دراسة بعض العوامل المؤثرة على توتمرية الايمين اوكزيم بوساطة الاطياف الالكترونية

خليل ابراهيم النعيمي
قسم الكيمياء ـ كلية التربية ـ جامعة الموصل

(NJC)

(تاريخ الاستلام 18 / 12 /2005) **(تاريخ القبول 29 / 11 /2010)**

الخلاصة

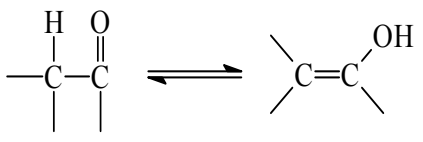
اجريت دراسة التوتمرية الحاصلة في بعض مركبات الايمين-اوكزيم الحاوية على مجموعة (OH) الفينولية في الموقع 2 و 3 و 4 للحلقة الاروماتية باستعمال الاطياف الالكترونية في مذيب الايثانول وشملت بعض العوامل المؤثرة على التوتمرية مثل حامضية المحلول واستخدام الماء كمذيب بدل الايثانول ودرجـة الحـرارة حيـث تـم اسـتخراج المتغيرات الثرموداينميكية (ΔS ، ΔH ، ΔG) لعملية التوتمرية وتوصلت الدراسة الى وجود تـاثير واضـح لموقـع (OH) الفينولية على الحلقة الاروماتية وكذلك المذيب والدالات الحامضية المختلفة ولوحظ ان زيادة درجـة الحـرارة تؤدي الى انخفاض في قيمة ثابت التوازن لعملية التوتمرية وتحولها نحو اللاتلقائية وان تحول (الاينول ايمين) الى (كيتو ايمين) تكون باعثة للحرارة مع وجود فرق في انثالبيات هيئة (كيتو ايمين).

Abstract

A general study about tautomerism was done on imine-oxime contained phenolic group (OH) in position 2,3 and 4 on aromatic ring by using electronic spectra in ethanol, the study included some factors affected on tautomerism such as acidity of solution used the water as solvent instead of ethanol and temperature, since evaluated thermodynamic parameters (ΔG, ΔH, ΔS) for tautomerism, the study lead to extance the affect of phenolic group on aromatic ring in addition to solvent. The effect of increase temperature lead to decrease of the equilibrium constant value for tautomerism process and changed to irreversible and change the (enol imine) form to (keto imine) form associated with liberation energy with different of enthalpy of (keto imine) form.

المقدمة

التوتمرية هي قابلية المادة علـى التواجـد بهيئتين ايزومريتين تكونان في حالة توازن همـا كيتو (keto) واينول (enol) ، ويحصـل فيهـا هجرة البروتون وازاحته فـي موقـع الاصـرة المزدوجة في ان واحد[1] وكما ياتي:



وتعد هيئة (keto) و (enol) غير مستقرة وتتحول الهيئة غير المستقرة حـال تكونهـا فـي التفاعل الى الهيئة المستقرة. ومن العوامل المؤثرة على نسبة التوتمرية هي درجة الحرارة، طبيعـة المذيب فضلا عن عوامل مساعدة اخـرى مثـل الحامض او القاعدة وتباين تواجد كل هيئة علـى الحالة الاكثر استقرارا، ففي الجزيئـات الحاويـة على تاصر هيدروجيني ضـمني تكـون الهيئـة الاينولية مستقرة ولا تتواجد في الهيئة الكيتونية[2]. وتزداد الهيئة الاينولية بوجـود المجـاميع غيـر المشبعة. وقد اجريت دراسـات علـى مركبـات الكاربونيـل[3] وشـملت طرائـق كيمياويـة وفيزياوية[3-5]. وكذلك دراسة التوتمرية باستخدام الاطياف الالكترونية في بعض قواعد شـيف[5،6] فضلا عن عملية التـوازن بـين هيئتـي الكيتـو والاينول وتوصلت الدراسة الـى وجـود علاقـة عكسية بين تغير درجة الحرارة مع ثابت تـوازن التوتمرية واعتماد ظاهرة التوتمرية على الهيئـة التركيبية (لمركبات الايمين) ونوع المذيب وتركيز المذاب وقد لوحظ ان للدالة الحامضـية[7] تـاثير على توتمرية الاوكزيمات، فقـد لـوحظ اعتمـاد (Kabs) في الدراسات الحركيـة علـى الدالـة الحامضية ومن خلالها يتم تحديد ميكانيكية التفاعل وقد اظهرت بعض المركبـات الحياتيـة الفعالـة توتمرية وبشكل ايزومرات حامضية قوية حيـث تتواجد ايوناتها بعدد كبير من اشكال التوتمرية.

الجزء العملي

1. المواد الكيمياوية المستخدمة: جهـزت مـن شركة Fluka و BDH .

2. تحضير المركبات والمحاليل:

حضرت مركبات الاوكزيمـات بحسـب طريقة معروفة في الادبيات[6] والمركبات هي:

1. Benzilnylidene-2-hydroxy aniline oxime
2. Benzilnylidene-3-hydroxy aniline oxime
3. Benzilnylidene-4-hydroxy aniline oxime

وشخصت تراكيبها بـالطرائق الفيزياويـة والطيفية والجدول (1) يوضـح رمـز المركـب وبعض الخصائص الطيفية والفيزياوية.

ولأجل دراسة العوامـل المـؤثرة علـى التوتمرية وهي (القاعـدة , درجـة الحـرارة , التركيـز , المـذيب) فقـد حضـر المركـب (B2HAO) بتركيـز (10^{-3}M) فـي وسـطين قاعدي ومائي وبتراكيز مختلفة وقيست الاطيـاف الالكترونية الخاصة بها بدرجة حرارة الغرفة.

ولدراسة تاثير التركيز على التوتمرية فقد حضرت مركبات الايمـين اوكـزيم (B_2HAO، B_3HAO ، B_4HAO) بتركيز ($2,4,6,8 \times 10^{-5}$M) في مذيبات الايثانول، الدايوكسـين ربـاعي هيدروفيوران.

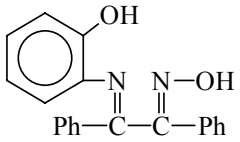
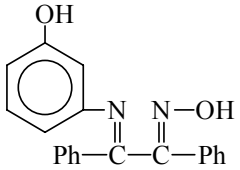
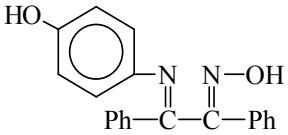
3. الاجهزة المستخدمة:

أ. قيست الاطياف الالكترونية كافة باستخدام جهاز UV-160 Visible Shimadzu Computerized Recording .

ب. جهاز قياس اطياف الاشعة تحـت الحمـراء باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم
Pye Unicam 1100 Infrared Spectrophotometer

جـ. قياس اطياف الرنين النـووي المغناطيسـي للبروتون باستخدام مذيب $CDCl_3$
Hitachi-Perkin Elmer-NMR-R-24B High Resolution Spectrophotometer
بتردد 60 ميكاهيرتز.

الجدول (1): الخصائص الفيزياوية والطيفية لبعض مركبات الايمين اوكزيم

رمز المركب	الصيغة التركيبية للمركب	درجة الانصهار °C	بعض الذروات المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء ν cm^{-1}				الاطياف الالكترونية λ_{max} (nm)	طيف δppm NMR مذيب $CDCl_3$	
			νC=O str.	νC=N str.	νC=C str.	νOH str.		Ar-H	OH
B_2HAO		140-143	-	1640vs	1600s	3200-3390	292, 302 400	7.1–8	8.65
B_3HAO		147-148	-	1665vs	1600s	3200-3500	250, 267 401	7.15–8.1	8.30
B_4HAO		141-144	-	1640vs	1600s	3200-3580	249, 243 399	7–8	8.7

S= strong
vs=very strong

مقدمة لمناقشة النتائج

تعد دراسة التوتمرية في الاوكزيمات امتدادا لدراسات سابقة[5،8] لقد اظهرت مركبات الايمين اوكزيم قيد الدراسة توتمرية في الوسط القاعدي وتكوين ايون النتريليوم وفي درجات حرارية مختلفة خلال تعيين ثوابت تأين هذه المركبات بطريقة التسحيح المجهادي ذلك شجع على القيام بدراسة واسعة حول هذا الموضوع وتم الاستعانة بالاطياف الالكترونية لانجاز الدراسة ولقد درس تاثير العوامل المؤثرة على التوتمرية كالاتي:

1. تاثير القاعدة ووجود الماء كمذيب.
2. درجة الحرارة.
3. التركيز.
4. تاثير المذيب.

مناقشة النتائج :

1. تاثير القاعدة على التوتمرية:

انجزت الدراسة على الايمين اوكزيم (B_2HAO) في محلول قاعدي، وقد اكدت دراسة سابقة[8] حصول توتمرية لهذا المركب في الوسط القاعدي عند حساب ثابت تاينه بطريقة التسحيح المجهادي.

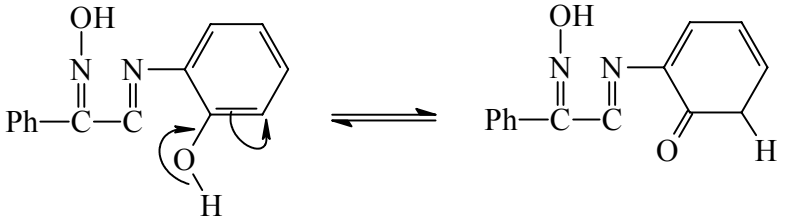
اظهر الطيف الالكتروني للمركب في مذيب الايثانول حزم عند (292) نانوميتر ذات شدة امتصاص اكبر من الحزم الاخرى مرتبطة معها حزمة كتفية (shoulder) ذات شدة واطئة عند (302) نانوميتر وحزمة في الاطوال الموجية الاعلى (400) نانوميتر ذات شدة ضعيفة في حين يظهر الطيف الالكتروني للمركب في المحلول القاعدي ثلاثة حزم منفصلة احداها في الطول الموجي الواطئ عند (296) نانوميتر ذات شدة عالية وحزمة عند (323) نانوميتر والتي عانت ازاحة حمراء والتي كانت شكل حزمة كتفية وثالثة عند الطول الموجي الاعلى (398) نانوميتر ذات شدة واطئة. ان الوصف السابق يشير الى حصول توتمرية للمركب حيث الحزمة الاولى تشير الى وجود هيئة (اينول) والتي كانت نسبتها عالية بالمقارنة مع هيئة (كيتو-ايمين) والمتواجدة عند (323) نانوميتر فضلا عن تكوين ايون نتريليوم والمثبتة في الادبيات[5، 8-10]. ويمكن ترتيب ظهور الحزم الثلاثة بالشكل الاتي:

Nitrelume ion > keto imine > enol imine

الطول الموجي الاوطأ

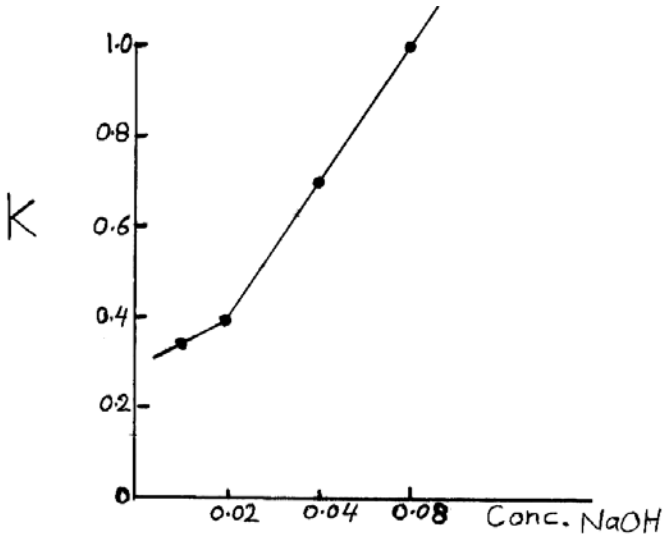
الطول الموجي الاعلى

ونلحظ نقصان لهيئة (اينو ايمين) بزيادة قاعدية المحلول مع زيادة في هيئة (كيتو ايمين) وهذه تنسجم مع حصول ظاهرة التوتمرية للفينول وتحوله الى هيئة (كيتو ايمين) حيث يفقد بروتون المجموعة الفينولية في المركب والملاحظ خلال عملية التسحيح المجهادي وكما ذكر سابقا وكالاتي:



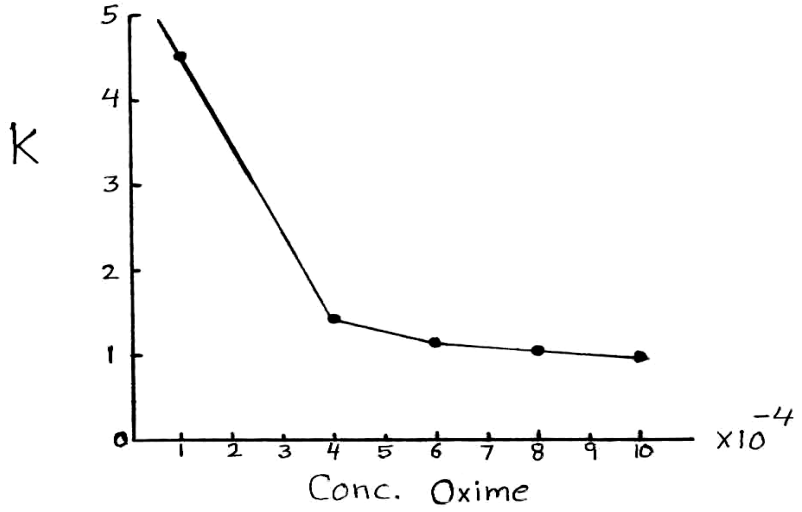
وان توتمرية مشتقات الامينو فينول مثبتة في الادبيات[11].

ان سبب زيادة شدة حزمة هيئة (اينول ايمين) على هيئة (كيتو ايمين) في الاوساط القاعدية الواطئة هو وجود مجموعتي (OH) الفينولية والاوكزيمية وبامكانهما تكوين اواصر هيدروجينية ضمنية في المركب بحلقة خماسية بين (OH) الفينولية وذرة النتروجين لمجموعة (-C=N-) المرتبطة بالحلقة الاروماتية او حلقة سداسية بين (OH) الاوكزيمية ونفس ذرة النتروجين ويعتمد حصول أي منهما على اكثرها استقرارا وهذا ملاحظ في مركبات قواعد شيف الاروماتية الحاوية على مجموعة هيدروكسيل والمكونة للاصرة الهيدروجينية الضمنية تعد مستقرة[12،13] في الوسط المائي الكحولي، ان الاستنتاجات السابقة تتفق مع دراسة[14][15][16] تخص الاوكزيمات تؤكد على ان الحزمة في الطول الموجي الاقل تعود اصلا للاصرة الهيدروجينية الضمنية في المركب وهذا يتوافق مع دراستنا للمركب حيث تمثل هيئة (الاينول ايمين) الاصرة الهيدروجينية الضمنية والحزمة العائدة لها تعاني من ازاحة زرقاء فضلا عن نقصان شدتها وزيادة في هيئة (كيتو ايمين) في الوسط القاعدي بزوال بروتون (OH) وتعادله مع القاعدة ونلحظ من الشكل (1) حيث استخدمت تراكيز مختلفة من القاعدة ان العلاقة بين ثابت التوازن مع تركيز القاعدة هي علاقة طردية أي تحول هيئة (اينول ايمين) الى (كيتو ايمين) وان اعلى تركيز للقاعدة يشير الى تساوي هيئة (اينول ايمين) مع هيئة (كيتو ايمين) حيث كانت قيمة ثابت التوازن مساوية الى الواحد وفي التراكيز الواطئة تكون هيئة (اينول ايمين) اكبر من هيئة (كيتو ايمين) وهذا ينسجم مع الاستنتاجات التي توصلنا اليها ومع دراسة[7,15] لبعض مركبات الايمين المشتقة من (β-diketones) وان تغير الدالة الحامضية للمحلول تؤثر على الاطياف الالكترونية للمركب[16].



الشكل (1): علاقة ثابت التوازن مع تركيز القاعدة (NaOH)

اما في حالة استخدام الماء كمذيب بدل الايثانول لوحظ ومن خلال الاطياف الالكترونية ان وجود الماء كمذيب له تاثير على زيادة التوتمرية حيث تتحول هيئة (اينول ايمين) بصورة كبيرة الى هيئة (كيتو ايمين) والشكل (2) يوضح علاقة ثابت التوازن مع تركيز الاوكزيم في المحيط المائي ونلحظ من خلاله نقصان ثابت التوازن مع زيادة التركيز وباستمرار وثباته تقريبا عند التراكيز العالية أي تساوي هيئتي التوتمرية وهذا واضح من قيمة ثابت التوازن المساوية الى الواحد.



الشكل (2): علاقة ثابت التوازن مع تركيز الاوكزيم في محيط مائي

2. تأثير درجة الحرارة على توتمرية الاوكزيم ايمين:

لدرجة الحرارة تاثيرات[18,17,8] واضحة على توتمرية العديد من المركبات، اذ تم الاستعانة بالاطياف الالكترونية لانجاز هذه الدراسة في مذيب الايثانول وبتركيز (10^{-3}M) من الاوكزيمات وفي مدى حراري يقرب من (323,313,303,293) درجة مطلقة . وتم حساب ثابت توازن التوتمرية في الاوكزيم بحساب نسبة كل من هيئة (كيتو ايمين) و (اينول ايمين) من خلال امتصاصية كل منهما في الخليط وفق العلاقة الاتية:

$$\text{Enol imine} \rightleftharpoons \text{Keto imine}$$

$$K = \frac{A_{keto}}{A_{enol}}$$

ان ثيرموداينميك التوتمرية يعني التغير في الاشكال المختلفة للطاقة المصاحبة لتحول (كيتو ايمين $\rightleftharpoons$ اينول ايمين) وهذه بدورها ستؤدي الى الحصول على المتغيرات الثرموداينميكية (ΔG ، ΔH ، ΔS) المصاحبة لعملية التوتمرية وتم استخراجها من العلاقات الاتية:

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

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

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

تبين الاطياف الالكترونية للاوكزيمات قيد الدراسة ان هناك تغيرات في هيئتي (كيتو ايمين)

و (اينول ايمين) وبالرجوع الى الجدول (2) نلحظ زيادة درجة الحرارة تؤدي الى انخفاض في قيمة ثابت توازن التوتمرية (K) فضلا عن قيمته الصغيرة، حيث ان قيم ΔG للمركب الاول ذات اشارة سالبة في درجات الحرارة كافة أي حصول التوتمرية بصورة تلقائية اما المركب الثاني والثالث فأن اشارة ΔG موجبة ماعدا عند درجة 293 فهي سالبة هذا يعني تحول التوتمرية للمركبين نحو اللاتلقائية بزيادة درجة الحرارة . اما قيم (ΔH) تحمل الاشارة السالبة وهذا يشير الى تحول هيئة (اينو ايمين) الى هيئة (كيتو ايمين) وهذه العملية تكون باعثة للحرارة[5]، فضلا عن وجود فرق في انثالبية هيئة (كيتو ايمين) للاوكزيمات كافة وقد يكون السبب وجود تعويض مجموعة (OH) في مواقع مختلفة على حلقة البنزين والتي بدورها تؤثر على التوتمرية[19]. ان قيم انتروبي عملية التوتمرية (ΔS) سالبة وهذا يبين ان انتروبي توتمر هيئة (كيتو) (S_2) اقل من انتروبي توتمر هيئة (اينول) (S_1) أي ان درجة انتظام هيئة توتمر (كيتو ايمين) اكثر من هيئة توتم (اينول ايمين) وقد يكون السبب هو وجود الاواصر الهيدروجينية[5] في الاوكزيمات فضلا عن تداخلات المذيب-المذاب والذي من خلاله يحصل تكوين للاواصر الهيدروجينية بين توتمر هيئة (كيتو ايمين) ومذيب الايثانول. ان الاستنتاجات السابقة كافة تنسجم مع توتمرية (اينول-كيتو) ايمين[20].

الجدول (2) :تأثير درجة الحرارة على توتمرية الايمين اوكزيم في مذيب الايثانول (10^{-3} M)

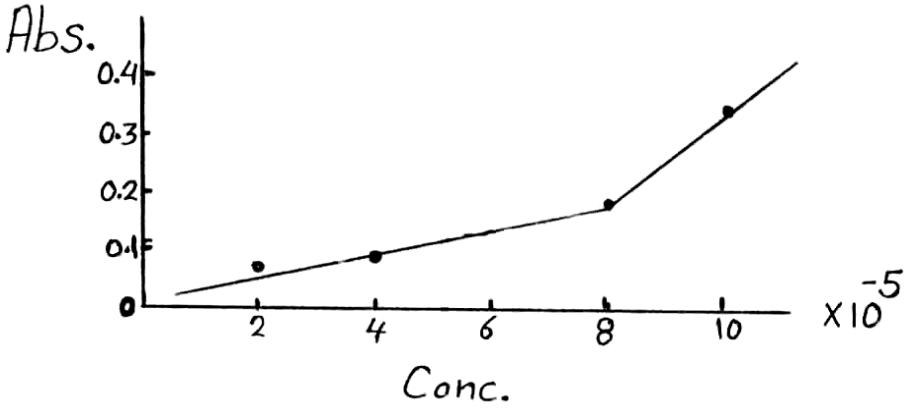
compound	Temp.°K	(K) $\frac{A_2}{A_1}$	ΔG KJ.mole^{-1}	ΔH KJ.mole $^{-1}$	ΔS KJ K^{-1}mole^{-1}
Benzilnyledene-2-Hydroxyl aniline oxime	293	2.00	-1.6885	-9.028	-0.0365
	303	1.80	-1.4807	-8.176	-0.0387
	313	1.50	-1.0551	-6.648	-0.02461
	323	1.28	-0.6629	-5.005	-0.01754
Benzilnyledene-3-Hydroxyl aniline oxime	293	1.56	-1.0832	-4.293	-0.03356
	303	1.50	-1.0214	-4.092	-0.03209
	313	1.28	-0.6423	-2.909	-0.02656
	323	1.15	-0.3753	-2.197	-0.01754
Benzilnyledene-4-Hydroxyl aniline oxime	293	1.76	-1.3771	-5.579	-0.03356
	303	1.40	-0.8476	-3.638	-0.03209
	313	1.27	-0.6219	-2.979	-0.02656
	323	1.13	-0.3282	-2.208	-0.02318

3. تاثير التركيز على توتمرية الايمين اوكزيم:

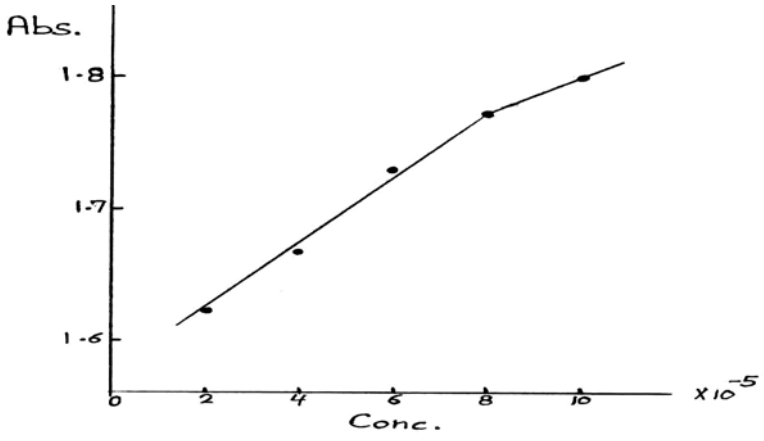
يؤثر تركيز المذاب على توتمرية المركبات حيث ان زيادة تركيزه في المحلول تؤدي الى نقصان المسافات بين الجزيئات وبالتالي سوف تزيد قوى التجاذب وهذا بدوره يؤدي الى زيادة استقرارية الاوكزيم وان زيادة استقرارية جزيئات الاوكزيم ترتبط ارتباطا وثيقا بالتوتمرية فضلا عن ارتباطه بثبات التوازن واجريت دراسة تاثير التركيز على التوتمرية في الاوكزيمات واستخدام مذيبات مختلفة القطبية وعلى هذا الاساس سوف ندرس بعض العلاقات التي ترتبط بالتركيز مثل الامتصاص في الاطياف الالكترونية وثابت توازن التوتمرية وكما ياتي:

أ. علاقة الامتصاص مع التركيز:

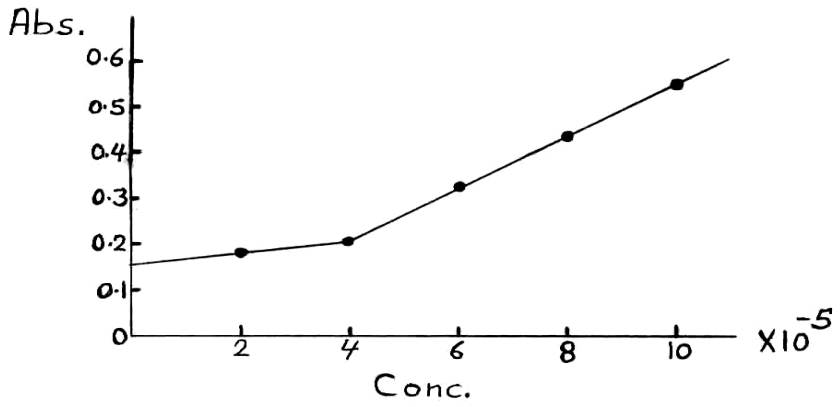
ان وجود هيئتي (كيتو ايمين) و (اينول ايمين) بنسب متفاوتة سوف تحدد بدورها وجود نسبة هاتين الهيئتين بالزيادة او النقصان في التركيز وقد تم رسم علاقة بيانية بين الامتصاص والتركيز بالاعتماد على قانون بير-لامبرت وباستخدام مذيبات (الايثانول) و (الدايوكسين) و (T.H.F) والاشكال (3، 4، 5) توضح ذلك لاوكزيم (B_2HAO) ونلحظ من الاشكال كافة العلاقة الطردية بين الامتصاص والتركيز مع ملاحظة انحراف موجب او سالب عن قانون بير-لامبرت في التراكيز العالية وهذا يشير الى ان تاثير التركيز على التوتمرية يكون طفيفا في حالة التراكيز العالية وهذا ينسجم مع الادبيات[21].



الشكل (3): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_2HAO) في مذيب الدايوكسان

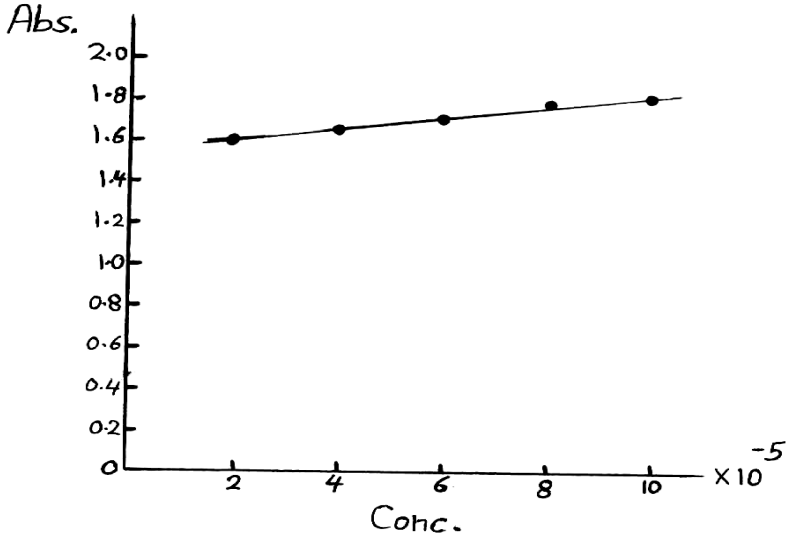


الشكل (4): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_2HAO) في مذيب الايثانول

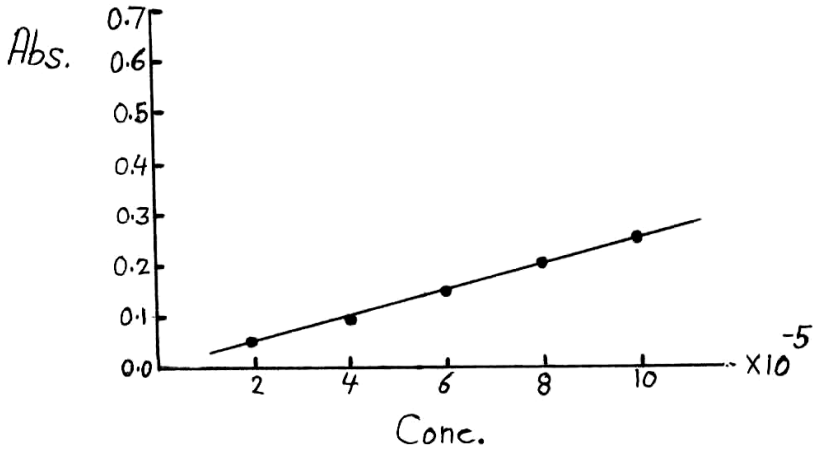


الشكل (5): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_2HAO) في مذيب رباعي هيدروفيوران

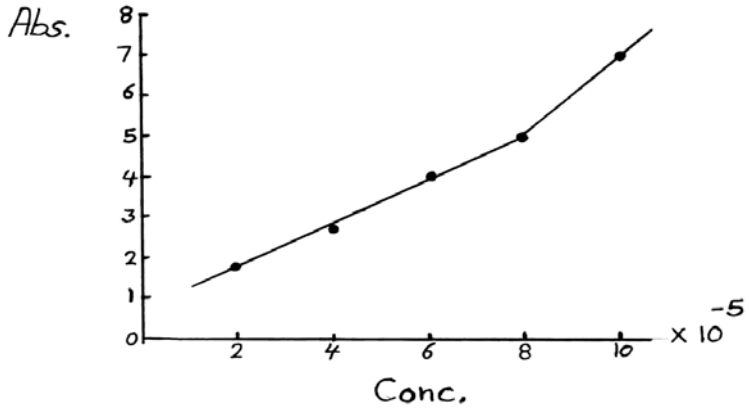
اما الاوكزيمات (B_3HAO) و (B_4HAO) اعطت نفس الاستنتاجات السابقة مع وجود تطـابق مـع قانون بير-لامبر،



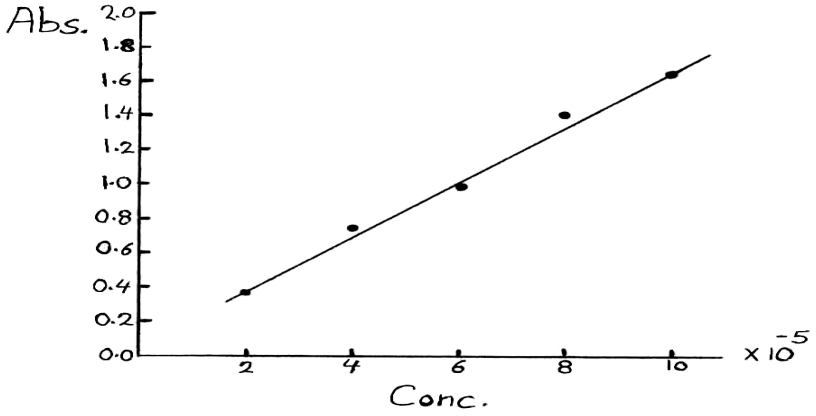
الشكل (6): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_3HAO) في مذيب الايثانول



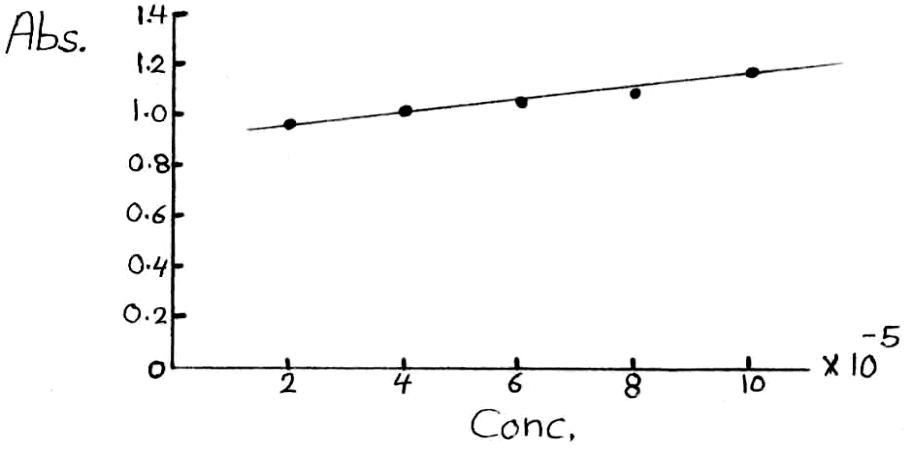
الشكل (7): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_3HAO) في مذيب الدايوكسين



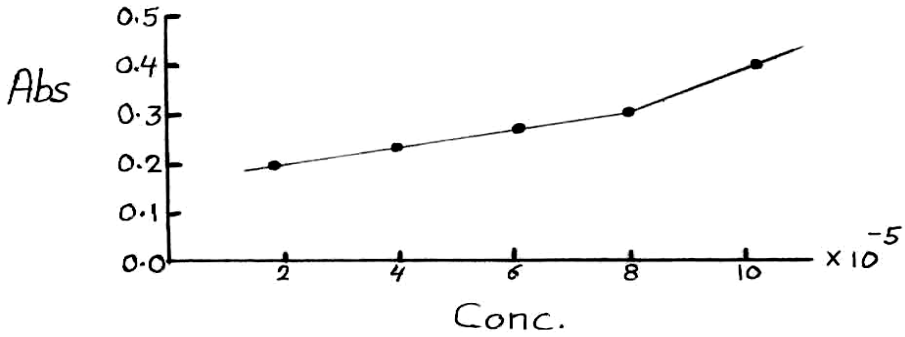
الشكل (8): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_3HAO) في مذيب رباعي هيدروفيوران



الشكل (9): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_4HAO) في مذيب الايثانول



الشكل (10): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_4HAO) في مذيب الداليوكسان



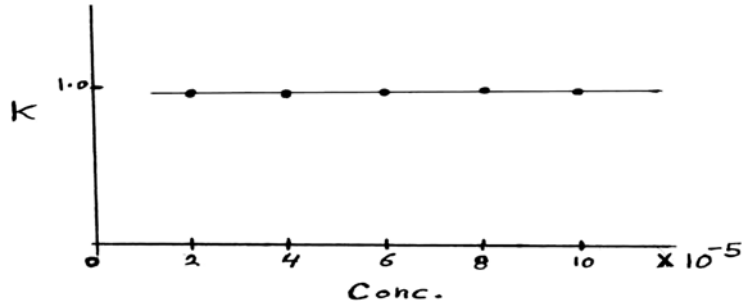
الشكل (11): علاقة الامتصاص مع التركيز لمركب (B_4HAO) في مذيب رباعي هيدروفيوران

ب. علاقة ثابت التوازن مع التركيز:

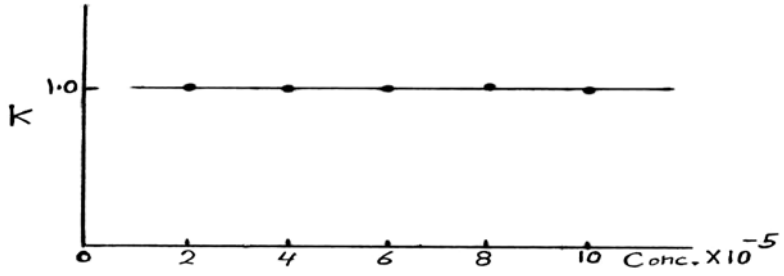
ان لثابت التوازن علاقة وثيقة مع التركيز سواء كانت طردية ام عكسية ولكل من تـوتمر هيئة (اينول وكيتو) ايمين وان عملية التوتمريـة تشير الى تحول هيئة الـى اخـرى وان نقصـان تراكيز أي منهما يصاحبه زيادة في الاخر ولقـد لاحظنا في دراستنا للاوكزيمات في هذا البحـث تحول توتمر (اينول ايمين) الـى (كيتـو ايمـين) وبنسب متباينة وانجزت دراسـة علاقـة ثابـت التوازن مع التركيز باستخدام ثلاثة مذيبات ايضـا هي (الايثانول)، (الداليوكسين) ، (T.H.F.) .

1. اوكزيم (B_2HAO) :

نلحظ مـن الاشـكال (12 ، 13) والتـي توضح العلاقة بين ثابت التوازن مع تغير التركيز عن وجود خط مسـتقيم فـي مـذيبي الايثـانول ورباعي هيدروفيوران وهذا يشير الى عدم وجود تاثير للتركيز على ثابت التوازن ضـمن المـدى المستخدم في المذيبات المذكورة انفا.

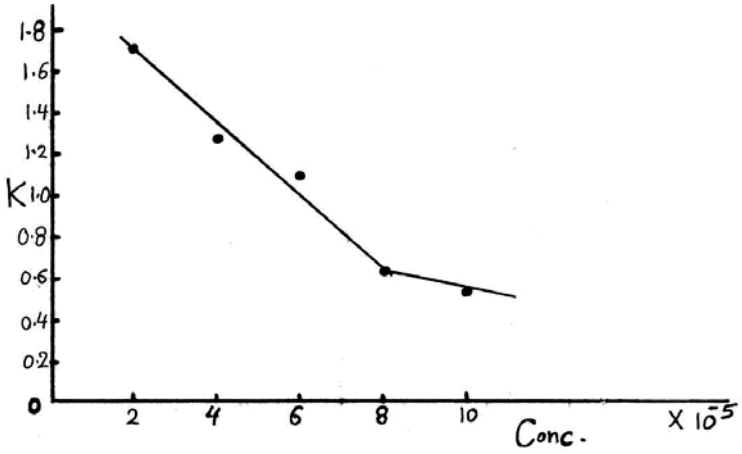


الشكل (12): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_2HAO) في مذيب رباعي هيدروفيوران



الشكل (13): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_2HAO) في مذيب الايثانول

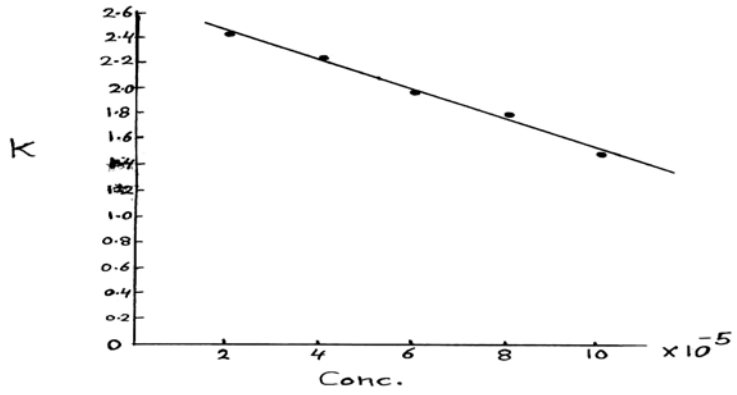
في حين يظهر مذيب الدايوكسين الشكل (14) نقصان ثابت توازن التوتمرية مع زيادة تركيز الاوكزيم وهذا يشير الى ان نسبة تواجد هيئة (اينول ايمين) في التراكيز العالية اكثر من هيئة (كيتو ايمين) أي ان للمذيب تاثير على توتمرية الاوكزيم ويبدو ان هيئة (اينول) هي السائدة في المذيب وبالتراكيز العالية وقد يكون السبب وجود مجموعتي (OH) فينولية واوكزيمية وعند نقصان المسافات البينية بزيادة التركيز يكون لها دورا مهما في التداخلات الجزيئية والتي تؤدي الى زيادة قوى التجاذب أي استقرارية المركب وهذا يرتبط ارتباطا وثيقا بالتوتمرية وبقيمة ثابت التوازن والتاثير السابق هو اكبر من قوة تاثير تداخل المذيب-المذاب.



الشكل (14): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_2HAO) في مذيب الدايوكسين

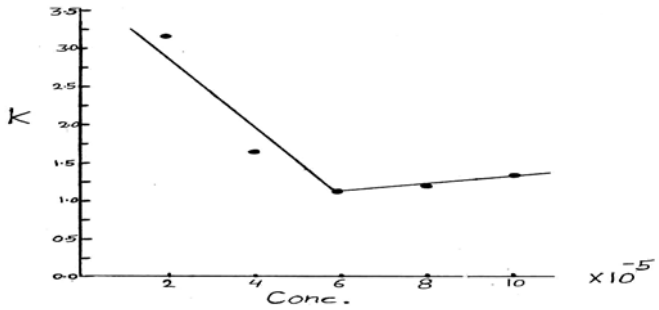
2. اوكزيم B_3HAO :

نلحظ من الشكل (15) الذي يوضح العلاقة بين تركيز الاوكزيم وثابت التوازن في مذيب الايثانول، ان زيادة تركيز الاوكزيم تؤدي الى نقصان في قيمة ثابت التوازن أي وجود علاقة عكسية بين التركيز وثابت التوازن وهذا يعني زيادة هيئة (اينول ايمين) بالمقارنة مع هيئة (كيتو ايمين) بزيادة التركيز.



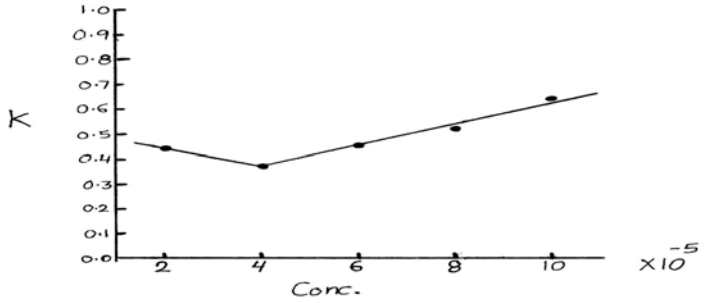
الشكل (15): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_3HAO) في مذيب الايثانول

اما في مذيب الدايوكسـين الشـكل (16) يتبين من خلاله نقصان في ثابت توازن التوتمرية في التراكيز الواطئـة وزيادتـه باسـتمرار فـي التراكيز العالية بمعنى اخر ان هيئة (اينول ايمين) في التراكيز الواطئة تكون اكثر من هيئة (كيتـو ايمين) وتزداد الاخيرة بزيادة التركيز.



الشكل (16): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_3HAO) في مذيب الدايوكسين

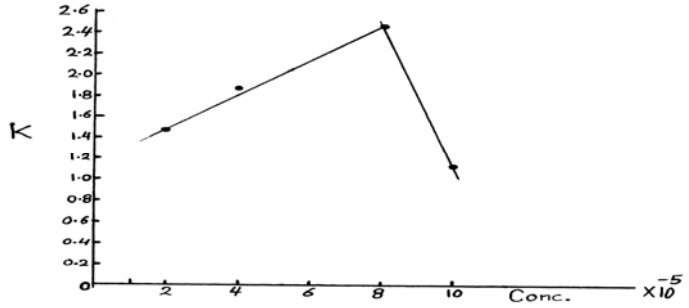
في حين اظهر الشكل (17) ان تاثير مذيب رباعي هيدروفيوران وفي التراكيز الواطئة يؤدي الى نقصان طفيف في ثابـت تـوازن التوتمريـة ويزداد ثابت التوازن زيادة طردية بزيادة تركيـز الاوكزيم.



الشكل (17): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_3HAO) في مذيب رباعي هيدروفيوران

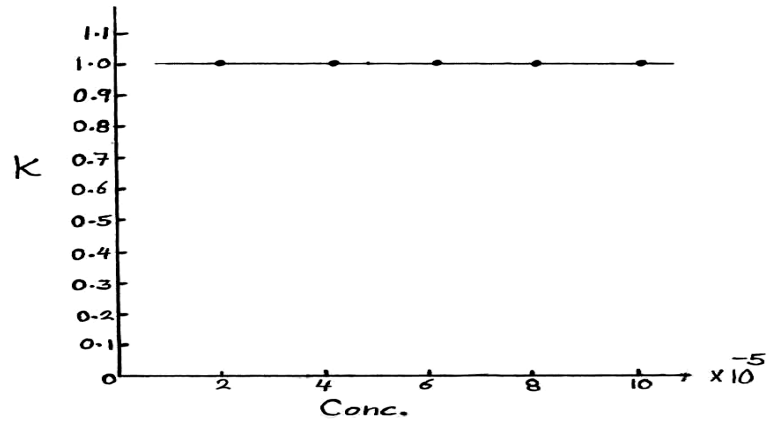
3. اوكزيم B_4HAO :

يظهر المركب زيادة فـي ثابـت تـوازن التوتمرية بزيادة التركيز في مذيب الايثـانول أي وجود علاقة طردية بينهما ولكنها تتحـول الـى علاقة عكسية في التراكيز العالية أي زيادة نسـبة هيئة (اينو ايمين) الى حد تركيـز ($8 \times 10^{-3}M$) ولكنها تنخفض بعد ذلك لتزداد هيئة (كيتو ايمين) وهذا واضح من الشكل (18).



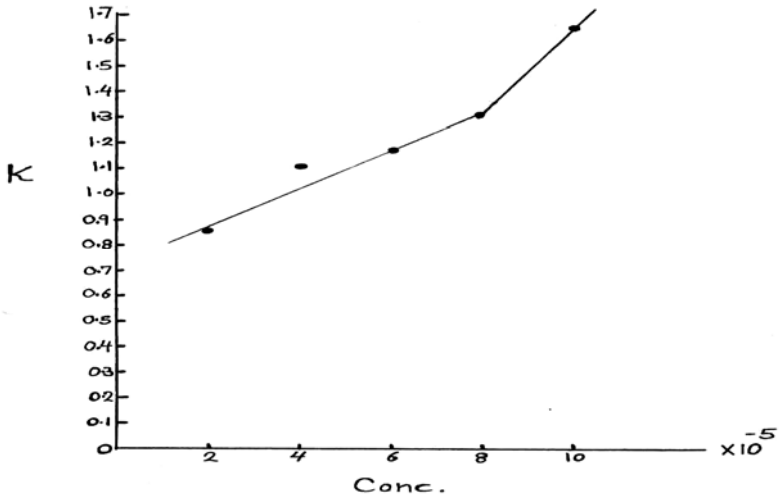
الشكل (18): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_4HAO) في مذيب الايثانول

كما نلحظ عدم وجود تاثير لمذيب الدايوكسين على ثابت توازن التوتمرية ضمن التراكيز المستخدمة وكما موضح في الشكل (19).



الشكل (19): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_4HAO) في مذيب الدايوكسين

اما في مذيب رباعي هيدروفيوران فان قيمة ثابت توازن التوتمرية تزداد بزيادة التركيز أي وجود علاقة طردية بين زيادة التركيز مع ثابت التوازن والشكل (20) يوضح ذلك.



الشكل (20): علاقة ثابت التوازن مع التركيز لمركب (B_4HAO) في مذيب رباعي هيدروفيوران

ومن الجدير بالـذكر ان وجـود اواصـر هيدروجينية ضمنية وبينية فـي الاوكزيمـات[7] فضلا عن تفاوت قوة هذه الاواصر تبعا للصـيغة التركيبية الخاصة بها وتاثير زيادة التركيز الـذي يكون له دورا ايجابيا على هذه القوة وبالمقارنـة مع قوة تاثير المذيب في تداخله مع المذاب وايهما يكون اقوى فان تاثيره سوف يكون اكثر ونلحـظ ان تاثير نوع المذيب يتباين من مركب الى اخـر وهذا الاستنتاج يتطابق مع دراسة اخرى[5].

4. تاثير المذيب على التوتمرية:

استخدمت مذيبات مختلفة لاجـل دراسـة تاثير المذيب على التوتمرية ونلحظ مـن خـلال الاطياف الالكترونية وجود تاثيرات واضحة وهذا يشمل تغيرات في شكل وشدة حزم الامتصـاص فضلا عن موقعها. وبينت دراسة سـابقة[9] بـان المذيبات الهيدروكاربونية تبطئ عملية التوتمريـة وتجعل اتجاه التوازن نحو هيئة (كيتو) وتم اختيار مذيبات قطبية لانجـاز الدراسـة مثـل مـذيب (الايثانول، الدايوكسين، رباعي هيدروفيوران).

أ. تاثير مذيب الايثانول على توتمرية الاوكـزيم-ايمين:

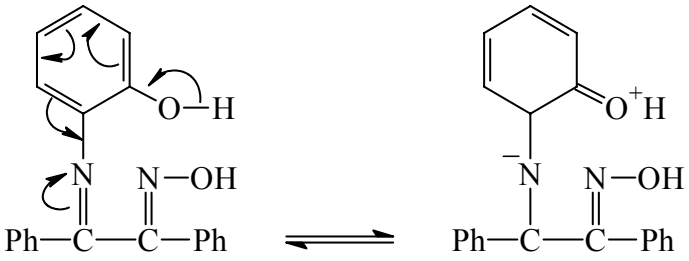
تبـين الاطيـاف الالكترونيـة لاوكـزيم (B_2HAO) حصول توتمرية في مذيب الايثانول حيث تظهر ثلاثة حزم الاولى ذات شـدة عاليـة تعود لهيئة (اينو ايمين) فـي الاطـوال الموجيـة الواطئة بالمقارنة مع هيئة (كيتو ايمـين) القليلـة الشدة والمندمجة مع حزمة هيئـة (اينـو ايمـين) بشكب حزمة كتفية (shoulder) وحزمة ضعيفة تشير الى وجود ايون النتريليـوم فـي الاطـوال الموجية الاعلى والجدول (1) يوضح موقع هـذه الحزم ونلحظ ايضا ان تحول هيئة (اينول ايمـين) الى (كيتو ايمين) قليلة وقد يكون السبب هو وجود الاصرة الهيدروجينية الضمنية القوية[12،13] والتي تجعل بقاء المركب بهيئة (اينول) بالرغم مـن ان المذيب المستخدم قطبي الذي يكون تداخلـه مـع المركب غير واضح ويبدو انه اقل تاثيرا من قوة الاصرة الهيدروجينية الضمنية تجعل المركب اكثر استقرارا وبالتالي يكون تاثير تـداخل المـذاب-المذيب قليلا او معدوما.

اما تاثير الايثانول على توتمرية اوكزيمي (B_3HAO و B_4HAO) فالاطياف الالكترونيـة تبين وجود الهيئات التوتمرية بصورة واضحة أي هيئتي (اينول ايمين) و (كيتو ايمين) فضلا عـن ايون النتريليوم ان هيئـة (اينـول) فـي هـذين المركبين هي اقل بكثير من هيئة (اينول ايمـين) في مركب (B_2HAO) وقد يكون السبب هو نفسه المذكور انفا حول وجود الاصـرة الهيدروجينيـة الضمنية فيه كما ان هيئة (اينـول ايمـين) فـي اوكزيم (B_3HAO) اكثـر شـدة مـن اوكـزيم (B_4HAO) وبمعنى اخر ان هيئة (كيتو ايمـين) في المركب الاخير هي بالتاكيد اكبـر ويبـدو ان تاثير المذيب على توتمرية المركبين قليلة او غير واضحة والعامل المسيطر على التوتمرية هنا هو الاصرة الهيدروجينية وهذا ينسجم مع الاستنتاجات التي توصلنا لها في اوكزيم (B_2HAO) وكـذلك مع دراسة اخرى[5].

ب. تاثير مذيب الدايوكسين:

تظهر الاطياف الالكترونية وجـود تـاثير للمذيب على توتمرية الايمـين-اوكـزيم حيـث حصلت ازاحة زرقاء لحزمة هيئتي (كيتو-اينول) ايمين في اوكزيم (B_2HAO) وازاحة زرقاء لكل الحزم في اوكزيم (B_3HAO) اما فـي اوكـزيم (B_4HAO) فلم تظهر الا حزمة هيئة (اينو ايمين) فقط وبشدة عالية فضلا عن حصول ازاحة زرقاء لها. ان وجود هيئة (اينو ايمين) فقط تشـير الـى عدم حصـول توتمريـة، ان حصـول الازاحـة الزرقاء يشير الى ضعف الاصرة الهيدروجينيـة

بسبب تاثير المذيب وتداخله مع المذاب (الاوكزيم) وقد لوحظ ت نفس التاثيرات في مركبات (Salicylidene-imines) ان نسبة هيئة (كيتو ايمين) و (اينول ايمين) في اوكزيم (B_3HAO) اكثر من اوكزيم (B_2HAO) . ومما يثير الانتباه هو اوكزيم (B_4HAO) حيث تكون فيه مجموعة (-C=N-) لقاعدة شيف كمركز استقبال بوجود مذيب الدايوكسين والتي تكون فيها هيئة (اينول ايمين) فقط ويدعم ذلك القيمة العالية لمعامل الامتصاص المولاري وتباين التوتمرية الاتية للمركب حصول ذلك وفي انسجام مع الاستنتاجات السابقة وكذلك مع دراسة اخرى[22].



جـ. تاثير مذيب رباعي هيدروفيوران:

نلحظ من الاطياف الالكترونية ان اوكزيم (B_2HAO) يعطي حزمة واحدة لهيئة (اينول ايمين) في المذيب (T.H.F) والتي حصل لها ازاحة حمراء وعدم وجود هيئة (كيتو ايمين) او ايون النتريليوم أي ان المذيب يمنع حصول التوتمرية من خلال ارتباطه مع الاوكزيم باصرة هيدروجينية قوية لتجعل المركب باق على هيئة (اينول ايمين) فقط اما اوكزيمي (B_3HAO) و (B_4HAO) فقط اظهر حزمتين احدهما لهيئة (اينول ايمين) واخرى لهيئة (كيتو ايمين) وحزمة ضعيفة لايون النتريليوم فضلا عن حصول ازاحة حمراء لاوكزيم (B_3HAO) اكثر من اوكزيم (B_4HAO) . ان ظهور حزمة لهيئة (اينول ايمين) فقط في اوكزيم (B_2HAO) تبين ان هناك تاثير للمذيب بنفس ما حدث للمركب نفسه في مذيب الدايوكسين وتاثير اقل على اوكزيمي (B_3HAO) و (B_4HAO) .

المصادر

1. Beyen H., "Organic Chemistry". VEB edn. Leipzig, Germany, (1963).
2. Wheland G.W., "Advanced Organic Chemistry". 3rd ed., ***John Wiley and Sons, Inc***., New York,1960, pp. 664, 683, 695-696, 728.
3. Zabicky Ed.J., "The Chemistry of Carbonyl Group". ***Interscience, London***, 1970, **2**, 157-240.
4. Henecka H., Eistert B. and Houben W., ***Chemie, Ed. E. Muller***, 1953, **2**, Thieme, Stuttgart, 380.
5. a. Taki A.G., "The study of tautomerism and radiolysis of some Schiff-bases and their

Raton, Florida, 59th ed.), (1978-79)

7. Al-Niemi Kh.I., ***J. Education and Science***, 2004, **16**, 2.
8. Al-Niemi Kh.I., "Determination of ionization constants and other studies for some compounds derived from benzil". Ph.D. Thesis, Mosul University, (1999).
9. Baba H. and Takemura T., ***Tetrahedron***, 1968, **24**, 4779.
10. Chatterjee K.K. and Douglas B.E., ***Spectrochimica Acta,*** 1965, **21**, 1625.
11. Albert A. and Serjeant E.P., "The Determination of Ionization Constant". 3rd ed., Chapman and Hall, London, New York, (1984).
12. Bruyneel W., Chartte J.J. and Hoffmann E.D., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1966, **88**, 3808.
13. a. Teyssie P. and Chartte J.J., ***Spectrochimica Acta***, 1963, **19**, 1407.

    b. Chartte J., Fathansl G. and Teyssie P., ***Spectrochim Acta,*** 1964, **20**, 597.
14. Masoud M.S., Mohammed G.B., Hindawey A.M. and Abdel F., ***Mutah J. Res. and Stud.***, 1991, **6**, 2.

    complexes". Ph.D. Thesis, Mosul University, (2000).

    b. Azouzz A.S.P. and Sulyman I.Z., "Thermodynamic study on tautomerism of benzylidene-o-hydroxy aniline via coupling with diazotized sulfanilic acid salt. A comparative tautomerism study in solution and gaseous states". ***J. Edu. and Sci.***, 2003, 15.

    c. Collection of Gechoslovak, Chemical Communications. Kinetics of base-catalysed hydrolysis and cyclisation of substituted acetamide and benzamide o-(phenoxy carbonyl) oximes". Vol. 64, 1641-1653, (1999), from internet.

    d. Capper J.R., Allan R.D. and Gar J., "The tautomerism of pyridazine diones". Internet Journal of Chemistry, 1, 21, (1998).
6. a. Vogel A.I., "Text Book of Practical Organic Chemistry". 4th ed., Longman, London, 847, (1978).

    b. CRC, "Hand Book of Chemistry and Physics". Ed. R.C. Weast (CRC Press, Boca

15. ***J. Edu. and Sci***., 1989, **8**, 30-45.
16. John W. Bunting and James Kanten P., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1993, **115**, 11705-11715.
17. Mason S.F., ***J. Chem. Soc.***, 1957, 5010.
18. Dawber J.G. and Grane M.M., ***J. Chem. Edu.***, 1967, **44**, 150.
19. Kishim S., Kitahara S., Manabe O. and Hiyama H., ***J. Org. Chem.***, 1978, **43(20)**, 3882.
20. Reichardt C., "Solvent and solvent effect in organic chemistry". ***Vch, F.R. Germany***, 1988, 334.
21. Wheland G.W., "Advanced Organic Chemistry". 3rd edn., ***John Wiley and Sons, Inc***., 1960, New York, pp. 664, 683, 695-696, 728.
22. El-Haty M.T. and Amrallah A.H., ***Asian Journal of Chemistry***, 1990, **2(4)**, 389-398.