College of Basic Education Research Journal

www.berj.mosuljournals.com

A Study of the Kinetics of Formation of a Number of Azo-chalcone Dyes

Ahmed Qasim Hasn
Mohammad Mahmoud Hussein
Department of Chemistry,College of Education for pure science,university Mosul Iraq.

Article Information

Article history:
Received: February 21,2024
Reviewer: March 25,2024
Accepted: March 25,2024
Available online

Keywords: *Chalcones , Half-life time of dyes , Diazotized para-aminobenzophenone.*

Correspondence:

Abstract

The research included the kinetic study of the formation reactions for four Azo–chalcone dyes from the coupling reaction of four electron-donating chalcone with the diazotized para-aminobenzophenone reagent accepting these electrons at a temperature of (293K) and a neutral acidic function (pH7).

The optimal conditions for each formed Azo–chalcone dye as well as the optimal ratios (Stoichiometric ratios) of its components were determined, which were (1:10) for (chalcone : diazotized reagent) respectively. Finally, the kinetics of the formation for the above dyes were followed spectrophotometrically, and it was found that these reactions are of the pseudo first order relative to chalcones, so we were able to calculate the rate constant (k_1) and the half-life time ($t_{1/2}$) for each reaction. And the highest value of the dye (3-(4-bromophenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one with diazotized 4-aminobenzophenone reagent) was equal to (0.0601min.$^{-1}$), that is, it is the fastest reaction. The lowest value of the dye (3-(4-hydroxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one with diazotized 4-aminobenzophenone reagent) was equal to (0.0472min.$^{-1}$), while the values of the half-life time ($t_{1/2}$) were completely opposite: (11.53) and (14.68). Minutes of the two produced dyes, respectively

ISSN: 1992 – 7452

دراسة حركية تكوين عدد من صبغات الأزو تشالكون

احمد قاسم حسن محمد محمود حسين النعيمي

قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة الموصل ، موصل ، العراق .

الخلاصة :

تضمّن البحث دراسة حركّية تفاعلات تكوين أربعة أصباغ اَزو- جالكون من تفاعل إقتران أربعة من الجالكونات المانحة للإلكترونات مع كاشف ٤- أمينوبنزوفينون المؤزوت المُستقبل لهذه الإلكترونات عند درجة حرارة(293K) ودالة حامضية متعادلة(pH7).

تمّ تعيين الظُروف المُثلى لكلّ صبغة آزو- جالكون متكوّنة فضلاً عن النسب المُثلى لمكوّناتها، والتي كانت (١:١٠:١٠) لـ(جالكون:الكاشف المؤزوت: ملح القاعدي) على التوالي.

وأخيراً تمّت مُتابعة حركيّة تكوين الأصباغ أعلاه طيفياَ، فتبيّن بأن هذه التفاعلات هي من الرتبة الأولى الكاذبة نسبةً إلى الجالكونات، فتمكنّا من حساب ثابت السرعة(k_1)، وعمر النصف($t_{1/2}$) لكلّ تفاعل. وكانت أعلى قيمة للصبغة 3-(4-bromophenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one) مع ٤-أمينوبنزوفينون المؤزوت) مساوية إلى ($0.0601 min.^{-1}$) ، أي أنه أسرع تفاعل. وكانت أقل قيمة للصبغة (3-(4-hydroxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one مع كاشف ٤- أمينوبنزوفينون المؤزوت) مساوية إلى ($0.0472 min.^{-1}$)، بينما كانت قيم عمر النصف($t_{1/2}$) معاكسة تماماً: (11.53) و (14.68) دقيقة من تكوين الصبغتين على الترتيب.

المقدمة :

الجالكونات: هي مركبات كتيونية [1] ناتجة من تفاعل كليزن شميدت وهي مركبات اروماتية الفا – بيتا غير المشبعة [2] ، التي تتميز بعدة التسميات (1, 3- Diphenyl-2- propenones) او (Phenyl styryl ketones) ، وتحتوي على حلقتي بنزين تضم بينهما مجموعة الكربونيل المرتبطة بالآصرة المزدوجة وهي مركبات بلورية صفراء اللون لا تذوب في الماء بل تذوب في معظم المذيبات العضوية. اذ تمتاز الجالكونات بسهولة التحضير والتنقية وتشابه تركيب الجالكونات تركيب مركبات أخرى مثل للفلافونات [3]. وتتميز الجالكونات بأنها مركبات ذات قيمة كبيرة في البنية العضوية، تستخدم الجالكونات [5] ,[4] كمركبات مضادة للسرطان، مضادة للالتهابات، مقاومة للأكسدة، مثبطات إنزيم أكسدة الدهون.

تعتبر أملاح الديازونيوم من المركبات الهامة التي تستخدم في تحضير العديد من المركبات العضوية، بما في ذلك الآزو- جالكون الملونة. يتم تحضيره عن طريق تفاعل الأمينات الأولية الاروماتية مع حامض النيتروز ومعالجة نتريت الصوديوم مع محلول حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة منخفضة (٠-٥ درجة مئوية) [11]-[6]. تستخدم أملاح الديازونيوم أيضاً عند تحضير أصباغ الآزو.

قام الباحث محمد النعيمي [12] بدراسة حركية لصبغات الآزو المتكونة من تفاعلات الباراسيتامول مع كاشفين ملح الصوديوم لحامض السلفانيك المؤزوت ومع بارا نايترو انيلين المؤزوت .

وكما قام الباحث محمد النعيمي [13] بدراسة ثوابت سرع وأعمار النصف لأصباغ الآزو- إيمين الناتجة من تفاعل إقتران كاشف ٢،٤- ثنائي نايترو أنيلين المؤزوت مع عدد من قواعد شيف .

وكما قام الباحث الصيادي [14] بدراسة طيفية للنسب المولية والحركية لبعض الادوية الآزو الملونة الناتجة عن تفاعلات ثلاثة ادوية: تتراسيكلين ، والسفيكسيم ، والباراسيتامول مع كاشف ٤- أمينوبنزوفينون المؤزوت.

أما بالنسبة لبحثنا هذا فقد اشتمل على تحديد رُتبة التفاعل، وإيجاد ثوابت السرعة ، وزمن عمر النصف التفاعل من دراسة حركية تكوين أربعة أصباغ آزو- جالكون من تفاعل اقتران أربعة من جالكونات المانحة للإلكترونات مع كاشف ٤- أمينوبنزوفينون المؤزوت المستقبل لهذا الإلكترونات عند درجة حرارة (20°C) ودالة حامضية متعادلة (pH7) .

٢- الجزء العملي :

٢-١- المواد الكيميائية :

ان المواد الكيميائية المستخدمة في البحث مقدمة من شركة British BDH و Switzerland Fluka البريطانية وشركة RPS الاسبانية ، هيدروكسيد الصوديوم ، إيثانول ، نتريت الصوديوم ، وحامض الهيدروكلوريك ، صوديوم كاربونات ، 4-aminobenzophenone، ٣- نيترو بنزالديهايد ، vaniline ,N,N-dimethylaminobenzaldehyde , p-hydroxy benzaldehyde

٢-٢- الأجهزة الكيميائية:

أ) جهاز قياس الأطياف الإلكترونية:

استخدمنا جهازين في هذا البحث: الأول جهاز الأطياف الإلكترونية ثنائي الخلية أو يسمى مزدوج الشعاع يحتوي على جهاز كمبيوتر من صنع شركة (Shimadzu) اليابانية موديل (UV-1800) أنتج عام ٢٠٠٤ للتحقق من قيمة (λmax) للأصباغ الناتجة قيد الدراسة ورسم الأطياف الإلكترونية المختلفة في مذيب الأيثانول في حدود (190-1100nm.).أما الثاني فكان جهاز الأطياف الإلكترونية ذو الحزمة

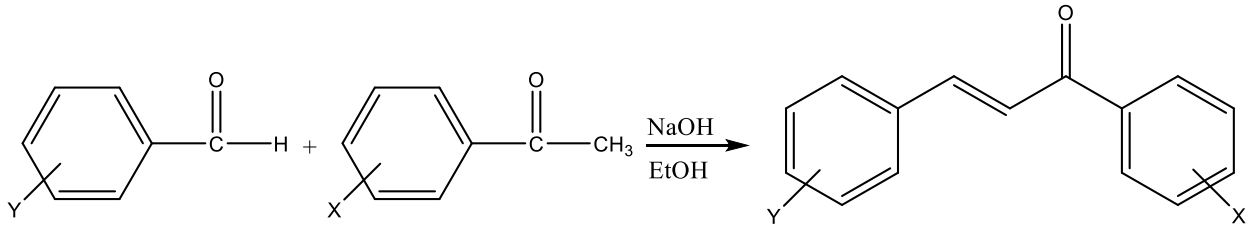
الواحدة المُصَنّع من قبل الشركة البريطانية (Cecil) (كامبردج انجلترا) موديل (CE 1011/1000) في نطاق الأطوال الموجية (.325–1000nm) لإيجاد الظروف المثلى ومن ثم متابعة الدراسة الحركية طيفياً.

ب) جهاز قياس الدالة الهيدروجينية: صنع شركة (JENWAY) موديل (3510).

ت) جهاز الحمام المائي: موديل (D3165) نوع (Hanigsen) مُصنّع بواسطة شركة (KOTTERMANN).

٢-٣- طرق تحضير الجالكونات : [2]

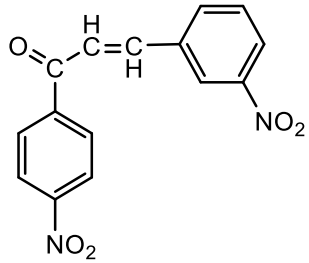
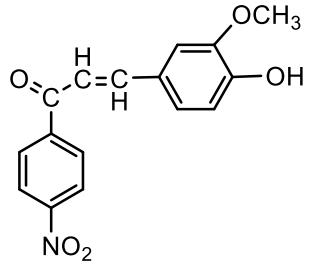
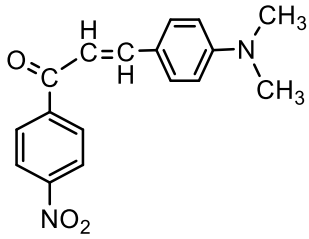
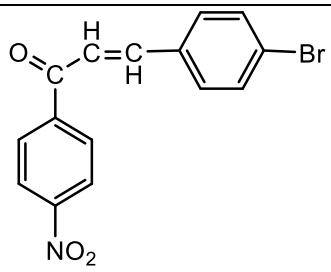
في دورق مخروطي مُجهز بمُحرك مغناطيسي يُمزج (5ml) من محلول (10%) هيدروكسيد الصوديوم مع (0.01 mole) من الاسيتوفينون أو مُعوضاتهِ المُذاب في (5 ml) من الإيثانول, إذ يستمر التحريك لمدة نصف ساعة ثم يُضاف (0.01 mole) من البنزالديهايد أو مُعوضاته المُذاب في (5ml) من الإيثانول يستمر التحريك لمدة ساعة عند درجة حرارة المختبر. وبعد اكتمال تَكَوُّن الناتج يُرشح الراسب ويُغسل بالماء البارد عدة مرات إلى ان يصبح ماء الغسيل متعادلاً, يُجفف الراسب وتُعاد بلورتهِ بالإيثانول, كما في المعادلة ادناه. الجدول (٢-١) يُوضح الخواص الفيزياوية للجالكونات المحضرة أعلاه.



X=4-NO_2
Y=4-N(CH3)2 , 3-NO2 , 2-OCH3-4-OH , 4-Br

تم أخذ الأوزان المناسبة للتحضير ($M^{٣-}$١٠) من كل من المركبات (chalcones) التي تم تحضيرها عن طريق نقلها إلى الدورق وإذابة كل منها في الإيثانول ثم وضعها في قنية حجمية بسعة (١٠٠مل). ثم ملء الأحجام إلى العلامة، ويستخدم لاحقاً لإنتاج معقدات الآزو-جالكون ملونة واستقرارية والثبات الثابت الظروف الثابتة والمثلى وفقا للجدول (١)، حيث يتم سرد الرموز والأسماء والصيغ الهيكلية والأوزان الجزيئية على الجالكونات المعدة

جدول (١): الأرقام والأسماء والرموز وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات العطرية للجالكونات وتركيبها

o	Symbol of Derivative	Name	Structure	M.wt
–	NNPEO	3-(3-nitrophenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one		298.25
–	HMPNPO	3(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-on		299.08
–	DMAPNPO	3-(4-(dimethylamino) phenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one		296.12
–	BPNPO	3-(4-bromo phenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one		332.15

٢-٤- تحضير محلول كاشف بارا- أمينوبنزوفينون المؤزوت (p-ABP):

يؤخذ (0.0492g) من بارا – أمينوبنزوفينون ويُذاب في دورق يحتوي على (٥٠ مل) من الأسيتونايترايل ويوضع المحلول في دورق حجمي بسعة (١٠٠ مل) ويُكمّل الحجم بالماء المقطر حتى

العلامة بحيث تصبح نسبة المذيب (١: ١) من الاسيتونايترايل والماء المقطر وتُحفظ في مكان بارد ومظلم ، وتم تطبيقه آنيّاً في كلّ مرة [17]–[15]

٢-٥- تحضير محلول (٠.١ مولاري) نتريت الصوديوم $NaNO_2$:

يؤخذ (١.٥ جم) ويذوب في دورق يحتوي على ماء مقطر وينقل إلى زجاجة حجمية بسعة (٢٥ مل) ويستخدم في الأزوة الآنيّة للكاشف.

٢-٦- تحضير (2M) محلول حامض السلفاميك:

يزن (١٠٠ جم) ويذوب في دورق يحتوي على ماء مقطر وينقل إلى زجاجة حجمية بسعة (٢٠٠ مل) ويستخدم للتخلص من نتريت الصوديوم الزائد.

٢-٧- تحضير محاليل أصباغ الآزو- جالكون الأروماتية:

تم تحضير المحاليل المائيّة لأصباغ الآزو- جالكون الأروماتية الأربعة في الظروف المثلى لكلّ منها والتي تم تبويبها في الجدول(2)، عن طريق خلط كميات مناسبة من (10^{-3}M) من الكاشف المؤزوت مع (10^{-3}M) من محلول الجالكونات المُحضّرة و (0.1M) من ملح الكاربونات القاعدي (Na_2CO_3) الذي يُستفاد منه في ضبط الـpH .

٣- النّتائِج والمُناقشة:

إن تطور البحث العلمي في مختلف المجالات الحياتية بما فيها الكيمياء أدى إلى الدراسة المكثفة وإعداد أنواع كثيرة من المعقدات التي لها أهمية كبيرة من الناحية الصناعية والطبية والحياتية تعرف بمعقدات (مانح – مستقبل) بالاعتماد على تقنيات التحليل الطيفي كالأطياف الالكترونية .

ركزت دراستنا في البداية بحثنا على تحديد تكوين كل صبغة قيد الدراسة من خلال تفاعل اقتران كل جالكون المانحة للإلكترونات مع الكاشف بارا- أمينوبنزوفينون المؤزوت المستقبل لهذه الالكترونات عند درجة حرارة (٢٩٣ كلفن) ودالة حامضية متعادلة (pH7)، فضلاً عن النسب المثلى لمكوناتها، والتي كانت (10:10:1) (جالكون : كاشف المؤزوت : ملح القاعدي) على التوالي . تشمل الظروف المثالية لتكوين الصبغة ما يلي: افضل الطول الموجي البدائي ، وحجم الكاشف الأمثل ، وتركيز الملح الأساسي الأمثل ، وتسلسل الإضافة الأمثل، وبالتالي افضل طول موجي النهائي الأمثل (λ_{max}) لتكوين الصبغة عند الظروف المثلى لتكوينها، كما مذكور في الدراسات السابقة . الجدول أدناه يوضح الظروف المثلى النهائية عند درجة حرارة (٢٩٣كلفن) و(pH7) لصبغات الآزو – جالكون الاروماتية الأربعة المحضرة المدروسة :

الجدول٢: الظروف المُثلى النّهائيّة لأصباغ الآزو- جالكون الأروماتيّة الأربعة المُحضّرة قيد البحث عند درجة حرارة (٢٩٣كلفن) و(pH7).

No.	pH	Optimal conditions for azo-chalcone dyes	λ_{max})nm.(
NNPEO	5.12	0.5ml (NNPEO)+ 0.15ml Na_2CO_3 + 0.٦ml Reagent	٣٦4
	7.05	0.5ml (NNPEO)+ 0.٦ml Reagent + 0.21ml Na_2CO_3	٣٦2
	9.15	0.5ml (NNPEO) + 0.3ml Na_2CO_3 + 0.6mlReagent	٣٦3
HMPNPO	5.10	0.6ml Reagent+ 0.16ml Na_2CO_3+ 0.5ml (HMPNPO)	٣56
	7.20	0.5ml (HMPNPO) + 0.6ml Reagent +0.22ml Na_2CO_3	٣٥٣
	9.30	0.5ml (HMPNPO) + 0.6ml Reagent+ 0.31 ml Na_2CO_3	٣٥٥
DMAPNPO	5.14	0.5ml(DMAPNPO) + 0.14ml Na_2CO_3 + 0.6ml Reagent	٣٤٩
	7.08	0.6ml Reagent + 0.21ml Na_2CO_3+0.5ml (DMAPNPO)	٣٤٧
	9.03	0.6ml Reagent + 0. 3ml Na_2CO_3+ 0.5ml (DMAPNPO)	٣٥٠
BPNPO	5.08	0.5ml (BPNPO) + 0.15ml Na_2CO_3+ 0.7ml Reagent	٣٤٥
	7.11	0.5ml (BPNPO) + 0.7ml Reagent + 0.21ml Na_2CO_3	٣٤٤
	9.06	0.7ml Reagent + 0.3ml Na_2CO_3+ 0.5ml (BPNPO)	٣٤٣

الدراسة الحركية :

إنَّ أساس هذا البحث يقوم على تعيين رُتبة التفاعل من خلال متابعة حركية تكوين الأصباغ العشرة أعلاه طيفياً عند الظروف المُثلى لكل صبغة الآزو–جالكون متكوّنة، وعليه فقد اعتمدت دراسة التحليل

الطيفي الحركي على نموذج المعادلة الحركية من الدرجة الأولى الكاذبة نسبة الى الجالكون لمتابعة تكوين الصبغة، وذلك بمتابعة امتصاص الصبغة المُلونة الناتجة لمدة (105) دقيقة. ومن ثم حساب ثابت السرعة (k_1)، وعمر النصف ($t_{1/2}$) لكل تفاعل عند درجة حرارة (293K) ودالة حامضية متعادلة (pH7). إذ تم أولاً تحضير المحاليل المُوضحة في الجدول (٢) أعلاه عند درجة حرارة (293K)، وقمنا بمتابعة امتصاص تكوين كل صبغة حركياً عند الظروف المُثلى لكل صبغة آزو –جالكون متكوّنة، وعند أفضل طول موجي لها، وحتى نهاية التفاعل أو الوصول الى قيمة الامتصاص القصوى (A_∞)، وتعيين قيمة زمن انتهاء التفاعل (t_∞)، كما هو مبين في الجدول (2). بعد فشل تطبيق معادلات الدرجة الثانية عند التراكيز المتساوية والمختلفة، تم تطبيق المعادلات الحركية للتفاعلات الرتبة الاولى الكاذبة. في هذه البحث استخدمنا طريقة التكامل لمتابعة حركية التفاعلات التكوين للأصباغ الناتجة. عندما يتم تطبيق معادلة الرتبة الأولى الكاذبة التالية على جميع النتائج الحركية التي تم الحصول عليها :

$$\mathbf{Ln\{A_\infty/(A_\infty-A_t)\}= k1.t} \text{ ----------(1)}$$

من خلال رسم الرسم البياني بين ($Ln\{A_\infty/(A_\infty-A_t)\}$) مقابل الوقت {t (min)}،نحصل على خط مستقيم جيد مع قيم معامل ارتباط عالية (R^2) تتراوح بالمدى(٠.٩٨٢ – ٠.٩٩٥)، وقيمة ثابت سرعة تتراوح بالمدى (0.0472 – 0.0601)، لجميع الأصباغ قيد الدراسة، وبميل يساوي ثوابت السرعة (k1) لتفاعلاتهم. يشير الأخير الى أن تفاعل تكوين صبغة الآزو– جالكون الاروماتية الناتجة هو من الرتبة الأولى الكاذبة بالنسبة للجالكون، يمثل الزمن اللازم لاستهلك نصف المواد المتفاعلة، والتي تم حسابها من المعادلة التالية :

$$\mathbf{t_{1/2}=Ln2/k_1} \text{ ----------(2)}$$

كانت هذه النتائج مطابقة لدراسات سابقة [23]–[18] حول حركيّة تفاعل تكوين معقدات الآزو – جالكون. والجداول الآتية(3–6) تُمثّل متابعة حركيّة إمتصاصيّة الأصباغ أربعة قيد الدراسة مُقابل الزمن عند الظروف المُثلى النّهائيّة وأفضل(λ_{max}) لكلّ منها، عند درجة حرارة (293كلفن)، و (pH7).

الجدول(3): متابعة حركيّة إمتصاصيّة الصبغة(NPNPEO+P-ABP) مُقابل الزمن عند تركيز (5×10^{-4}M)، وعند درجة حرارة (293كلفن)، و (pH7)، و (λ_{max}=363nm.).

الزمن بالدّقيقة.	الإمتصاصيّة	$A_\infty-A_t$	$A_\infty/(A_\infty-t)$	$Ln\{A_\infty/(A_\infty-A_t)\}$
0	0	0.858	1	0.000
2	0.233	0.625	1.3728	0.317
5	0.389	0.469	1.829424	0.604

0.786	2.194373	0.391	0.467	10
0.940	2.561194	0.335	0.523	15
1.182	3.262357	0.263	0.595	20
1.339	3.813333	0.225	0.633	25
1.502	4.492147	0.191	0.667	30
1.764	5.836735	0.147	0.711	35
1.934	6.919355	0.124	0.734	40
2.222	9.225806	0.093	0.765	45
2.550	12.80597	0.067	0.791	50
2.823	16.82353	0.051	0.807	55
3.041	20.92683	0.041	0.817	60
3.289	26.8125	0.032	0.826	65
3.459	31.77778	0.027	0.831	70
3.810	45.15789	0.019	0.839	75
4.116	61.28571	0.014	0.844	80
-	∞	0	0.858	85
			0.823	90
			0.804	95
			0.778	100

الجدول(4): متابعة حركيّة إمتصاصيّة الصبغة(HMPNPEO+P-ABP) مُقابل الزمن عند تركيز (5×10^{-4}M)، وعند درجة حرارة (293كلفن)، و (pH7)، و (λ_{max}=353nm.).

Ln {A_∞/(A_∞-A_t)}	A_∞/(A_∞-A_t)	A_∞-A_t	الإمتصاصيّة	الزمن الدّقيقة.
0.000	1.000	0.949	0	0
0.290	1.337	0.71	0.239	2
0.434	1.543	0.615	0.334	5
0.639	1.894	0.501	0.448	10
0.810	2.249	0.422	0.527	15
1.056	2.876	0.33	0.619	20

1.291	3.636	0.261	0.688	25
1.651	5.214	0.182	0.767	30
1.845	6.327	0.150	0.799	35
1.973	7.189	0.132	0.817	40
2.019	7.532	0.126	0.823	45
2.221	9.214	0.103	0.846	50
2.356	10.544	0.09	0.859	55
2.512	12.325	0.077	0.872	60
2.795	16.362	0.058	0.891	65
3.244	25.649	0.037	0.912	70
3.488	32.724	0.029	0.920	75
3.811	45.190	0.021	0.928	80
4.083	59.313	0.016	0.933	85
4.658	105.444	0.009	0.940	90
-	∞	0	0.949	95
			0.778	100
			0.746	105

الجدول(5): متابعة حركيّة إمتصاصيّة الصبغة(DMAPEO+P-ABP) مُقابل الزمن عند تركيز (5×10^{-4}M)، وعند درجة حرارة (293كلفن)، و (pH7)، و (λ_{max}=353nm.).

Ln {A_∞/(A_∞-A_t)}	A_∞/(A_∞-A_t)	A_∞-A_t	الإمتصاصيّة	الزمن الدّقيقة.
0.000	1.000	1.637	0.000	0
0.477	1.611	1.016	0.621	2
0.752	2.120	0.772	0.865	5
0.902	2.465	0.664	0.973	10
1.283	3.606	0.454	1.183	15
1.548	4.704	0.348	1.289	20
1.828	6.224	0.263	1.374	25
2.012	7.475	0.219	1.418	30
2.325	10.231	0.160	1.477	35

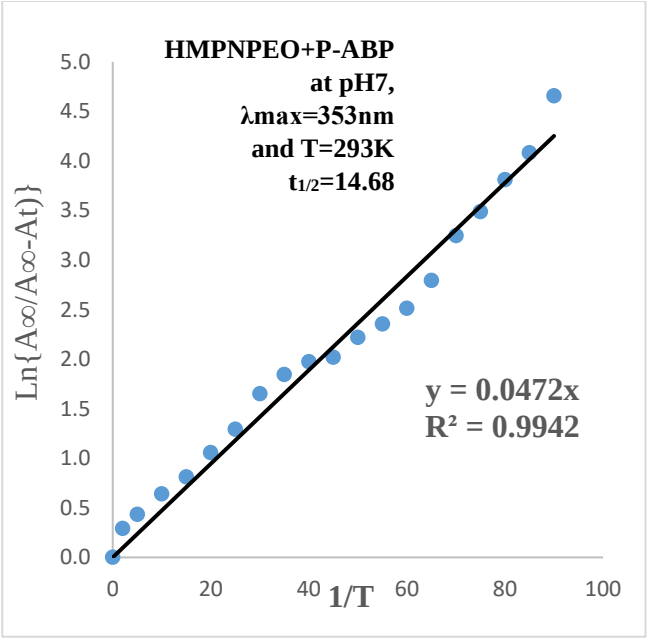
2.709	15.018	0.109	1.528	40
2.890	17.989	0.091	1.546	45
3.152	23.386	0.070	1.567	50
3.340	28.224	0.058	1.579	55
3.430	30.887	0.053	1.584	60
3.509	33.408	0.049	1.588	65
3.616	37.205	0.044	1.593	70
3.763	43.079	0.038	1.599	75
3.874	48.147	0.034	1.603	80
4.033	56.448	0.029	1.608	85
4.182	65.480	0.025	1.612	90
4.693	109.133	0.015	1.622	95
5.321	204.625	0.008	1.629	100
-	∞	0.000	1.637	105
			1.612	110
			1.587	115

الجدول(6): متابعة حركيّة إمتصاصيّة الصبغة(BPNPPEO+P-ABP) مُقابل الزمن عند تركيز (5×10^{-4}M)، وعند درجة حرارة (293كلفن)، و (pH7)، و (λ_{max}=344nm.).

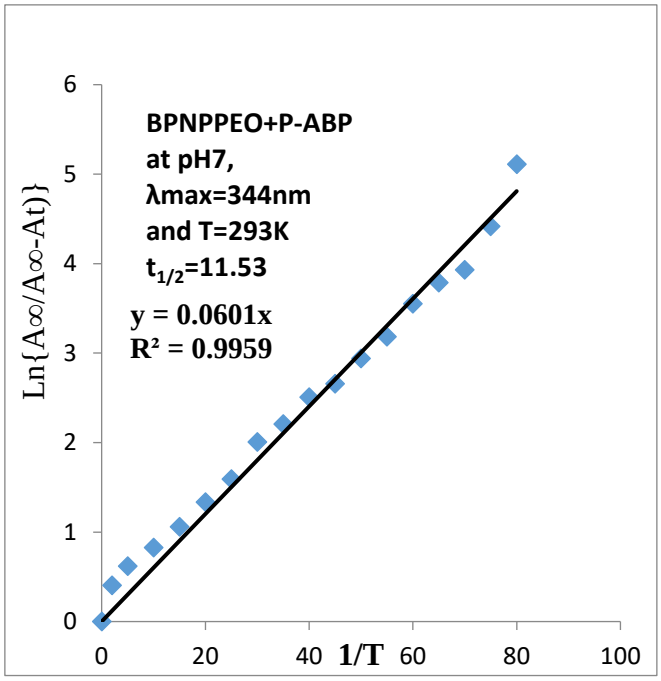
Ln {A_∞/(A_∞-A_t)}	A_∞/(A_∞-A_t)	A_∞-A_t	الإمتصاصيّة	الزمن الدّقيقة.
0.000	1.000	1.326	0	0
0.405	1.500	0.884	0.442	2
0.620	1.860	0.713	0.613	5
0.825	2.282	0.581	0.745	10
1.059	2.883	0.46	0.866	15
1.335	3.799	0.349	0.977	20
1.592	4.911	0.27	1.056	25
2.008	7.449	0.178	1.148	30
2.206	9.082	0.146	1.18	35
2.508	12.278	0.108	1.218	40

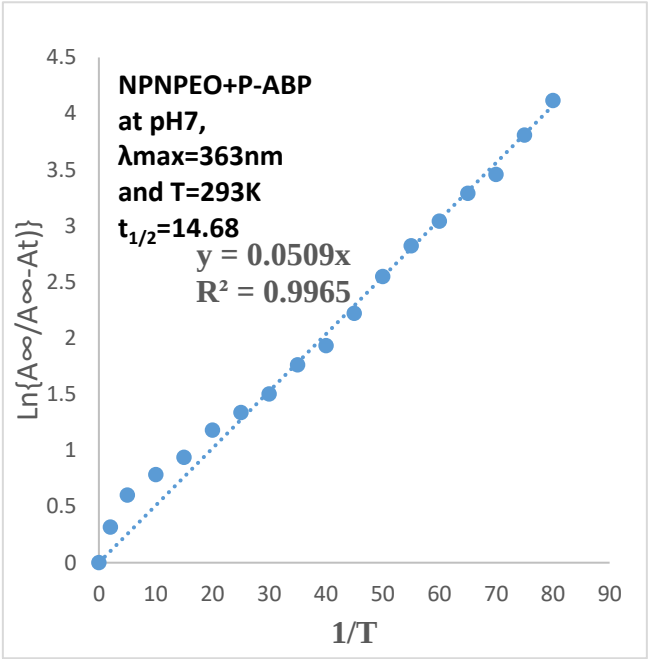
2.657	14.258	0.093	1.233	45
2.941	18.943	0.07	1.256	50
3.183	24.109	0.055	1.271	55
3.552	34.895	0.038	1.288	60
3.789	44.200	0.03	1.296	65
3.932	51.000	0.026	1.3	70
4.417	82.875	0.016	1.31	75
5.110	165.750	0.008	1.318	80
-	∞	0	1.326	85
			1.309	90
			1.293	95
			1.265	100
			1.240	105

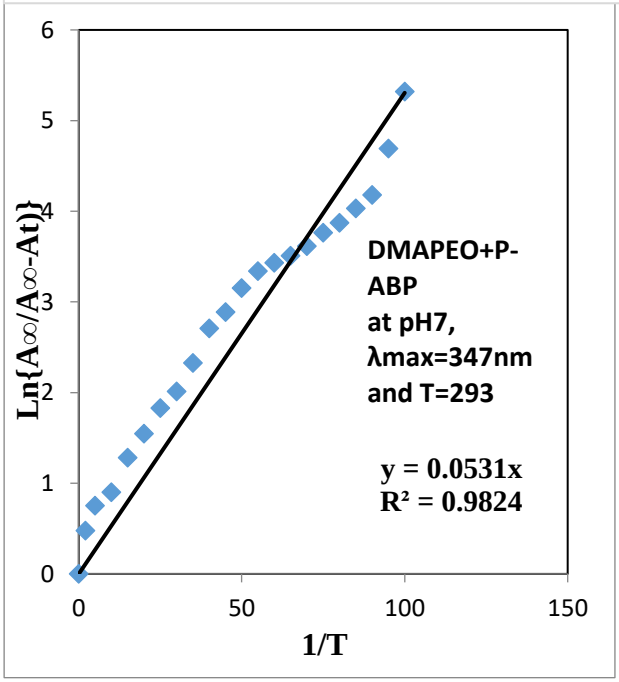
عندما نرسم (Ln{A∞/(A∞-At)}) مقابل الزمن بالدقائق، نحصل على خط مستقيم جيد بقيم معامل ارتباط (R^2) عالية لجميع الأصباغ المدروسة، الشكل (١) الموضح ادناه والذي يمثل حركية الامتصاص من أربعة أصباغ الآزو – جالكون . تحضير كل صبغة عند درجة حرارة (٢٩٨ كلفن)، و(pH7) والطول الموجي الأمثل (λ_{max}) مقابل الزمن (دقيقة).



NPNPEO+P-ABP
at pH7,
λmax=363nm
and T=293K
$t_{1/2}$=14.68







الشكل ١ : امتصاص صبغة الآزو - جالكون الأربعة المُحَضّرة مقابل الزمن لمُدّة(105min.) عند درجة حرارة(293K)، و(pH7)، وعند الطول الموجي الأمثل(λ_{max}) لكلّ صبغة.

ويتضح من الشكل (١) أن هنالك علاقة مباشرة بين الامتصاص صبغات الآزو- جالكون الأربعة كدالة للزمن. وكما لوحظ أن هناك زيادة مستمرة في الامتصاص بعد(85) دقيقة من تكوين الصبغة الأولى (NPNPEO+p-ABP)، وبعد (95) دقيقة من تكوين الصبغة الثانية (HMPNPEO+p-ABP)، وبعد (105) من تكوين الصبغة الثالثة (DMAPEO+p-ABP)، وبعد (85) دقيقة من تكوين الصبغة الرابعة (MAPPEO+p-ABP)، ثم بعد ذلك نزول مفاجئ للامتصاص بسبب اكتمال تكوين الصبغة الناتجة وانتهاء التفاعل. بما أن التفاعل انتهى فان الأخير لا يؤثر على قيمة (λ_{max}) للمركبات المتكونة بعد هذه الازمان (t_∞)، هذا ما تؤكده قيم عمر النصف ($t_{1/2}$)، والتي كانت بعد (١٣.٦) دقيقة من تكون الصبغة الأولى (NPNPEO+p-ABP)، و(14.68) دقيقة بعد تكوين الصبغة الثانية (HMPNPEO+p-ABP)، و(13.05) دقيقة بعد تكوين الصبغة الثالثة (DMAPEO+p-ABP)، و(11.53) دقيقة بعد تكون الصبغة الرابعة (MAPPEO+p-ABP)، كما هو موضح في الجدول (٧).

ومن الجداول الأربعة (3-6)، تم الحصول على أعلى قيمة امتصاص (λmax) لتكوين كل صبغة من الأصباغ كافة، وانتهاء ازمان تكوينها (t∞)، وثوابت سرعة تكوينها (k_1)، ونصف عمر كل منهما ($t_{1/2}$). كما يتبين من الشكل (١) أعلاه، أن الزيادة في ثابت معدل سرعة التفاعل للأصباغ، تؤدي حتماً الى انخفاض فترات عمر النصف، كما هو مبين في الجدول التالي (٧) الذي يمثل قيمة الامتصاص اللانهائي (A∞)، وزمن انتهاء التكوين (t∞)، وعمر النصف ($t_{1/2}$)، وثابت معدل سرعة التفاعل (k_1) لتكوين كل صبغة من صبغات الآزو -جالكون الأربعة المحضرة عند درجة حرارة (293K)، ودالة الحامضية (pH7)، وعند الطول الموجي الأمثل (λmax) لكل صبغة:

الجدول٧: قيم الإمتصاص اللانهائي(A_∞)، وزمن إنتهاء التكوين(t_∞)، وعمر النّصُف($t_{1/2}$)، وثابت سرعة التفاعل(k_1) لتكوين كلّ صبغة من صبغات الآزو - جالكون الأربعة المُحَضّرة عند درجة حرارة(293K)، و(pH7)، وعند الطول الموجي الأمثل(λ_{max}) لكلّ صبغة.

ت	رمز الصبغة الناتجة	λ_{max} (nm.)	A_∞	t_∞ (min.)	k_1 (min.$^{-1}$)	($t_{1/2}$) (min.)
1	NPNPEO + p-ABP	363	0.858	85	0.0509	13.61
2	HMPNPEO + p-ABP	353	0.949	95	0.0472	14.68
3	DMAPEO +p-ABP	347	1.637	105	0.0531	13.05
4	BPNPPEO +p-ABP	344	1.326	85	0.0601	11.53

ويتبين من الجدول (٧) ما يلي :

١- ثابت معدل سرعة التفاعل لتكوين الصبغة الناتجة قيد الدراسة عند درجة حرارة ثابتة ودالة حامضية ثابتة ايضاً هي من الدرجة الأولى الكاذبة نسبة الى جالكون المكونة للصبغة، وكانت أعلى قيمة للصبغة (BPNPPEO +p-ABP) مساوية الى ($0.0601min.^{-1}$) ، مما يعني انها أسرع تفاعل. وأقل قيمة للصبغة (HMPNPEO + p-ABP) تساوي ($0.0472min.^{-1}$) مما يعني أنها أبطأ تفاعل . وهذا يتفق مع الدراسات الحركية السابقة لتفاعلات مختلفة في الادبيات [23] ,[22] ,[20]

٢- تختلف ثوابت سرع تكوين الاصباغ (k_1) باختلاف بنية الجالكون أو باختلاف موقع المعوض فيها.

٣- أن قيمة ثابت معدل التفاعل (k_1) لتكوين الصبغة تتناسب عكسياً مع عمر النصف ($t_{1/2}$) الخاصة بكل صبغة .

٤- يتغير الطول الموجي (λmax) للأصباغ مع اختلاف بنية جالكون او تغير موقع المعوض فيها.

الاستنتاجات:

ومن هذه الدراسة يمكننا استخلاص الاستنتاجات التالية :

١- عند تحديد الظروف المثلى لتكوين كل صبغة آزوية وجد (جالكون : كاشف المؤزوت: ملح القاعدي) أن النسبة لمكوناتها هي (١:١٠:١٠) على التوالي. أي أن تركيز الكاشف هو ١٠ أضعاف تركيز الجالكون ، مما يشير الى ان زيادة تركيز الكاشف لا يؤثر على معدل سرعة تفاعل تكوين الصبغة. ولهذا سميت الرتبة الأولى الكاذبة .

٢- تعتمد قيمة ثابت معدل سرع (k) لتكوين الأصباغ الأربعة المدروسة على بنية جالكون المكونة لكل صبغة أو موقع المجموعة المعوضة فيها، عند درجة حرارة ودالة حامضية ثابتتين.

٣- يتغير الطول الموجي (λmax) للمركب مع اختلاف بنية جالكون، أو بتغيير موقع المعوض فيها.

References:

1. Ahmed, N. G., & Ridha, H. Y. (1970). Synthesis of Some New Chalcone Compounds Derived From (Phenyl Quinoxaline Methyl Benzotriazol) of an Expected Biological Activity. *Journal of Education and Science*, *28*(2), 1–22.
2. Al-Niemi, H., & Mahmoud, M. (2023). Kinetic Study For The Reactions Of Paracetamol With Diazotized (P-Nitroaniline \& Sulfanilic Acid Sodium Salt) Reagents. *Egyptian Journal of Chemistry*, *66*(2), 535–542.
3. .Al-niemi, M. M. H., & Al-windawi, A. Q. H. (2020). *Determination of stoichiometric ratios for the complexes derived some aromatic hydroxyl imines of para-amino benzaldehyde with diazotized para-nitro aniline reagent*. *9*(10), 36–53. https://doi.org/10.20959/wjpps202010-17255

4. Al-Niemi, M. M. H. Y., & Mohsin, A. H. A. (n.d.). *Samarra Journal of Pure and Applied Science*.
5. Al-Saffar, R. S., Zakaria, S. A., & Othman, N. S. (2021). Spectrophotometric Determination of p-aminobenzoic acid via Diazotization and Coupling reaction. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, *14*(10), 5313–5318.
6. Al-Sayadi, B. I. T. H., Al-Niemi, M. M. H. Y., & Al-Halim, E. Z. S. (2023). Spectrophotometric Determination of Stoichiometric-ratios and Kinetics study for the colored Azo-Drugs resulting from the interactions of three drugs: Tetracycline, Cefixime \& Paracetamol with Diazotized (4-AminoBenzophenone) reagent. *History of Medicine*, *9*(2), 387–404.
7. Ali Mohsin, A. H., Al-Niemi, H., & Mahmoud, M. (2022). Thermodynamic study for the stability of aromatic complexes formation derived from the reaction of 4-dimethyl amino benzaldehyde with diazotized dinitro aniline reagents. *Egyptian Journal of Chemistry*, *65*(2), 421–437.
8. Anderegg, G., Rao, L., & Puigdomènech, I. (2005). *Osamu Tochiyam Thermodynamic aspects of selective complexation of heavy metal ions of environmental interest: fundamentals and applications*. PP.
9. Azzouz, A. S. P., & Obed Agha, A. N. (2005). The influence of surfactants and solvents on the stability constant value of some azo dyes formation between oximes and the diazotized Sulphanilic acid salt. *Journal of Education and Science*, *17*(2), 10–16.
10. Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. (2012). *Organic chemistry*. Oxford University Press, USA.
11. Gaur, R. (2024). Unraveling non-covalent interactions in bis-chalcone: A crystallographic and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, *1297*, 136952.
12. Giunta, C. J. (2016). What’s in a name? Amount of substance, chemical amount, and stoichiometric amount. *Journal of Chemical Education*, *93*(4), 583–586.
13. Hussein, D. M. M., & Al-Niemi, Y. (2021). Study the effect of acidity function on the kinetic of the two complexes formation produced from the reaction of salicylic acid with two diazotized reagents. *NVEO-NATURAL VOLATILES \& ESSENTIAL OILS Journal| NVEO*, 8850–8860.
14. Hussein, M. S., & Khalaf, M. M. (2022). تحضير الجالكونات الثنائية وبعض حلقات البايرازولينات مع تقييم الفعالية الحيوية للبعض منها. *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, *4*(3), 46–60.
15. Jasim, H. A., Nahar, L., Jasim, M. A., Moore, S. A., Ritchie, K. J., & Sarker, S. D. (2021). Chalcones: synthetic chemistry follows where nature leads. *Biomolecules*, *11*(8), 1203.

16. KADHIM, A. J., RASOOL, D. R. S. R., & GHAFIL, R. A. (2020). Formation, Identification, Microbial Studying of Series Compounds from Chalcone. *International Journal of Pharmaceutical Research*, *12*(1).
17. Mabrouk, M., Hammad, S. F., Abdelaziz, M. A., & Mansour, F. R. (2018). Ligand exchange method for determination of mole ratios of relatively weak metal complexes: a comparative study. *Chemistry Central Journal*, *12*, 1–7.
18. Niaz, M., & Montes, L. A. (2012). Understanding stoichiometry: Towards a history and philosophy of chemistry. *Educación Qu{\'\i}mica*, *23*, 290–297.
19. Patai, S. (1978). The chemistry of diazonium and diazo groups. *(No Title)*.
20. Peralta Salvador, E. (2012). *Thermodynamic aspects of selective complexation of heavy metal ions of environmental interest: fundamentals and applications*.
21. Saeed, Z. F., Saleh, M. Y., & Sadeek, G. T. (2023). Synthesis and Biological Evolution of Novel Substituted 1, 2, 4-triazine from Sulfanilic Acid. *Egyptian Journal of Chemistry*, *66*(1), 555–561.
22. Singh, J., Srivastav, A. N., Singh, N., & Singh, A. (2019). Stability constants of metal complexes in solution. *Stability and Applications of Coordination Compounds*, *1*.
23. Wyasu, G., & Myek, B. (2020). Synthesis of an azo dye and its cobalt complex derived from 3-aminophenol. *Communication in Physical Sciences*, *6*(1).