

## دراسة تأثير الدالة الحامضية ودرجة الحرارة والفينول على اطياف الاشعة فوق البنفسجية لمعوض اورثو، ميتا وبارا-بنزلائليدين انيلين

خليل ابراهيم عبد الله

جامعة الموصل - كلية التربية

تاريخ القبول: 2012/8/1

تاريخ الاستلام: 2012/2/26

### الخلاصة

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

كلمات مفتاحية : الدالة الحامضية ، درجة الحرارة ، الفينول ، اطياف الاشعة فوق البنفسجية ، معوض اورثو، ميتا وبارا-بنزلائليدين انيلين

### المقدمة

الثرموداينميكية والتي تشير اشارتها وقيمتها على نوع التغير الحاصل.

#### المواد وطرائق العمل

1-جهزت المواد الكيماوية من شركة (Fluka) و (BDH) و  
2-طريقة التحضير:تم تحضير المركبات المستخدمة في الدراسة حسب طريقة معروفة في الادبيات<sup>(8)</sup> والجدول (1) يوضح اسم المركب ورمزه واطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والرنين النووي المغناطيسي للبروتون. وشخصت بالطرائق الفيزيائية 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

لقد اظهرت دراسات كثيرة<sup>(2,1)</sup> حصول ظاهرة الازاحة الحمراء والزرقاء لقواعد شيف في طيف الاشعة فوق البنفسجية عند تداخلها مع مركبات لها القابلية على تكوين اواصر هيدروجينية ببنية معها لتكوين مركب يسمى المعقد او مركب الاضافة وكذلك عند تواجدها عند دالات حامضية مختلفة. ان الفينول القابلية على التداخل مع قواعد شيف عن طريق تكوين اصرة هيدروجينية ببنية مع ظهور حزم جديدة عند الطول الموجي الاعلى (ازاحة حمراء) في طيف الاشعة فوق البنفسجية<sup>(3-5)</sup> في المذيبات القطبية وغير القطبية ونلاحظ 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. واطهرت دراسات وجود تأثير للدالة الحامضية على طيف الاشعة فوق البنفسجية<sup>(1,3,6,7)</sup> لمركبات قواعد شيف، وقد اجريت دراسات كثيرة<sup>(1-4)</sup> على تأثير درجة الحرارة على اطياف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات وتم من خلالها الحصول على المتغيرات

الجدول (1): اسم المركب وبعض الخصائص الطيفية

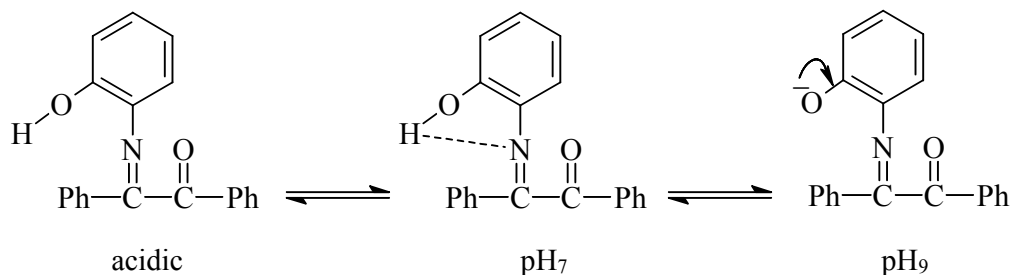
رقم المركب	اسم المركب	درجة الانصهار °C	الحزم المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء $\nu \text{ cm}^{-1}$ باستخدام قرص بريميدبوتاسيوم ( $\text{سم}^{-1}$ )					طيف الرنين النووي المغناطيسي مذيب $\delta \text{ppm CDCl}_3$			طيف الاشعة فوق البنفسجية (UV) (نم) (مذيب الايثانول)	
			$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{OH}}$	*Inter HB	Ar-H multiple	OH	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ $\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	
1	Benzilnylidene-2-hydroxy aniline	104-107	1675s	1660s	1600s	3310w	3035m	7-8	6.55	304	2160	
2	Benzilnylidene-3-hydroxy aniline	106-109	1680s	1660s	1600s	3320w	3040w	7.2-8.1	7	254 305	8000 5000	
3	Benzilnylidene-4-hydroxy aniline	107-110	1675s	1655s	1600s	3345w	3040w	7-8	7.15	300	5870	

\* الاصرة الهيدروجينية البينية (inter hydrogen bonding)

### النتائج والمناقشة

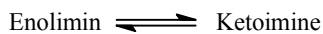
وان حصول ازاحة للحزمة سبب ضعف الاصرة الهيدروجينية كنتيجة لتداخلات المذاب-المذيب فضلا عن وجود المحلول المائي للسالات الحامضية. ان معامل الامتصاص المولاري لهذه الحزمة يكون عاليا. ويزيادة الدالة الحامضية تحصل ازاحة حمراء باستمرار وعند الوصول الى الدالة الحامضية (7) فان الطيف يشير الى ان حزمة الامتصاص لازالت تشير الى وجود المركب في الحالة الايونولية وبدرجة اعلى من السابق ويظهر ذلك معامل الامتصاص المولاري للحزمة. ويزيادة الدالة الحامضية اكثر من (7) فان التاصر الهيدروجيني ( $\text{C=N}\dots\text{H}$ ) 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 ( $\text{C=NH}^+$ ) ويحصل انخفاض للهيئة الايونولية عند (9 pH) ولكنها تبقى بشدة امتصاص جيدة مع ظهور حزمة كتفية (shoulder) مجاورة لها وعريضة مندمجة معها تشير الى تكوين هيئة (كيتو). نستنتج مما تقدم حصول توترية للمركب تزداد في الوسط القاعدي والشكل التالي يوضح ذلك:

لقد لوحظ من دراسات سابقة<sup>(10,9,3)</sup> تواجد الاواصر الهيدروجينية وحصول توترية في مركبات قواعد شيف واوكزيمات قواعد شيف بالاعتماد على طبيعة المركب والمركبات قيد الدراسة تتواجد فيها الاواصر الهيدروجينية ويحدث لها عملية التوترية .  
تأثير الدالة الحامضية على طيف الاشعة فوق البنفسجية: ان للدالة الحامضية تأثير على طيف الاشعة فوق البنفسجية لمركبات اليمين<sup>(7,3)</sup> وانجزت الدراسة على المعوضات الثلاثة باستخدام دالة حامضية من (4-9) .  
نلاحظ من طيف الاشعة فوق البنفسجية لمعوض (اورثو) ان لصيغته التركيبية تأثير على سلوكه في الوسط الموجود من حيث امكانيته على تكوين ناصر هيدروجيني ضمنى قوي بين مجموعتي OH الفينولية والازوميثان لتكوين حلقة خماسية وصعوبة حصولها مع مجموعة الكاربونيل هذه الاصرة تجعل المركب اكثر استقرارا في الهيئة الايونولية<sup>(11)</sup>. يشير طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب الى وجود حزم تعود لامتصاص الحلقة الاروماتية في الاطوال الموجية الواطنة 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 الايونولية بصورة كبيرة جدا (أي الحالة غير الايونية)



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 توترية للمركب حيث يتكون ايون النتريليوم<sup>(7)</sup>.

ان زيادة درجة الحرارة سيؤدي الى كسر الاصرة الهيدروجينية الضمنية او البيئية او اضعافها على الاقل وبالتالي نوجد المركب في الهيئة الايونية الحرة وهذا واضح من زيادة شدة حزمة امتصاص هيئة (اينول) بزيادة درجة الحرارة وهذا بدوره سيؤدي الى عدم استقرار المركب وحصول حالة توترية 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 الترموداينميكية ( $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ) لعملية التوترية الحاصلة عن طريق ايجاد ثابت توازن التوترية في المعوضات الثلاثة بعد تطبيق درجة الحرارة والتي تؤدي الى حصول تغيرات في حزم الامتصاص للمركب في مذيب الايثانول تم حساب كل من هينتي كيتو واينول ايمين من خلال امتصاص كل منهما في الطيف وفق العلاقة الاتية<sup>(4)</sup>:



عندئذ سيكون ثابت التوازن مساويا الى:

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

ان ترموداينمك التوترية يشير الى التغيرات المختلفة للطاقة المصاحبة للتحويل من (كيتو ايمين) الى (اينول ايمين) وتحسب من العلاقة الاتية:

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

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

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

ان الاستنتاجات السابقة تؤكد الى ما توصلت اليه بعض الدراسات<sup>(9,6,3)</sup> والتي تؤكد على ان الحزمة في الطول الموجي الاقل تعود للاواصر الهيدروجينية الضمنية هيئة (اينول) مع حصول توترية 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 وتأثير ذلك على التوترية.

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. تأثير درجة الحرارة على طيف الاشعة فوق البنفسجية لمعوض اورثو، ميتا وبارا-بنزلفينيلدين انيلين:

لقد درس تأثير درجة الحرارة على طيف الاشعة فوق البنفسجية للمعوضات الثلاثة في مذيب الايثانول وبمدى حراري من 20-50 °م والتحويلات الحاصلة للمركب بوجود عملية التوترية ولقد اظهرت دراسات سابقة وجود تاثير للحرارة على الطيف<sup>(14-12)</sup>.

ان طيف الاشعة فوق البنفسجية للمعوضات الثلاثة نلاحظ فيه وجود ثلاثة حزم امتصاص احداها عند (303) نانوميتر بشدة امتصاص عالية متفاوتة بين معوض واخر تشير الى وجود هيئة اينول وحزمة مجاورة لها كثفية منفصلة عنها عند (323) نانوميتر لمعوض اورثو و (328) نانوميتر لمعوض ميتا و (330) نانوميتر لمعوض بارا وهذه الحزمة

جدول (2): المتغيرات الترموداينميكية لمعوض اورثو وميتا وبارا-بنزلفينيلدين انيلين

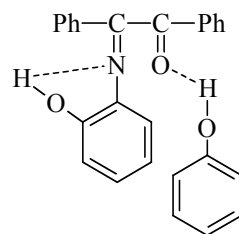
Compound	K	Temp. °K	$\Delta G$ K.J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ K.J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ K.J.mol <sup>-1</sup>
Benzilnyledene-2-hydroxy aniline	0.201	293	+ 3.909	+ 0.3823	- 10.53
	0.210	303	+ 3.931	+ 0.740	- 10.53
	0.223	313	+ 3.905	+ 0.608	- 10.53
	0.233	323	+ 3.912	+ 0.510	- 10.54
Benzilnyledene-3-hydroxy 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

اخر ان درجة انتظام هيئة توتمر (كيتو ايمين) اكثر من هيئة توتمر (اينول ايمين) وسبب ذلك وجود الاواصر الهيدروجينية (11) في مركبات اليمين فضلا عن تاثير المذيب الايثانول وتداخله مع المركب والذي بدوره يؤدي الى تكوين اصرة هيدروجينية مع (هيئة كيتو ايمين)<sup>(12)</sup>. واخيرا فان قيم ( $\Delta S$ ) في المعوضات الثلاثة متساوية فيما بينها وفي الدرجات الحرارية قيد الدراسة.

#### تأثير تداخل الفينول مع مركبات اليمين على طيف الاشعة فوق البنفسجية:

اوضحت دراسات سابقة<sup>(4,3,1)</sup> حصول تداخل بين الفينول ومركبات اليمين 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 ( $1.5 \times 10^{-4}$  M ،  $2 \times 10^{-4}$  M) و ( $3 \times 10^{-4}$  M). لقد حصلت تغيرات في طيف الاشعة فوق البنفسجية وظهر حزمة جديدة لتداخل الفينول مع مركب اليمين. 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.



ومجموعة الكاربونيل مع ملاحظة عدم حصول ازاحات حمراء او زرقاء للحزم الاصلية للمركب ذلك يشير الى بقاء الناصر 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

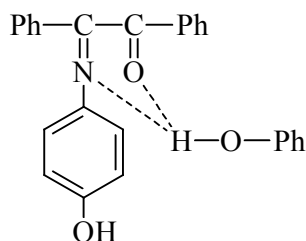
نلاحظ من الجدول (2) ان قيمة ثابت التوازن قليلة وتزداد بزيادة درجة الحرارة التي تؤدي الى عدم استقرار المركب وحصول عملية التوتيرية بصورة اقل والمقيدة جزئيا بالاصرة الهيدروجينية والتي حولت المركب من الحالة شبه المستقرة الى الحالة غير المستقرة. ولغرض دراسة المتغيرات الترموداينميكية لعملية التوتيرية بالاعتماد على اطراف الاشعة فوق البنفسجية يمكن الرجوع الى الجدول (2). نلاحظ ان قيم  $\Delta G$  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 ( $\Delta G$ ) تحمل الاشارة الموجبة وفي درجات الحرارة كافة وذلك يشير الى تحول عملية التوتيرية الحاصلة في المركبات نحو التلقائية. اما قيمة ( $\Delta H$ ) فان اقل قيمة كانت في معوض اورثو واعلى قيمة في معوض ميتا وتحمل هذه القيم الاشارة الموجبة ايضا ويدل ذلك ان عملية التوتيرية لتحول هيئة (اينول ايمين) الى هيئة (كيتو ايمين) تكون ماصة للحرارة للتغلب على الاصرة الهيدروجينية في المركب. ان الفرق في انتالبية المعوضات الثلاثة قد يكون سببه وجود تعويض لمجموعة (OH) في مواقع مختلفة على الحلقة الاروماتية والتي بدورها ستؤثر على التوتيرية<sup>(11)</sup>. ان قيم الانتروبي ( $\Delta S$ ) للمعوضات الثلاثة متباينة فيما بينها وكانت قيمها تحمل اشارة سالبة، أي ان انتروبي توتمر هيئة كيتو ( $S_0$ ) اقل من انتروبي توتمر هيئة اينول ( $S_1$ ) بمعنى

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<sup>(1)</sup> وذلك يشير الى حصول التداخل بين الفينول

امكانية حصول تداخل للفينول مع المركب عن طريق تآصر هيدروجيني بيني مع مجموعة الكاربونيل و نتروجين مجموعة الازوميثان لتكوين معقد فينول-ايمين حيث تتكون حلقة خماسية ستجعل المركب اكثر استقرارا. ان هذه الحالة قد لوحظت ايضا في دراسة سابقة (1).

الامتصاص عند (302) نانوميتر فهي عريضة وضعيفة جدا في حين نلاحظ 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



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 factors on tautomenism of Imine Oxime by electronic spectophotometry,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  $\beta$ -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.

#### 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.

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

**KHALEEL IBRAHIM ABDULLAH**

E.mail: [scianb@yahoo.com](mailto:scianb@yahoo.com)

**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 ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) were calculated in which the values of ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ) are positive while the ( $\Delta S$ ) is negative these support that the change in tautomerism shift to spontaneous and endothermic with systematic in (keto) form than (enol) form.