزيئي يصاحبه زيادة انصهار ذلك المركب المنسجم تماما مع احد الادبيات الهامة<sup>(١٦)</sup>.
٥. اظهرت قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات تحت الدراسة اهتزازات امتطاطية لمجاميع مختلفة مثل (S=O ، O-CH<sub>3</sub> ، NO<sub>2</sub> ، Ph ، C-H ، C=N ، OH) والمنسجمة مع الهيئات التركيبية للمركبات المحضرة والموضحة في الجدول (١) والذي يعزز سلامة تحضيرها.
٦. استعملت الأطياف الالكترونية في التنبؤ عن الأواصر الهيدروجينية وذلك بقياس الاطياف الالكترونية لمعظم المركبات في مذيبي الايثانول والبنزين . دلت النتائج على حصول انتقالات الكترونية في المركبين (١ و ٢) نوع (n→π\*) . ولاحظنا ان المركبات (٥ ، ٦ ، ٧ ، ٨) اعطت انتقالات الكترونية نوع (π→π\*) . الاشارتين الموجبة والسالبة لـ (Δν) تدعم وجود اواصر هيدروجينية غير واضحة النوعية في المركبات اعلاه وعلى الترتيب . اما المركبين (٣ ، ٤) فلم نتمكن من تشخيص أواصرهما الهيدروجينية بسبب صعوبة ذوبانهما في مذيب البنزين، وقد أعطي التفسير المناسب لمثل هذه الحالة . ولغرض التأكد من نوعية الاواصر الهيدروجينية المتحصلة من الاطياف الالكترونية قمنا باستعمال مطيافية الاشعة تحت الحمراء وبالتحديد طريقة التخفيف، وقد اظهرت النتائج وجود اواصر

هيدروجينية ضمنية في الايمينات بالارقام (٢، ٥، ٧، ٨) وبحلقة خماسية، اما الايمينات الاخرى بالارقام (١، ٦) فقد ثبت احتواءها على اواصر هيدروجينية بينية.

### المصادر

- 1) Ed.S.Patai, **The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond**, John Wiley, (1960), pp. 50-61.
- 2) A.S.P.Azzouz and S.S.Othman, **J.Edu.Sci.**, **48**, 32, (2001).
- 3) A.S.P.Azzouz and A.A.S.Siddieq and E.Z.Sulyman, **J.Edu.Sci.**, **51**, 83, (2001).
- 4) A.S.P. Azzouz , **Spectroscopy Letters**, **28**, 1, (1995).
- 5) J.B.Longeneckev and E.E.Snell, **J.Amer.Chem.Soc.**, **79**, 142, (1957).
- 6) G.Yamagishi, **Jap.Pat.** (1957), Cited from **Chem.Abst.**, **56**, 101706, (1962).
- 7) C.A.Henry, **U.S.Pat.3**, 398, 170(1968), Cited from **Chem.Abs.**, **69**, 68022, (1968).
- 8) R.A.LL.Saeed and G.T.Matti, **Indian J.Chem.**, **18B**, 338, (1979).
- 9) A.A.H.Saeed, A.W.Sultan, S.A.Selman and N.A.Abood, **Can.J.Spectros.****28**, 104, (1983).
- 10) A.A. Saeed, **J.Chem.Eng.Data**, **29**, 358, (1984).
- 11) A.S.P.Azzouz and F.H.Maree, **J.Edu.Sci.**, **21(1)**, 22, (2008).
- 12) A.I.Vogel, **Text Book of Practical Organic Chemistry**, 3<sup>rd</sup> ed., (1956), Longman, London, pp.344-345.
- 13) J.R.Majer and A.S.P.Azzouz, **J.Chem.Soc.Farad Trans.1**, **79**, 675, (1983).

(١٤) جون ب 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.

- 15) Ed.J.Zabicky, **The Chemistry of the Carbonyl group**, vol.2, (1970), Interscience, London, pp.157-240.
- 16) G.C.Pimental and McCellellaw, **The Hydrogen Bond**, (1960), Freeman, San Francisco, pp. 2-16.
- 17) R.M.Silverstein and G.C.Bassler, **Spectrophotometric identification of Organic Compounds**, (1967) 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley, New York.

- 18) A.S.P.Azzouz, A.A.Rahman and A.G.Taki, *J.Edu.Sci.*, 15(1), 2, (2003).