

## تأثير المذيبات والمعوضات على ثوابت توازن توتومرية الايمينات المشتقة من ٢-هايدروكسي-١- نفتال الدهايد

عادل سعيد عزوز و ازهر عبد اللطيف عبد الرحمن و انمار غانم تقي  
جامعة الموصل / كلية التربية / قسم الكيمياء / العراق

(NJC)

(تاريخ القبول ٢٠٠٧/٥/٩)

(تاريخ الاستلام ٢٠٠٦/١٠/١٨)

### الخلاصة

يشتمل البحث على دراسة تأثير المذيبات غير القطبية مثل ثنائي كلوروايثان او ميثان والقطبية مثل ايثانول والاسيتون على توتومرية نوع اينول كيتو-كيتونية ايمينات مختلفة الهياكل التركيبية ومحضرة من تفاعلات ٢-هايدروكسي-١- نفتال الدهايد مع امينات اولية مناسبة. استعملت المتغيرات التجريبية  $E_T^N$  ،  $\mu_{10}^{-30}$  cm و  $E_{T(30)}$  kcal.mole<sup>-1</sup> للتمييز بين قطبية المذيبات المستعملة وتأثيرها على ثوابت توازن توتومرية الايمينات المحضرة. خلصت الدراسة على ان ثابت توازن التوتومرية في الايمينات تعتمد بشكل على الهيئة التركيبية أو نوع المعوض في الايمين ونوع المذيب المستعمل. دعمت النتائج الاخيرة بظهور خط مستقيم ممتاز والمستحصل من تطبيق معادلة هامت والذي تم مناقشته.

### Abstract

The study is concerned with the influence of non polar solvents as DCE and DCM and polar solvents as ethanol and acetone on tautomerism reaction process of type enol  $\rightleftharpoons$  keto in eight different imines structures prepared by the reactions of 2-hydroxy-1-naphthyl aldehyde with an appropriate primary amines. Three different empirical parameters for solvent polarity are used as  $E_T^N$  ,  $\mu_{10}^{-30}$  cm and  $E_{T(30)}$  Kcal/mole<sup>-1</sup> , beside their influence on tautomerism process in imines under study. Finally , the study comes to a conclusion that the equilibrium constant value of tautomerism reaction is largely depend on the structure or type of substituent of imines and the type pf solvent used through out the study. The last is supported by the appearance of a very good linear plot from Hammett equation when applied to imines and discussed.

## المقدمة

لقد شهدت مرحلة الستينات الدراسات المختلفة لتفاعلات توتومرية نوع اينول الى كيتو في عدد من قواعد<sup>1,2</sup> شيف المشتقة من ٢- هيدروكسي-١- نفال الدهايد ومركبات الكربونيل الاخرى معتمد بذلك على طريقة الرنين النووي المغناطيسي للبروتون. توصلت الى استنتاج أن عملية التبادل البروتوني بين ذرتي الاوكسجين في توتومر الاينول والنايتروجين في توتومر الكيتو هي سريعة وتعتمد على درجة الحرارة ونوع المذيب المستعمل. قامت دراسة اخرى لدراسة التوتومرية<sup>3</sup> في مركب بنزلدين - اورثو هايدروكسي انيلين وبدالة حامضية متعادلة باستعمال طريقة معقد الازوتة للحالة السائلة والتي اثبتت أن هذا النوع من التفاعل باعث للحرارة بقيمة  $\Delta H$  تبلغ 1.1  $\text{kJ.mole}^{-1}$ . عززت هذه بدراسة توتومرية لنفس المركب في الحالة الغازية. اشتمل البحث على دراسة مقارنة لثوابت التوازن في الحالتين السائلة والغازية للمركب والتي اكدت سهولة التوتومرية للمركب بالحالة الغازية وبالمقارنة مع الحالة السائلة.

أما توتومرية المركبات الكربونيلية الاحادية الحاوية على الفا هايدروجين مثل مركبات البنزوين أي نوع كيتو الى اينول والمعاكس لتوتومرية المركبات اعلاه. فقد دونت بدراسة<sup>4</sup> سابقة وفي الحالة السائلة. قام باحثون بدراسة<sup>5</sup> مركبات توتومرية الكربونيل ثنائية الكيتون  $\beta$ -diKetone مثل اسيتايل اسيتون والتي اكدت مثل هذه الدراسات على اعتماد ثابت التوازن على درجة الحرارة والذي سهل حساب المتغيرات الترموديناميكية للتفاعل

المذكور. إن دراسة التوتومرية في الحالة الغازية ذات خصوصية لصعوبة القياس وعدم توفر المستلزمات المختبرية. ذلك شجعت دراسة<sup>6</sup> التوتومرية على مركبات بنزوين في الحالة الغازية وبطريقة منحني التيار الايوني بجهاز مطياف الكتلة والتي اكدت أن توتومر الاينول اكثر تطاير من توتومر الكيتو والتي عززت باستخراج المتغيرات الترموديناميكية للتفاعل.

قام الباحثون<sup>7</sup> بدراسة تأثير الدالة الحامضية ودرجة الحرارة على توتومرية الايمينات المشتقة ٢- هايدروكسي-١- نفال الدهايد والتي بينت أن نسب توافر شكلي الكيتو والاينول في الايمينات هي متغيرة وتعتمد على الدالة الحامضية ودرجة الحرارة اثناء القياس.

الدراسة التالية هي استمرار للدراسة الاخيرة وهي تعنى بدراسة تأثير المذيب الغير قطبي مثل ١،٢- ثنائي كلوروايثان و ثنائي كلوروميثان او القطبي مثل الايثانول والاسيتون اضافة الى تأثير المعوضات على توتومرية المركبات الايمينية. الاخيرة قد تفتح آفاق لاعمال مستقبلية وعلى مركبات مشابهة اخرى.

### المواد المحضرة والطرق

ان كافة المواد الكيمياوية المستعملة في البحث هي صنع شركة Fluka.

### تحضير الايمينات وتشخيصها:

حضرت كافة الايمينات من المركب الاساس-2 Hydroxy-1-napthaldehyde والمرقم (1) وبالا اعتماد على طريقة قياسية<sup>7</sup>. هذه المركبات وارقامها بين قوسين هي وفق التسلسل التالي :-

- 2-Hydroxy-1-naphthaldoxime (2)  
 2-Hydroxy-1-naphthylidene aniline (3)  
 2-Hydroxy-1-naphthylidene o-hydroxyaniline (4)  
 2-Hydroxy-1-naphthylidene m and p-hydroxyaniline (5,6)  
 2-Hydroxy-1-naphthylidene o and m-phenylenediamine (7,8)  
 2-Hydroxy-1-naphthylidene -p-phenylenediamine (9)

### تأثير المذيب على التوتومرية

ان تأثير المذيبات على التوازن الكيميائي عرف منذ فترة طويلة ويتزامن مع اكتشاف توتومرية كيتوانيلول ، إذ ان اطيفاء امتصاص UV/Visb قد تتأثر بالحالة (غازية أو سائلة) وان المذيب يحدث تغيرات في موقع وشدة وشكل حزم الامتصاص. في المذيبات الهيدروكربونية تعد التوتومرية بطبيعية جداً وان التوازن يكون باتجاه هيئة keto فهذه الحقيقة تجعل من غير الممكن عملياً قياس ثابت التوازن و قياس الفرق في الطاقة باستخدام مثل هذه المذيبات<sup>8</sup> .

و هناك عدة متغيرات تجريبية لقطبية Empirical Parameters of solvent Polarity المذيبات و تعد هذه المتغيرات مقياساً لتأثير المذيب على ثوابت التوازن و بالتالي على توتومرية المركبات .

اجريت هذه الدراسة للمركبات (2-9) و في مذيبات قطبية مثل الايثانول والاسيتون و مذيبات ضعيفة الاستقطاب مثل DCE و DCM و بتركيز  $10^{-4}M$  و عند درجة حرارة  $25C^{\circ}$  و كما في الشكل (1) و قد حسبت قيم ثابتي التوازن للمركبات (3-7) وفق المعادلة الاتية :

شخصت كافة المركبات الواردة توأ باستعمال طرق طيفية مختلفة مثل IR , UV ودرجات الانصهار كما وضح ذلك في دراسة<sup>7</sup> سابقة.

### حساب ثابت التوازن لتفاعل التوتومرية

حسب ثابت التوازن K كل تفاعل توتومرية مادة ايمينية من اطيفاء UV لكل مركب في المذيب القطبي او غير القطبي وكما اشير الى ذلك بدراسة<sup>7</sup> سابقة من العلاقة:-

$$K = A_{keto} / A_{enol}$$

حيث ان  $A_{enol}$  = امتصاصية الاينول  
 $A_{keto}$  = امتصاصية الكيتو

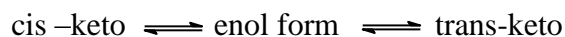
### الاجهزة المستعملة

قيست اطيفاء الاشعة فوق البنفسجية للمركبات (9-2) في مذيبات ثنائي كلورو ميثان DCM ، ثنائي كلورو ايثان DCE ، الاسيتون والايثانول بواسطة جهاز:-

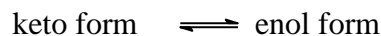
Computerized UV visible 160 double beam recording spectrophotometer

ضد المحلول الصوري بأستعمال خلايا مصفرة من السليكا ذات ابعاد  $1 \times 1 \times 3$  سم<sup>3</sup> . كما نضمت درجة حرارة المحاليل عند  $25 C^{\circ}$  بأستعمال منظم حرارة نوع

Julabo Paratherm PT 40 PS

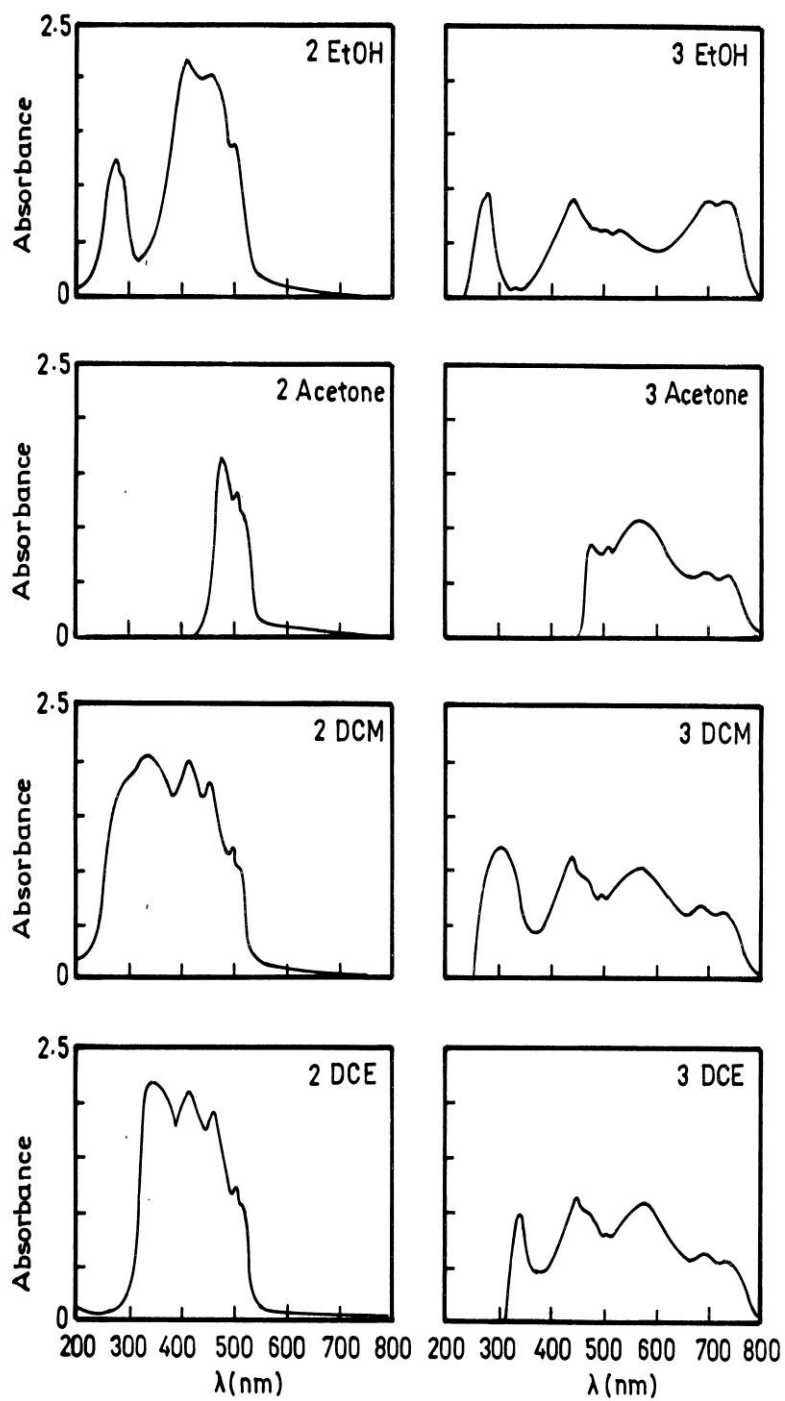


في حين حسبت قيم ثابت التوازن للمركبات (2,8,9) وفق المعادلة الاتية :



المتغير خصائص حساسة جدا و ممتازة لقطبية المذيبات ، ان القيم العالية لهذا المتغير تعد مقياساً لإرتفاع قطبية المذيب و تقاس بوحدة  $\text{Kcal.mole}^{-1}$  . اما  $\mu 10^{-30} \text{ cm}$  فيمثل عزم ثنائي الاستقطاب للمذيبات العضوية و التي تتراوح قيمها بين (0-5.5 Deby) .والجدول (1) يبين العلاقة بين ثابت التوازن للتوتومية و المتغيرات الثلاثة الأنفة الذكر . و في ما يلي النتائج التي تم الحصول عليها لكل متغير مع ثابت التوازن

و من اجل ايضاح تأثير المذيب على توتومية المركبات (2-9) فقد اعتمده دراسة ثلاث متغيرات تجريبية<sup>9</sup> (  $\mu 10^{-30} \text{ cm}$  ,  $\text{kcal.mole}^{-1}$  ,  $E_T^N$  ) (30)  $E_T$  اذ تمثل  $E_T^N$  القيم المشتقة من الاطوال الموجية العالية لحزم امتصاص UV/Vis في صبغة Phenoidebetaine Pyridinium-N- و يمثل الماء اعلى قيمة تبلغ (1.00) و اقل قيمة (0) لمذيب TMS . في حين  $E_T$  يعبر عن انتقال الى الاطوال الموجية العالية لحزم الامتصاص لنفس الصبغة ، اذ يعطي هذا



الشكل (1) اطيفاء امتصاص المركبين (2,3) في مذيبات الايثانول , الاسيتون , DCE و DCM

جدول (1) العلاقة بين ثابت توازن التوتومرية مع المتغيرات التجريبية للمذيبات

Compound No.	DCE		DCM		Acetone		EtOH	
	K	In K	K	In K	K	In K	K	In K
2	0.60	-0.510	0.65	-0.430	٠,٨٠	-0.223	٠,٦٨	-0.385
3	0.51	-0.678	0.61	-0.494	٠,٥٠	-0.693	١,٣٧	٠,٣١٤
	0.56	-0.579	0.66	-0.415	٠,٥٤	-0.616	١,٤٢	٠,٣٥٠
4	0.33	-1.108	0.29	-1.237	١,٣٥	0.300	١,٤٩	٠,٣٩٨
	0.26	-1.347	0.33	-1.108	١,٣٩	٠,٣٢٩	١,٦٠	٠,٤٧٠
5	0.61	-0.446	0.51	-0.673	٠,٥٨	-0.544	٠,٩٤	-0.061
	0.71	-0.342	0.57	-0.562	٠,٦٣	-0.462	٠,٩٩	-0.010
6	0.27	-1.309	0.34	-1.078	٠,٢٩	-1.237	١,١٨	٠,١٦٥
	0.34	-1.078	0.42	-0.867	٠,٣٥	-1.049	١,٣٩	٠,٣٢٩
7	0.71	-0.342	0.85	-0.162	٠,٧٤	-0.301	١,٣٣	٠,٢٨٥
	0.78	-0.248	0.93	-0.072	٠,٨٤	-0.174	١,٤٣	٠,٣٥٧
8	1.50	0.405	1.08	0.076	١,٤٣	0.357	٠,٨٤	-0.174
9	1.08	0.076	1.11	٠,١٠٤	١,٠٧	٠,٠٦٧	٠,٩٩	-0.010
$E_T^N$	0.327		0.309		٠,٣٥٥		٠,٦٥٤	
$E_T(30)$	40.7		41.3		٤٢,٢		٥١,٩	
$\mu(10^{-30} \text{ cm})$	6.1		٥,٢		٩,٠		٥,٨	

جدول (٢) تأثير المعوضات للمركبات (٤-٩) على ثابت توازن التوتومرية

Compound No	Substituent	EtOH	Acetone	DCM	DCE
		K/K <sub>0</sub>	K/K <sub>0</sub>	K/K <sub>0</sub>	K/K <sub>0</sub>
٤	o-OH	١,٠٨٧	٢,٧٠٠	٠,٥٤٠	٠,٥٦٨
		١,١٢٦	٢,٥٧٤	٠,٣٩٣	٠,٥٨٩
٥	m-OH	٠,٦٨٦	١,١٦٠	١,٠٤٩	١,٠٠٠
		٠,٦٩٧	١,١٦٦	١,٠٧٠	١,٠١٠
٦	p-OH	٠,٨٦١	٠,٥٨٠	٠,٥٥٧	٠,٥٢٩
		٠,٩١٤	٠,٦٤٨	٠,٦٣٦	٠,٦٠٧
٧	o-NH <sub>2</sub>	٠,٩٧٠	١,٤٨٠	١,٣٩٣	١,٣٩٢
		١,٠٠٧	١,٥٥٥	١,٤٠٩	١,٣٩٢
٨	m-NH <sub>2</sub>	٠,٦١٣	٢,٨٦٠	١,٧٧٠	٢,٩٤٠
		٠,٥٩٨	٢,٦٤٨	١,٦٣٦	٢,٦٧٨
٩	p-NH <sub>2</sub>	٠,٧٢٢	٢,١٤٠	١,٨١٩	٢,١١٧

		٠,٦٩٧	١,٩٨١	١,٦٨١	١,٩٢٨
--	--	-------	-------	-------	-------

جدول (٣) العلاقة بين ثابت المعوض و  $\text{Log } K_1/K_0$  او  $\text{Log } K_2/K_0$  لتفاعل توازن التوتومية في مذيب الايثانول

No. of Compound	Substituent	$\sigma$ Values	$K_1/K_0$	$\text{Log } K_1/K_0$	$K_2/K_0$	$\text{Log } K_2/K_0$
٥	m-OH	0.02±0.08	0.686	-0.163	0.697	-0.156
٦	p-OH	-0.22±0.12	٠,٨٦١	-0.064	٠,٩١٤	-0.39
٨	m-NH <sub>2</sub>	-0.09±0.05	٠,٦١٣	٠,٢١٢-	٠,٥٩٨	-0.222
٩	p-NH <sub>2</sub>	-0.30±0.11	٠,٧٢٢	-0.141	٠,٦٩٧	0.156

Slope= -3.09077, Intercept= 0.86693 , Corr. = 0.998958, S.E= 0.0207883

ثبوت في ثوابت التوازن في كافة المذيبات باستثناء المركب (٥) الذي اعطى زيادة واضحة وعالية في قيمة ثابت التوازن في الاسيتون ذي القطبية القسوى في هذه الدراسة ، والسبب في ذلك قد يعزى الى احتواء المركب (٥) على اصرة هيدروجينية ضمنية الناشئة بين مجموعة هيدروكسيل حلقة الامين الاروماتي وذرة نتروجين مجموعة الازوميثاين وهذا بدوره ربما يقلل استقرارية الاصرة الهيدروجينية الضمنية الناشئة من مجموعة هيدروكسيل حلقة النفثالديهايد ومجموعة الازوميثاين. ان ضعف قوة تأصر الاصرة الهيدروجينية الثانية من المحتمل يزيد نسبة توافر توتومية هيئة الكيتو أي سهولة حصول التوتومية في مثل هذا المذيب.

#### علاقة $E_T^N$ مع ثابت التوازن

تبين من الشكل (٢) ان اقصى قيم لثابت التوازن مرة في الايثانول كما في المركبات (٣) ، (٤ ، ٥ ، ٦ ، ٧) ومرة اخرى في مذيب DCE في المركب (٨) ومرة في الاسيتون في المركب (2) ويلحظ من هذه النتائج التباين بشكل واضح من مركب الى اخر .

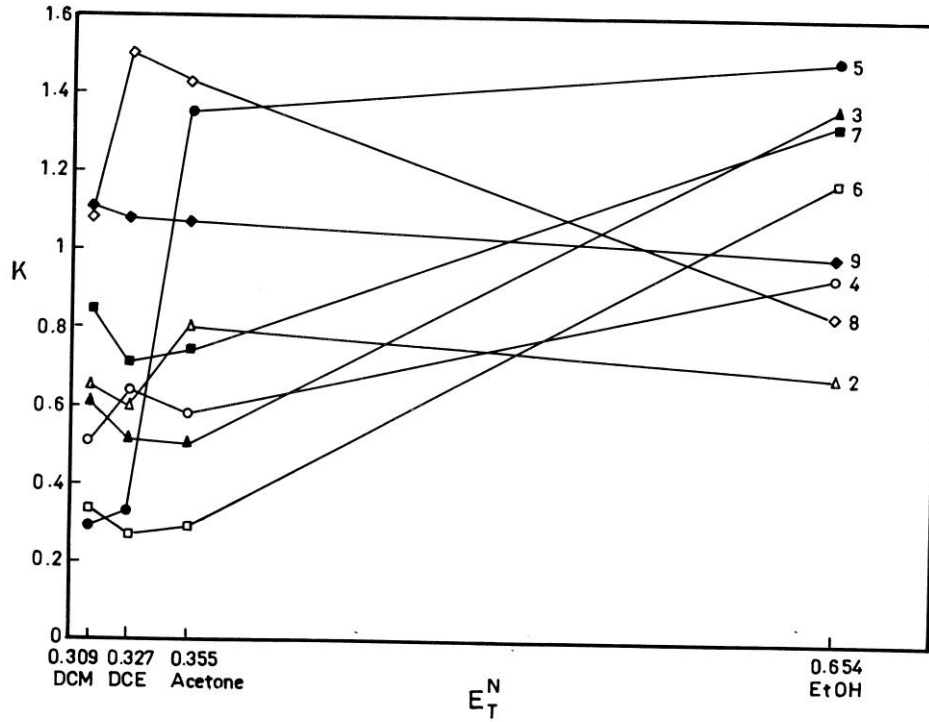
#### علاقة عزم ثنائي الاستقطاب مع ثابت التوازن

يلحظ من الشكل (٣) ان المركبات (٧-٣) ابدت قيمة قسوى لثابت التوازن في الايثانول وهذه الحالة تعني توافر نسبة الكيتو بالهيتين (cis,trans) نسبة الى الاينول وهذا يدل على استقرارية هذه الهيئة في هذا المذيب وهذا ينسجم مع دراسات سابقة<sup>١١</sup> فضلا عن ان زيادة قطبية المذيب كما في الاسيتون و DCE يصاحبه تقريبا انخفاض ثم

احتمالية ان تكون هيئة الاينول هي السائدة في هذين المركبين.

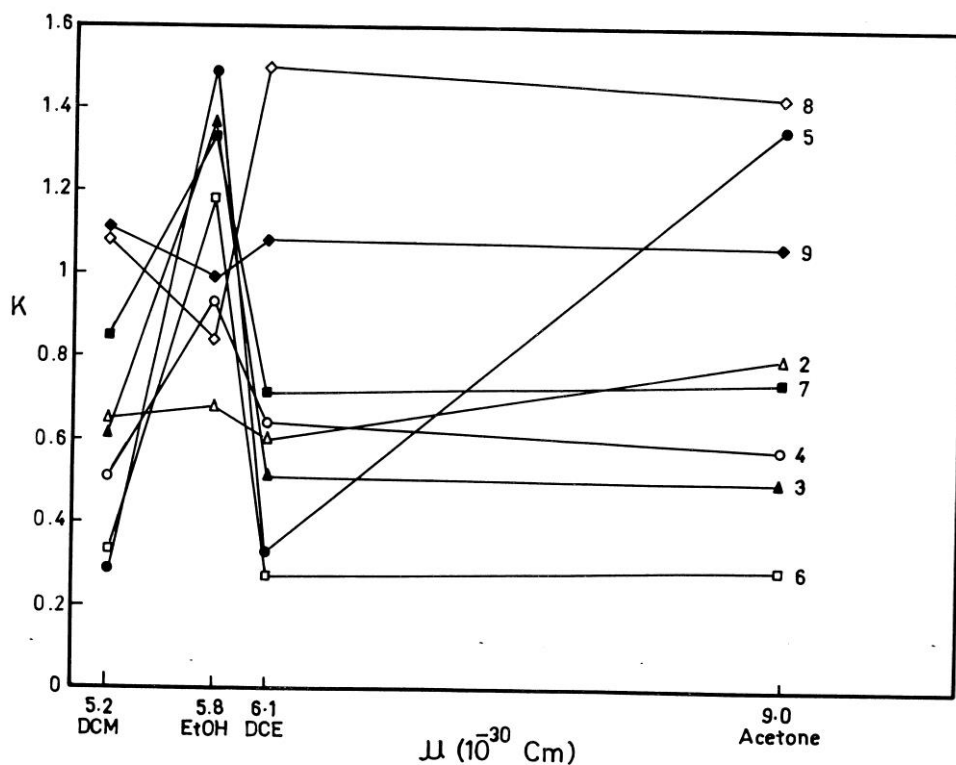
في حين اظهر المركب (٢) علاقة شبيهة للمركبات (٣-٧).

اما المركبين (٨،٩) فكانا على النقيض مما ورد في المركبات الانفة إذ ان ادنى قيمة لثابت التوازن كانت في مذيب الايثانول وثبتت قيم ثوابت التوازن في مذيبي الاسيتون و DCE مما يدل على



الشكل (٢) علاقة  $E_T^N$  مع ثابت التوازن للمركبات (٢-٩) في مذيبات الايثانول ، الاسيتون ، DCE و DCM





الشكل (٣) علاقة  $\mu_{10^{-30} \text{ cm}}$  مع ثابت التوازن للمركبات (٢-٩) في مذيبات الايثانول ، الاسيتون ، DCE و DCM

( $\mu, E_T^N$ ) يفضلان على المتغير  $E_T^N$  وذلك لاعطائهما نتائجاً متشابهة مقارنة مع المتغير الثالث. تأثير المعوضات على التوتومية مما لا شك فيه ان للمعوضات تأثيراً مباشراً على التفاعلات الكيميائية<sup>١١</sup> إذ يمكن من خلال هذا التأثير أحياناً تحديد ميكانيكية التفاعل ، فالمعوضات تؤثر على ثوابت استقرارية المعقدات<sup>١٢</sup> المتكونة من تفاعل كلوريد الالمنيوم مع قواعد شيف ، كذلك تؤثر على حركية تفاعل إعادة ترتيب بكمان للافوكزيمات الاروماتية المتجانسة<sup>١٣</sup> وثوابت التأين الحامضية (pKa) بطريقتي التوصيل الكهربائي<sup>١٤</sup> والتسحيح المجاهدي<sup>١٥</sup> فضلا عن تأثير المعوضات على الاطياف الكترونية للافوكزيمات الاروماتية<sup>١٦</sup> . واكدت الدراسات (١٧،١٨،١٩) اعتماد ثوابت توازن التوتومية على المعوضات ، فضلا عن تأثير المذيب المستخدم .

#### علاقة $E_T$ مع $\ln K$

يتضح من خلال الشكل (٤) ان اقصى قيمة لثابت التوازن للمركبات (٣-٧) في مذيب الايثانول في حين كانت اوطأ قيم لثابت التوازن في المركبين (٨،٩) في حين كانت أعلى قيمة لثابت التوازن في مذيب الاسيتون للمركب (٢).

وخالصة نتائج العلاقات الثلاث يتضح انسجام العلاقتين الاخريتين مما يؤكد صحة النتائج وذلك بسبب التشابه في الصيغ التركيبية للمركبات تحت الدراسة ، فكانت اقصى قيم لثوابت التوازن في مذيب الايثانول ، أي سهولة حصول التوتومية لهذه المركبات والتحول من الهيئات الاينولية إلى الهيئات الكيتونية واستقرارها في مذيب الايثانول .

اما المتغير  $E_T^N$  فقد اظهر نتائجاً متباينة والتي خلصت إلى الاستنتاج بأن القيمة القصوى لثابت التوتومية متغير من مذيب الى اخر وعند مقارنة نتائج المتغيرات الثلاثة يبين بأن المتغيرين

المجموعة المعوضة على حلقة الامين الاروماتي بتأثير ظاهري السحب والدفع الالكتروني للمجموعة المعوضة ، اما يسهل او يعرقل التوتومرية ، أي التحول من هيئة الى اخرى ، وعلى الرغم من ان التوتومرية متمركزة بين مجموعتي الفينول الالديهيدية ومجموعة الازوميثان ، الا ان حركة الالكترونات في حلقة الامين الاروماتي تؤثر بشكل غير مباشر على الكثافة الالكترونية على ذرة مجموعة الازوميثان ، وهذا بالتاكيد سوف يسهل او يعرقل التوتومرية عند وجود هذه المعوضات وعند استخدام نفس المذيب . وهذا الاستنتاج يدعم ميكانيكي التوتومرية بوجود الايونات الموجبة مرة والسالبة مرة اخرى وكما ورد في الادبيات<sup>٢٠</sup> .

ودرس تأثير المعوضات على ثوابت توازن التوتومرية لقواعد شيف (3,5,6,8,9) وفق معادلة هامت وقد اظهرت النتائج المبينة في الجدول (٣) والشكل (٥) وجود علاقة خطية عند رسم العلاقة بين ثابت المعوض  $\sigma$  لمعوضات (m,p) مقابل  $\log K/K_0$  وفي مذيب الايثانول وبعد ادخال معاملات التصحيح لمعادلة هامت<sup>٢١</sup> ويتبين من خلال قيمة رو (p) السالبة بأن التفاعلات تزداد سرعة توتومريتها بوجود المجاميع التي تزيد من الكثافة الالكترونية عند مركز التفاعل وتتراوح قيم (p) ضمن المدى (0±4) ، كما ان القيمة تظهر مدى مشاركة المجموعة في التأثير على مركز التفاعل ، أي كلما ازدادت قيمة (p) كلما كان التأثير اقوى<sup>٢٢</sup> .

ان مجموعة NH<sub>2</sub> تعد مجموعة دافعة للالكترونات اقوى من مجموعة OH وخصوصاً في موقعي (o,p) حسب تأثيرهما الرنيني . أما في الموقع (m) فتعد ساحبة للالكترونات حسب التأثير الحثي لعدم حدوث ظاهرة الرنين ، الا ان هذه المجموعة تبدي تأثير (Relay) إذ تظهر شحنة سالبة في الموقع اورثو بالنسبة لمركز التفاعل وبالتالي سوف تبدي تأثير دافع للالكترونات ، غير ان هذه الحالة تكون ضعيفة بالنسبة لمجموعة OH

فقد تمت دراسة تأثير المعوضات على التوتومرية للمركبات (٩-٤) وفي اربعة مذيبات مختلفة القطبية (الايثانول ، الاسيتون ، DCM ، DCE) ، وعند تركيز (10<sup>-3</sup> M) وفي درجة حرارة 25 C° .

وقد ظهر جلياً تأثير المعوضات ، إذ تبين ذلك من خلال الاختلاف في قيم ثوابت التوازن في المذيبات كافة للمركبات المدروسة .

وعلى الرغم من ان المجموعتين (NH<sub>2</sub>,OH) في المركبات المدروسة دافعة للالكترونات بفعل ظاهرة الرنين الا ان هناك اختلافاً واضحاً بين هاتين المجموعتين بتأثيرهما على ثابت التوازن و بالتالي على التوتومرية اذ انهما تختلفان في قوة الدفع الالكتروني و قابليتهما على تكوين أواصر هيدروجنية . و هذا يتبين من خلال اختلاف قيم (K/K<sub>0</sub>) المدونة في الجدول (٢) ، اذ تمثل K ثابت التوازن enol/keto للمركب المعوض في حين تمثل K<sub>0</sub> ثابت التوازن للمركب الغير المعوض (3) ، اذ يتضح من الجدول (٢) بان المركبات المعوضة بمجموعة OH في المواقع (o,m,p) تكون قيم K<sub>2</sub> لها أعلى من قيم K<sub>1</sub> في المذيبات كافة باستثناء القيم في مذبي الاسيتون و DCM لمعوض الاورثو . و قد يعزى ذلك الى تأثير الاصرة الهيدروجنية الضمنية ، في حين كانت قيم K<sub>2</sub> للمركبات المعوضة بمجموعة NH<sub>2</sub> في موقعين (m,p) على عكس ذلك ، إذ ان قيم K<sub>1</sub> اعلى من قيم K<sub>2</sub> باستثناء المركب (٧) المعوض في موقع اورثو في المذيبات كافة ، الذي كانت قيم K<sub>2</sub> اعلى من قيم K<sub>1</sub> وبذا يتضح تأثير المعوضات على قيم ثوابت التوازن وبالتالي على التوتومرية .

ومن ناحية اخرى فأن لموقع المجموعة المعوضة ذاتها تأثير بتغيير المذيب ، إذ يلحظ التأثير الواضح للمذيب ولنفس المجموعة في المواقع (o,m,p) ونوعيته ، ذو تأثير على التوتومرية ، أي ان حركة الالكترونات من خلال

الضمنية ولحظ عكس ذلك في المركبين (٩,٨) ، إذ يستنتج ان للمعوضات تأثير على ثابت التوازن وبالتالي عرقلة او تسهيل التوتومية ، وعلى الرغم من ان التوتومية متمركزة بين مجموعتي الفينول الالديهيدية ومجموعة الازوميثاين ، الا ان حركة الالكترونات في حلقة الامين الاروماتي تؤثر بشكل غير مباشر على الكثافة الالكترونية على ذرة نتروجين مجموعة الازوميثاين وهذا يدعم ميكانيكيتي التوتومية بوجود الايونات الموجبة مرة والسالبة مرة اخرى .

ودرس تأثير المعوضات للمركبات (5,6,8,9) على ثوابت توازن التوتومية وفق معادلة هامت وتبين وجود علاقة خطية بين ثابت المعوض  $\sigma$  كما ان قيمة p المستخرجة تظهر مدى مشاركة المجموعة في التأثير على التوتومية.

، وعليه فأن مجموعة OH في موقع ميتا هي ساحبة للالكترونات حسب التأثير الحثي .

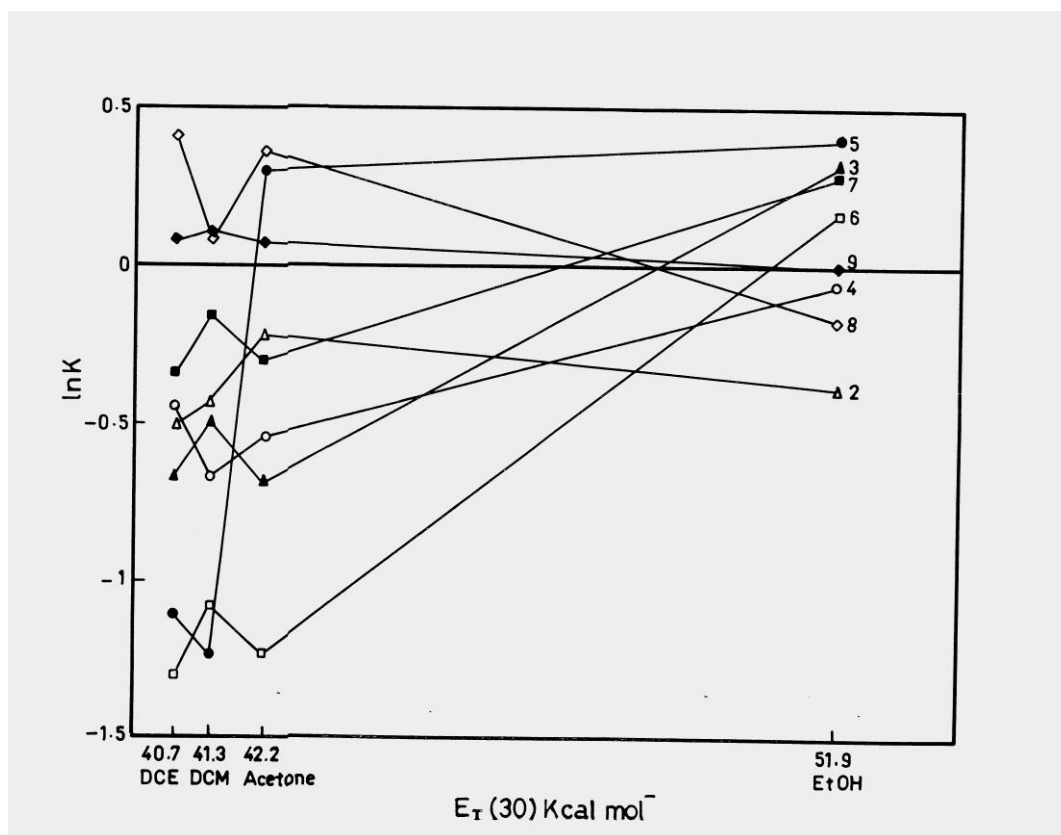
### الاستنتاجات

١. اجريت دراسة تأثير المذيب على التوتومية بعد تثبيت كل من التركيز ودرجة الحرارة والدالة الحامضية واستخدمت ثلاثة متغيرات تجريبية لقياس قطبية المذيب

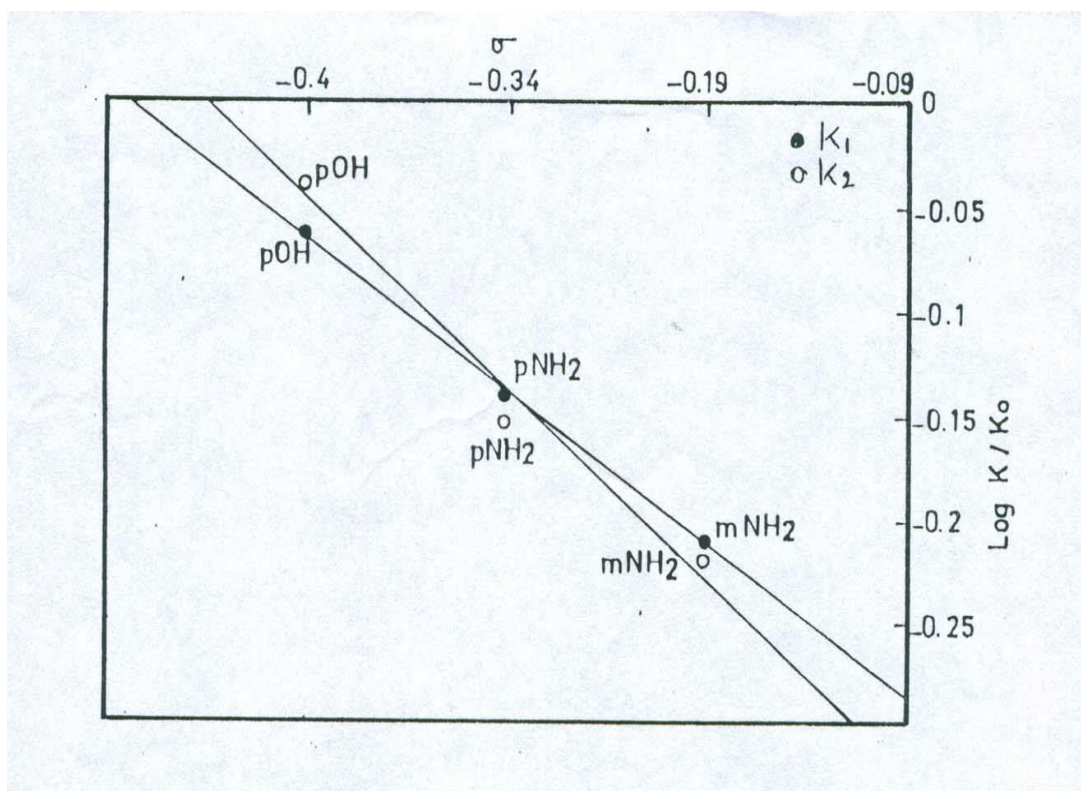
$$E_T^N, \mu_{10}^{-30} \text{ cm}^{-1} \text{ و } \text{kcal.mole}^{-1} (30)$$

ET وظهرت النتائج انسجام العلاقتين الاخيرتين .

٢. درس تأثير المعوضات على التوتومية للمركبات (٤,9) في مذيبات الايثانول والاسيتون و DCE و DCM وبتركيز  $10^{-3} \text{ M}$  ، إذ تبين ان قيم ثابت التوازن  $K_2$  للمركبات (4,5,6) اعلى من قيم  $K_1$  في مذبي الايثانول و DCE ، في حين لم تنسجم هذه النتائج في مذبي الاسيتون و DCM والتي قد تعزى الى تأثير الاصرة الهيدروجينية



الشكل (٤) علاقة  $E_T^{(30)}$  مع  $\ln K$  للمركبات (٢-٩) في مذيبات الايثانول ، الاسيتون ، DCE و DCM



الشكل (٥) علاقة ثابت المعوض  $\sigma$  مع  $\log K/K_0$  للمركبات (٣،٥،٦،٨،٩) في مذيب الايثانول

#### المصادر

10. A.B.N.Al-Dabbagh, *M.Sc Thesis*, Mosul University, 1999.
11. A.R.Butler, *Problems in Physical Organic Chemistry*, John Wiley, London, 1972.
12. S.K.Al-Dilami and A.S.Azzouz, *Egypt. J.Chem.*, 1979, 143.
13. S.K.Al-Dilami, A.S.Azzouz and B.D.Kashmola, *Iraqi J.Chem.* 1990, 15, 288.
14. A.S.Azzouz and S.S.Othman, *J.Edu.Sci.*, 1997, 26, 86.
15. A.S.Azzouz and N.A.Al-Azzawi, *J. Edu.Sci.*, 2002, 1, 20.
16. A.S.Azzouz and S.S.Othman, *J.Edu.Sci.*, 2000, 45, 3.
17. S.Kishim, S.Kitanara., O.Manabe and H.Hiyama, *J.Org.Chem.*, 1978, 43, 3882.
18. A.Burawoy and A.R.Thompson, *J.Chem.Soc.*, 1953, 1443.
1. G.O.Dudek and E.p.Dudek, *J.Am.Chem.Soc.*, 1964, 86, 4283.
2. G.O.Dudek and E.p.Dudek, *J.Am.Chem.Soc.* 1966, 88, 2407.
3. A.S.P.Azzouz, *Nat. J. Chem.*, 2006, 22, 214.
4. Ed.Z.Zabicky, *The Chemistry Of Carbonyl Compound*, Vol. 2, 1970, Interscience, London, PP.157-165.
5. G.Allen and R.A.Dwek, *J.Chem. Soc.B*, 1966, 161.
6. A.S.Azzouz, *Mutah J.Res. and Stud.*, 1993, 8, 93.
7. A.S.P.Azzouz, A.A.Rahman and A.G.Taki, *Nat.J.Chem.* 2005, 20, 568.
8. H.Baba and T.Takemura, *Tetrahedron*, 1968, 24, 4779.
9. S.F.Mason, *J.Chem. Soc.*, 1957, 5010.

19. A. Burawoy , A.G. Salem and A.R. Thompson, *J. Chem. Soc.* 1952, 4793.
20. A.N. Nesmeyanov and N.A. Nesmeynov , *Fundamental of Organic Chemistry* , Vol.2, Mir Publisher, Moscow 1981, pp.73-86.
21. N.B. Chapman and J. Shorter, *Correlation Analysis in Chemistry*, Plenum press , New York, 1978, p.471.
22. C.D. Johnson , *The Hammett Equation* , Cambridge University Press, Cambridge , p.33.