IRAQI Academic Scientific Journals
Samarra Journal of Pure and Applied Science
SJPAS
مجلة سامراء للعلوم الصرفة والتطبيقية
www.sjpas.com
p ISSN: 2663-7405
e ISSN: 2789-6838

تـأثير النسب المئوية لكحول الايثانول على حامضية مركبات آزا مايكل دراسة عملية

مي غانم أمين*، زاهدة أحمد نجم، ناطق غانم أحمد
قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل
البحث مستل من رسالة ماجستير الباحث الاول

https://doi.org/10.54153/sjpas.2021.v3i4.271

معلومات البحث:

تأريخ الاستلام: 2021/08/02
تأريخ القبــول: 2021/09/13

الكلمات المفتاحية:

مركبات آزا مايكل, ثابت العزل الكهربائي, الحامضية، قيم pKa

معلومات المؤلف

الايميل: mayaldabbagh2000@uomosul.edu.iq
الموبايل: 07703026762

الخلاصة:

ركز البحث على تحضير عشرة مركبات كيميائية من مركبات ازا مايكل الجديدة باستخدام احدى طرق تحضير المركبات العضوية الهامة. تم تشخيص المركبات المحضرة والتأكد من هيئاتها التركيبية باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية ودرجات الإنصهار واللون. ان الغاية الرئيسة من هذا البحث هو دراسة تأثير خمس نسب من كحول الايثانول في المدى المحصور بين (60-100%) في الخليط الكحولي- المائي على حامضية مركبات ازا مايكل العشرة باستخدام طريقة التسحيح المجهادي البسيطة، السريعة والدقيقة. أكدت الدراسة، إن النسب الخمسة المذكورة لها تأثير واضح على قيم ثوابت التأين pKa المستحصلة للمركبات المحضرة. إن رسم علاقة بين pKa ضد ثابت العزل الكهربائي (D) للوسط الكحولي- المائي, أظهرت خمس حلات مختلفة والتي تم مناقشتها بطريقة مناسبة

المقدمة

أدرك الباحثون تأثير العديد من المذيبات المستقطبة أو غير المستقطبة على التفاعلات المتنوعة مثل تكسير المواد الدوائية [1]، السلفنة في البنزين [2]، تفاعل إضافة نوع 3,1 بين ستايرين ورباعي- سيانو اثيلين [3]، التحلل المائي لأثيل كلوروفورمات [4]، منع التكتل في الاحماض الكباروكسيلية عند استبدال المذيب من غير قطبي الى قطبي [5] وانخفاض الحامضية في مركب الفا- بنزايل احادي الاوكزيم [6] بزيادة النسبة المئوية للكحول في مزيج كحول ماء بنسب مختلفة. لاحظ الباحثون [6] ان قيم pKa للأحماض المختلفة تعتمد على الهيئة التركيبية للحامض، درجة الحرارة اثناء القياس والشدة الايونية للمحلول.

ان البحث الحالي هو استمرار لدراسات سابقة، اذ تبين [7] عند دراسة تأثير المذيب الحاوي على نسب مئوية مختلفة من الكحول والماء، ان زيادة النسبة المئوية للماء في المزيج يؤدي الى زيادة قيمة ثابت التأين لعدد من الاحماض الاوكزيمية والفينولية المشتقة من المركبات الكاربونيلية الاروماتية والاليفاتية.

ولوحظ [8] في دراسة أخرى ان قيم pKa لثلاثة عشر مركبا" ايمينيا" مشتقة من ن-فورمايل بايبريدين تعتمد عمليا على النسبة المئوية للايثانول في المدى المحصور بين (10-50%)والتي لها تأثير واضح على قيم ثوابت التأين المستحصلة للايمينات اذ اظهر رسم العلاقة بين pKa ضد ثابت العزل الكهربائي (D) للوسط ولكافة المركبات وجود علاقة خطية او عكسية والتي فسرت بدلالة التمذوب لمكونات تفاعل التأين للايمينات تحت الدراسة. ان مجمل هذه الدراسات المتنوعة والموضحة اعلاه شجعت على القيام بدارسة تأثير النسب المئوية لمزيج الكحول- الماء والمتنوعة النسب بين (60-100%) على قيم pKa لمركبات آزا مايكل

العشرة التي اشتملتها هذه الدراسة وعند ثبوت درجة الحرارة (25°م). تعد هذه الدراسة بداية الطريق لدراسات متنوعة على مركبات كيميائية اخرى جديدة تُحضر مستقبلاً.

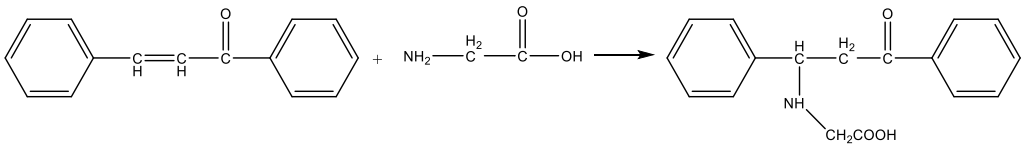
المواد وطرائق العمل

جُهزت جميع المواد الأولية المستخدمة في الدراسة من قبل شركتي (Fluka) و(BDH) وقد أُستخدمتْ بعد اجراء عملية تنقية السوائل منها.

الاجهزة المستخدمة

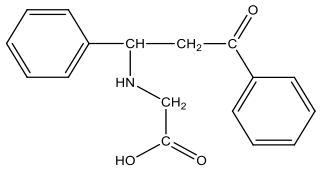
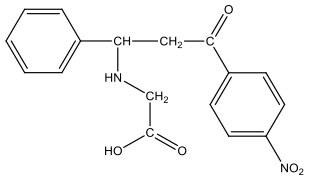
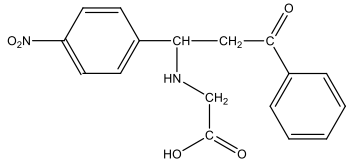
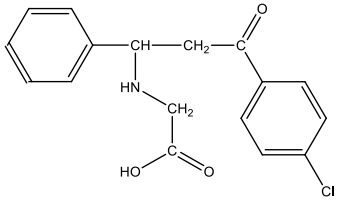
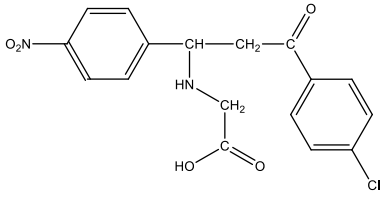
1- جهاز قياس درجة الانصهار من نوع (Stuart melting point/ smp 30) الماني المنشأ
2- جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectrophotometer Shimadzu- FTIR- 84005 المتواجدة في جامعة تكريت/ كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء.
3- جهاز المطياف الفوتومتري ثنائي المسار صنع شركة (Shimadzu) اليابانية موديل (UV-1800) قيست المحاليل بخلايا الكوارتز بأبعاد 1سم× 1سم× 3سم ضد المحلول الصوري.
4- جهاز قياس الدالة الحامضية من صنع شركة JENWAY، موديل 3510.

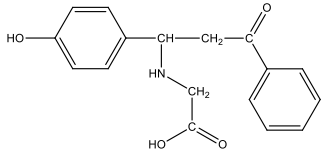
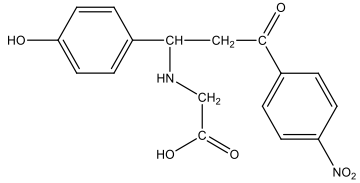
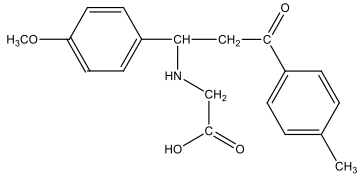
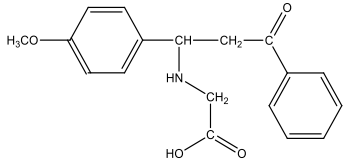
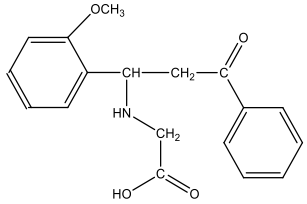
حضرت مركبات آزامايكل كافة [9] بطريقة قياسية. في دورق مخروطي مُجهز بمُحرك مغناطسي يُمزج (0.005mole) من الجالكونات المذاب في (5ml) من الإيثانول مع (0.005mole) من الحامض الأميني (الكلايسين) المُذاب في (2ml) من الماء المقطر بعد إضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي يستمر التحريك لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة المختبر، يُلاحظ ظهور الراسب وبعد اكتمال تَكَوُّن الراسب يُرشح ويُجفف عند درجة حرارة المختبر وكما هو موضح في المعادلة الآتية:



يوضح الجدول (1) التسمية الصيغ التركيبية ودرجات الانصهار. بينما يوضح الجدولان (2) و(3) اهم ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء بوحدة cm^{-1} في الحالة الصلبة واطياف الاشعة فوق البنفسجية في مذيب الايثانول للمركبات المحضرة على الترتيب.

الجدول (1) الخواص الفيزياوية لمركبات آزا مايكل المحضرة

No.	The compound name	Structure	Chemical formula	Molar Mass g/mole	Yield %	Melting point(c^o)	Colour
1.	2-((3-oxo-1,3-diphenylpropyl)amino) acetic acid		$C_{17}H_{17}NO_3$	283	80	50-52	Yellow
2.	2-((3-(4-nitrophenyl)-3-oxo-1-phenylpropyl)amino) acetic acid		$C_{17}H_{16}N_2O_5$	328	84.8	76-78	Pale brown
3.	2-((1-(4-nitrophenyl)-3-oxo-3-phenylpropyl)amino) acetic acid		$C_{17}H_{16}N_2O_5$	328	80	155-157	Pale yellow
4.	2-((3-(4-chlorophenyl)-3-oxo-1-phenylpropyl) amino) acetic acid		$C_{17}H_{16}NO_3Cl$	317.5	64.9	86-88	White
5.	2-((3-(4-chlorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)-3-oxopropyl)amino)acetic acid		$C_{17}H_{15}N_2O_5Cl$	362.5	69.4	157-159	golden

No.	The compound name	Structure	Chemical formula	Molar Mass g/mole	Yield %	Melting point(c^{o})	Colour
6.	2-((1-(4-hydroxyphenyl)-3-oxo-3-phenylpropyl) amino) acetic acid		$C_{17}H_{18}NO_4$	300	100	114.0-116.0	white
7.	2-((1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-3-oxopropyl)amino) acetic acid		$C_{17}H_{16}N_2O_6$	344	89	71.0-73.0	Pale orange
8.	2-((1-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-3-(p-tolyl) propyl)amino)acetic acid		$C_{19}H_{21}NO_4$	327	82.5	94.0-96.0	Pale yellow
9.	2-((1-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-3-phenylpropyl)amino) acetic acid		$C_{18}H_{19}NO_4$	313	78	68.0-70.0	yellow
10.	2-((1-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-3-phenylpropyl)amino) acetic acid		$C_{18}H_{19}NO_4$	313	81.6	56.0-58.0	Pale yellow

جدول (2) أهم ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء لمركبات آزا مايكل المحضرة بوحدة cm^{-1} في الحالة الصلبة

Comp NO.	OH	NH	C-H Ar	C-H Alph	C=O Carboxyl	C=O Ketone	C=C	C-N	NO_2	Cl	OH	CH_3	OCH_3
1.	3363.60	3215.43	3095.54	2969.25	1725.15	1656.74	1494.73	1603.74	-	-	-	-	-
2.	3359.77	3206.11	3008.75	2918.10	1713.64	1693.38	1431.08	1600.81	1523.66	-	-	-	-
3.	3439.12	3107.11	3072.39	2935.46	1720.33	1660.60	1446.51	1602.74	1515.94	-	-	-	-
4.	3305.18	3166.61	3087.82	2908.45	1715.80	1660.60	1485.09	1602.74	-	761.83	-	-	-
5.	3387.40	3232.55	3007.10	2916.12	1722.72	1660.60	1487.01	1600.81	1531.37	792.69	-	-	-
6.	3274.90	3197.76	3020.32	2929.57	1730.02	1670.24	1500.00	1600.81	-	-	3224.76	-	-
7.	3352.05	3209.33	3076.25	2966.31	1721.11	1691.46	1521.73	1604.66	1569.95	-	3209.33	-	-
8.	3407.78	3250.24	3066.61	2968.24	1709.30	1654.81	1566.09	1595.02	-	-	-	1340.43	1168.78
9.	3379.26	3109.04	3062.75	2900.74	1718.49	1660.60	1533.30	1600.71	-	-	-	-	1172.64
10.	3382.30	3176.56	3020.44	2999.10	1733.48	1658.60	1506.30	1600.81	-	-	-	-	1211.21

الجدول(3) أطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية(الانتقال$\pi^* \rightarrow \pi$) لمركبات آزا مايكل المحضرة في مذيب الإيثانول بتركيز (10^{-4}M)

Comp No.	A	$\lambda_{max\ (nm)}$	ε_{max} $dm^3.mol^{-1}.cm^{-1}$
1.	1.950	420.00	19500
2.	2.105	300.60	21050
3.	3.450	310.40	34500
4.	2.914	343.00	29.140
5.	2.120	365.20	21200
6.	1.986	400.60	19860
7.	2.166	320.00	21660
8.	1.455	371.20	14550
9.	1.309	486.40	13090
10.	1.815	382.80	18150

المحاليل المستخدمة

1- (0.1M) لكل من NaOH, HCl تستعمل في التسحيح المجهادي
2- (10^{-2} M) من محاليل مركبات ازامايكل

تعيين ثابت التأين pKa [8]

أُحتسبتْ كافة قيم ثابت التأين من قيم الدالة الحامضية pH بعد إجراء التسحيح المجهادي بثبوت درجة الحرارة وذلك من خلال معادلة (Hand- Hassellbach) والمدرجة ادناه:

1- المواد الحامضية المسححة ضد القواعد

$$pKa = pH + \log \frac{[HA]}{[A-]} \qquad (1)$$

إذ يمثل كل من [HA] و [A^-] تركيز الحامض المتعادل وتركيز القاعدة القرينة للحامض على التوالي.

2- القواعد المسححة ضد الحوامض

$$pKa = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \qquad (2)$$

إذ يمثل كل من [B] و [BH^+] تركيز القاعدة المتعادلة وتركيز الحامض القرين للقاعدة على التوالي، اعتماداً على معادلات التوازن البروتوني (PBE) والمعروفة في أحد الادبيات [10].

النتائج والمناقشة

أثبتت خلاصة الدراسات ان الماء أفضل المذيبات المستعملة في دراسة حامضية المركبات إذا كانت المركبات قابلة للذوبان في الماء، وذلك بسبب القيمة العالية لثابت العزل الكهربائي له والبالغة حوالي 80 وحدة ديباي.

درس عملياً تأثير المذيب على ثوابت تأين مركبات أزا مايكل pKa. ثبتت درجة الحرارة بما يعادل 25°م وغيرت نسب مكونات الخليط المائي الكحولي بمقدار يتراوح بين (60-100%) كحول. الحقيقة وكما هو مألوف في المراجع العلمية المختلفة ان تغير النسبة المئوية للمذيب يصاحبه تغير في قيمة ثابت العزل الكهربائي للوسط. الاخير تم استخراجهُ من أحد الادبيات المتخصصة بالموضوع [11].

ومن العلاقة

$$D= ae^{-bT} \qquad (3)$$

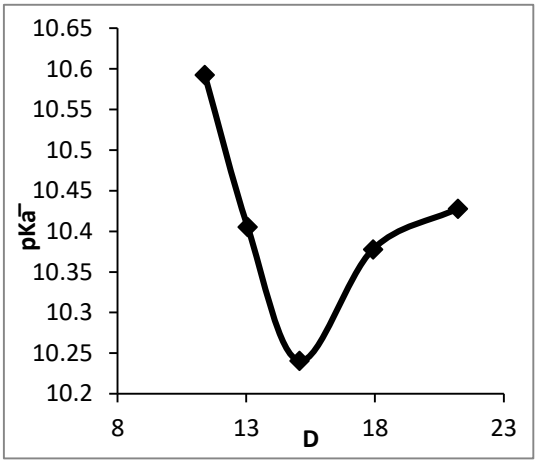
إذ أن D هي ثابت العزل الكهربائي للوسط, إذ ان a,b هما ثوابت، T هي درجة الحرارة المطلقة.

يبين الجدول (4) العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي للوسط الكحولي المائي ونسب مكونات الخليط عند (25°م).

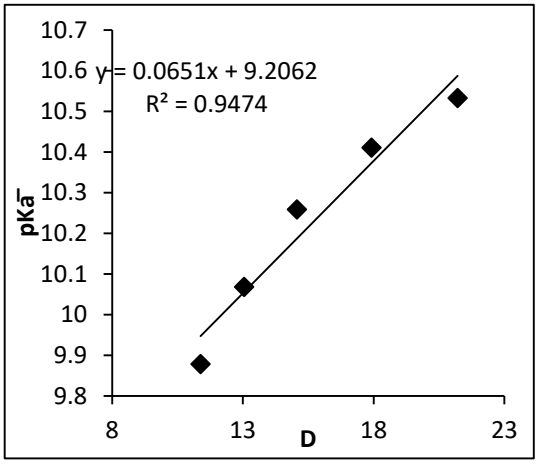
الجدول (4) العلاقة الرابطة بين ثابت العزل الكهربائي للوسط الكحولي – المائي ونسب مكونات الخليط عند (25°م)

ثابت العزل الكهربائي (ديباي)	النسبة المئوية للإيثانول في الخليط
21.21	60
17.92	70
15.06	80
13.05	90
11.38	100

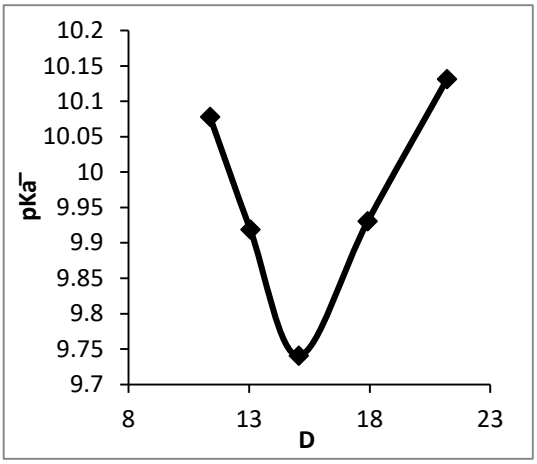
تم الحصول عند رسم علاقة pKa للمركبات قيد الدراسة مع قيم ثابت العزل الكهربائي الموضحة اعلاه ولمعظم المركبات على الاشكال الاتية:



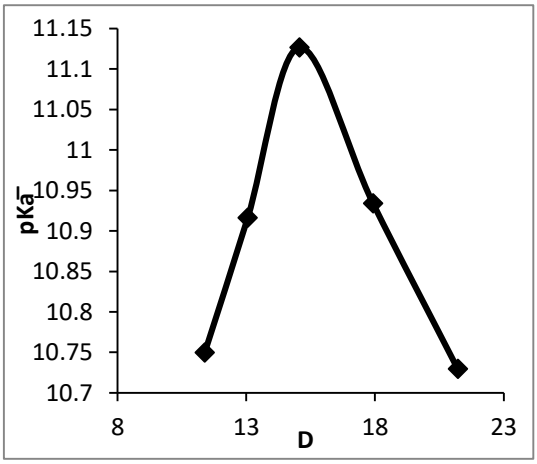
المركب (1)



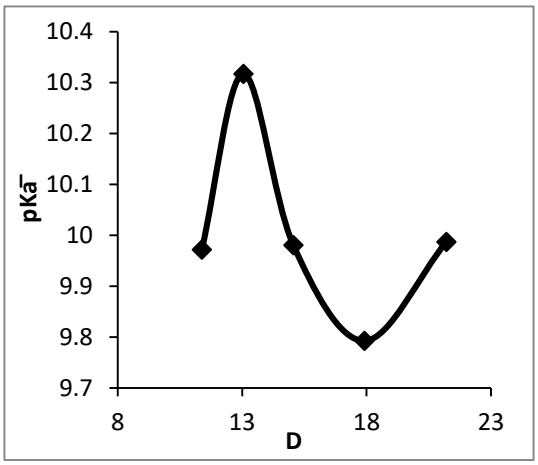
المركب (2)



المركب (4)

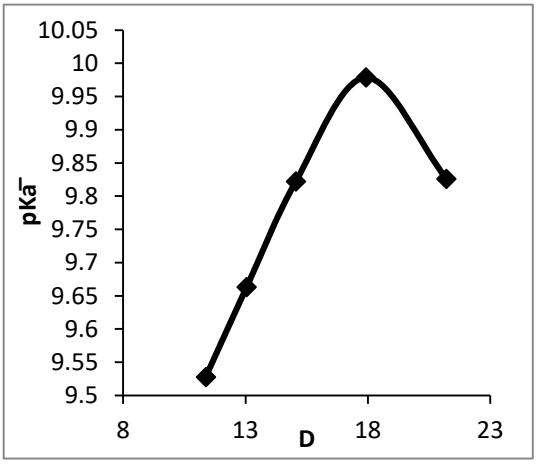


المركب (3)

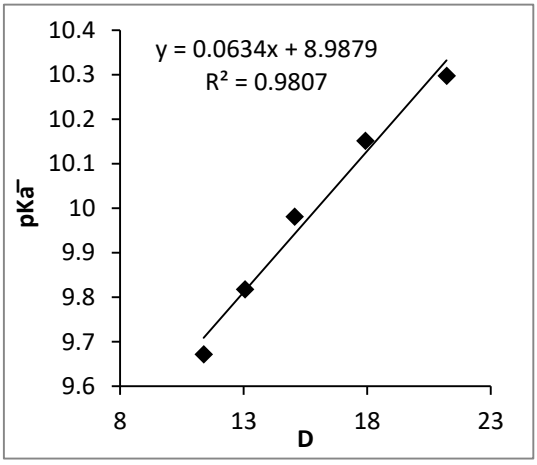


المركب (5)

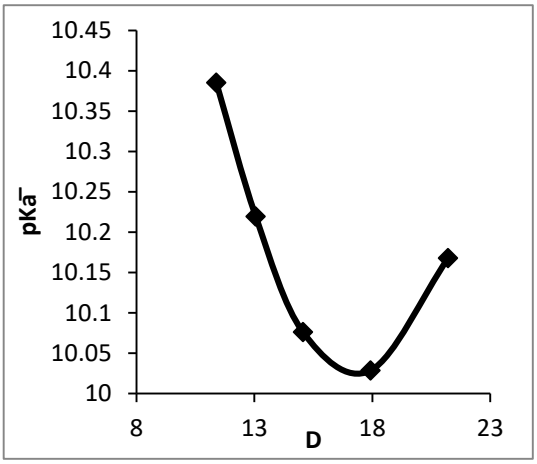
الشكل (1): علاقة $(\overline{pKa})$ ضد D للمركبات



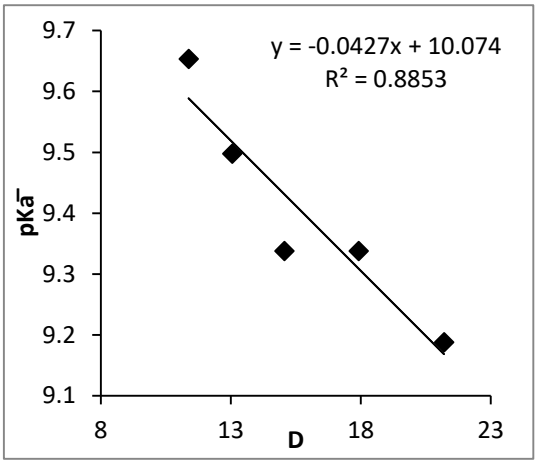
المركب (7)



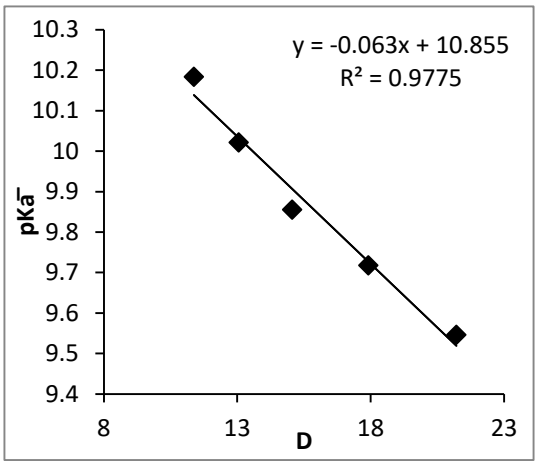
المركب (6)



المركب (9)



المركب (8)



المركب (10)

الشكل (2): علاقة (pKa) ضد D للمركبات

من الاشكال السابقة يتضح وجود خمس علاقات مختلفة بين ثابت العزل الكهربائي للوسط وقيم pKa ولغرض إيضاحها قُسِمت الى النقاط الاتية:

1- وجود علاقة طردية بين قيم pKa وثابت العزل الكهربائي للوسط وجاء هذا الكلام منسجماً مع المركبين (2) و(6) والذي يعني ان زيادة ثابت العزل يصاحبهُ زيادة pKa والمسبب لنقصان الحامضية

2- توجد علاقة عكسية بين قيم pKa وثابت العزل الكهربائي للوسط وقد انسجم هذا القول مع المركبين (8) و (10). ذلك يشير الى ان زيادة ثابت العزل يصاحبهُ انخفاض في قيم pKa اي زيادة الحامضية والمدعوم نظرياً من قبل العلاقة الاتية:

$$F = \frac{q_1 q_2}{Dr^2} \qquad (4)$$

إذ أن :

F: قوة ربط الايون الموجب والسالب في الحامض أو القاعدة

q_1: شحنة الايون الموجب.

q_2: شحنة الايون السالب.

D: ثابت العزل الكهربائي.

r^2: المسافة بين الايون الموجب والسالب

3- ظهور علاقتين بين قيم pKa وثابت العزل الكهربائي للوسط، الاولى طردية والثانية عكسية وتُعطي شكل منحني شبيه بالجرس (Bell shape) والمتلائمة مع الموكبين (3) و (7).

4- توفر علاقتين بين قيم pKa وثابت العزل الكهربائي للوسط، الأولى عكسية والثانية طردية وتكون شكل منحني يدعى بالجرس المعكوس (inverted bell shape) ان هذه الحالة تكون معاكسة للحالة رقم (3) تماماً وقد أتت متفقة مع المركبات (1) و(4) و(9).

5- نشوء حالة مشابهة تقريباً للحالة رقم (3) اي الجرس مع بعض الإضافات والمتضمنة وجود ثلاث حالات معاكسة ومتعاقبة للعلاقة بين قيم pKa ضد ثابت العزل الكهربائي للوسط. الأولى طردية ثم تنقلب الى عكسية في الثانية وتتحول الى طردية في الثالثة للمركب (5). اي ان هذه الحالة تتميز بالحصول على ثلاثة توازنات متعاقبة مختلفة تتأرجح بين الطردية والعكسية والتي تُعد أكثر تعقيداً من الحالات الاربع الأولى ولغرض تفسير هذه الحالة المتميزة نقول الآتي:

المركبات العضوية الحامضية عند إذابتها في الماء تتأين جزئياً وتولد الايونين الموجب (H^+) والسالب (A^-) والجزيئة المتعادلة تبقى أيضاً. يكون تأثير المذيب على الاخيرة من خلال ما يسمى التأثير القفصي (Cage Effect), وهذا يعني إحاطة الجزيئات الناتجة بعدد من جزئيات المذيب الذي يعيق حركتها ويحول دون تأينها فتزداد بذلك قيمة pKa أو تقل قيمة ثابت التأين . pKa أما الايونين (H^+) و (A^-) فيحصل لها عملية تمذوب (Soluation). التمذوب يعني إحاطة نواتج تفاعل التأين للحامض مثلاً بعدد اكبر من جزيئات المذيب بالمقارنة مع جزيئات المواد المتفاعلة وذلك بسبب زيادة في استقراريه النواتج بدرجة أكبر من استقراريه المواد المتفاعلة والمسبب بنقصان قيم pKa وزيادة الحامضية. بعبارة أخرى إزاحة تفاعل التأين المتوازن نحو اليمين بالاتجاه الطردي.

أما إذا حصل العكس فيحصل نقصان في الحامضية أو زيادة قيم pKa أخيراً نقول ان الحالة رقم (5) يمكن تفسيرها بحصول توازنات مختلفة عدة لتفاعل التأين وعند نسب كحولية مختلفة.

ان النتائج المختلفة (1-5) مطابقة تماماً لما هو مثبت في الادبيات [8، 12-14] المختلفة والجداول (5)-(14) توضح النتائج المستحصلة.

الجدول (5) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((3-اوكسو-1،3-ثنائي فنيل بروبيل) امينو) حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	8.67	10.5928
	0.4	9.10	
	0.6	9.18	
	0.8	9.26	
	1.0	9.43	
	1.2	9.59	
	1.4	9.80	
	1.6	9.96	
	1.8	10.07	
	2.0	10.15	
	2.2	10.30	
90	0.2	8.01	10.4051
	0.4	8.97	
	0.6	9.11	
	0.8	9.01	
	1.0	9.38	
	1.2	9.60	
	1.4	9.78	
	1.6	9.91	
	1.8	9.97	
	2.0	10.00	
	2.2	10.22	
80	0.2	7.21	10.2406
	0.4	9.04	
	0.6	9.31	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	0.8	8.79	
	1.0	9.19	
	1.2	9.49	
	1.4	9.53	
	1.6	9.82	
	1.8	9.76	
	2.0	9.93	
	2.2	10.08	
70	0.2	7.70	10.3778
	0.4	8.85	
	0.6	9.39	
	0.8	8.96	
	1.0	9.33	
	1.2	9.67	
	1.4	9.73	
	1.6	9.89	
	1.8	9.92	
	2.0	10.04	
	2.2	10.18	
60	0.2	7.20	10.4278
	0.4	8.46	
	0.6	9.53	
	0.8	9.09	
	1.0	9.60	
	1.2	9.84	
	1.4	9.91	
	1.6	10.01	
	1.8	10.11	
	2.0	10.19	
	2.2	10.27	

الجدول (6) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((3-(4- نيتروفنيل)-3-اوكسو-1-فنيل بروبيل) امينو) حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	7.56	9.8787
	0.4	8.11	
	0.6	8.39	
	0.8	8.55	
	1.0	8.69	
	1.2	8.94	
	1.4	9.22	
	1.6	9.51	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	1.8	9.62	
	2.0	9.68	
	2.2	9.90	
90	0.2	8.06	10.0678
	0.4	8.30	
	0.6	8.56	
	0.8	8.67	
	1.0	8.75	
	1.2	9.08	
	1.4	9.43	
	1.6	9.81	
	1.8	9.71	
	2.0	9.84	
	2.2	10.04	
80	0.2	8.36	10.2587
	0.4	8.49	
	0.6	8.72	
	0.8	8.89	
	1.0	8.99	
	1.2	9.17	
	1.4	9.57	
	1.6	9.94	
	1.8	10.00	
	2.0	10.05	
	2.2	10.17	
70	0.2	8.58	10.4106
	0.4	8.64	
	0.6	8.77	
	0.8	9.05	
	1.0	9.19	
	1.2	9.31	
	1.4	9.77	
	1.6	10.08	
	1.8	10.16	
	2.0	10.21	
	2.2	10.26	
60	0.2	8.61	10.5324
	0.4	8.82	
	0.6	8.93	
	0.8	9.14	
	1.0	9.29	
	1.2	9.54	
	1.4	9.84	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	1.6	10.19	
	1.8	10.24	
	2.0	10.35	
	2.2	10.41	

الجدول (7) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((1-(4- نيتروفنيل)-3-اوكسو-3-فنيل بروبيل) امينو) حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	8.48	10.7497
	0.4	8.88	
	0.6	9.26	
	0.8	9.45	
	1.0	9.73	
	1.2	9.93	
	1.4	10.09	
	1.6	10.32	
	1.8	10.46	
	2.0	10.53	
	2.2	10.62	
90	0.2	8.83	10.9160
	0.4	9.00	
	0.6	9.40	
	0.8	9.54	
	1.0	9.92	
	1.2	10.03	
	1.4	10.32	
	1.6	10.49	
	1.8	10.57	
	2.0	10.68	
	2.2	10.80	
80	0.2	9.10	11.1269
	0.4	9.32	
	0.6	9.59	
	0.8	9.66	
	1.0	10.02	
	1.2	10.23	
	1.4	10.48	
	1.6	10.67	
	1.8	10.80	
	2.0	10.97	
	2.2	11.06	
70	0.2	8.78	10.9342
	0.4	9.09	
	0.6	9.47	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	0.8	9.56	
	1.0	9.81	
	1.2	9.99	
	1.4	10.20	
	1.6	10.51	
	1.8	10.75	
	2.0	10.90	
	2.2	10.72	
60	0.2	8.60	10.7297
	0.4	8.97	
	0.6	9.25	
	0.8	9.39	
	1.0	9.54	
	1.2	9.80	
	1.4	10.11	
	1.6	10.38	
	1.8	10.49	
	2.0	10.56	
	2.2	10.44	

الجدول (8) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((3-(4- كلوروفنيل)-3-اوكسو-1-فنيل بروبيل) امينو) حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	7.98	10.0778
	0.4	8.34	
	0.6	8.72	
	0.8	9.01	
	1.0	8.96	
	1.2	9.23	
	1.4	9.37	
	1.6	9.42	
	1.8	9.54	
	2.0	9.88	
	2.2	9.91	
90	0.2	7.73	9.9187
	0.4	8.24	
	0.6	8.55	
	0.8	8.79	
	1.0	8.91	
	1.2	9.09	
	1.4	9.14	
	1.6	9.31	
	1.8	9.41	
	2.0	9.62	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	2.2	9.82	
80	0.2	7.56	9.7406
	0.4	8.00	
	0.6	8.38	
	0.8	8.50	
	1.0	8.76	
	1.2	8.86	
	1.4	9.02	
	1.6	9.25	
	1.8	9.31	
	2.0	9.44	
	2.2	9.57	
70	0.2	7.81	9.9306
	0.4	8.15	
	0.6	8.49	
	0.8	8.75	
	1.0	8.94	
	1.2	9.05	
	1.4	9.19	
	1.6	9.47	
	1.8	9.59	
	2.0	9.60	
	2.2	9.70	
60	0.2	8.07	10.1315
	0.4	8.29	
	0.6	8.68	
	0.8	8.80	
	1.0	9.07	
	1.2	9.22	
	1.4	9.39	
	1.6	9.69	
	1.8	9.82	
	2.0	9.87	
	2.2	10.05	

الجدول (9) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((3-(4-كلورو فنيل)-1-(4-نيترو فنيل)-3- اوكسو بروبيل) امينو) حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	7.56	9.9715
	0.4	8.12	
	0.6	8.47	
	0.8	8.68	
	1.0	8.92	
	1.2	9.09	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	1.4	9.21	
	1.6	9.62	
	1.8	9.71	
	2.0	9.82	
	2.2	9.99	
90	0.2	7.76	10.1351
	0.4	8.31	
	0.6	8.56	
	0.8	8.86	
	1.0	9.14	
	1.2	9.26	
	1.4	9.31	
	1.6	9.85	
	1.8	9.87	
	2.0	9.94	
	2.2	10.13	
80	0.2	7.62	9.9806
	0.4	8.18	
	0.6	8.35	
	0.8	8.73	
	1.0	9.10	
	1.2	9.11	
	1.4	9.21	
	1.6	9.66	
	1.8	9.59	
	2.0	9.66	
	2.2	10.08	
70	0.2	7.32	9.7924
	0.4	7.95	
	0.6	8.16	
	0.8	8.61	
	1.0	8.81	
	1.2	8.91	
	1.4	9.09	
	1.6	9.40	
	1.8	9.47	
	2.0	9.52	
	2.2	9.98	
60	0.2	7.72	9.9869
	0.4	8.22	
	0.6	8.39	
	0.8	8.89	
	1.0	9.13	
	1.2	9.07	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	1.4	9.24	
	1.6	9.71	
	1.8	9.65	
	2.0	9.24	
	2.2	10.10	

الجدول (10)قيم (pKa) العملية لمركب 2-((1-(4-هيدروكسي فنيل)-3-اوكسو-3-فنيل بروبيل)امينو)حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	7.59	9.6724
	0.4	8.04	
	0.6	8.26	
	0.8	8.39	
	1.0	8.58	
	1.2	8.79	
	1.4	8.88	
	1.6	9.17	
	1.8	9.31	
	2.0	9.42	
	2.2	9.47	
90	0.2	7.71	9.8178
	0.4	8.18	
	0.6	8.35	
	0.8	8.57	
	1.0	8.69	
	1.2	8.96	
	1.4	9.03	
	1.6	9.37	
	1.8	9.44	
	2.0	9.50	
	2.2	9.70	
80	0.2	8.13	9.9815
	0.4	8.29	
	0.6	8.48	
	0.8	8.73	
	1.0	8.84	
	1.2	9.10	
	1.4	9.15	
	1.6	9.41	
	1.8	9.63	
	2.0	9.71	
	2.2	9.83	
70	0.2	8.38	10.1515
	0.4	8.45	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	0.6	8.60	
	0.8	8.92	
	1.0	8.99	
	1.2	9.24	
	1.4	9.33	
	1.6	9.54	
	1.8	9.74	
	2.0	9.91	
	2.2	10.07	
60	0.2	8.46	10.2978
	0.4	8.75	
	0.6	8.81	
	0.8	9.07	
	1.0	9.17	
	1.2	9.36	
	1.4	9.40	
	1.6	9.66	
	1.8	9.87	
	2.0	10.00	
	2.2	10.23	

الجدول (11) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((1-(4-هيدروكسي فنيل)-3-(4-نيترو فنيل)-3-اوكس بروبيل)امينو)حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	7.54	9.5278
	0.4	7.66	
	0.6	7.86	
	0.8	8.37	
	1.0	8.57	
	1.2	8.63	
	1.4	8.80	
	1.6	8.95	
	1.8	9.16	
	2.0	9.32	
	2.2	9.45	
90	0.2	7.81	9.6633
	0.4	7.78	
	0.6	8.03	
	0.8	8.47	
	1.0	8.66	
	1.2	8.78	
	1.4	8.93	
	1.6	9.11	
	1.8	9.28	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	2.0	9.43	
	2.2	9.52	
80	0.2	8.16	9.8224
	0.4	8.00	
	0.6	8.22	
	0.8	8.60	
	1.0	8.76	
	1.2	8.89	
	1.4	9.08	
	1.6	9.19	
	1.8	9.44	
	2.0	9.49	
	2.2	9.72	
70	0.2	8.37	9.9787
	0.4	8.19	
	0.6	8.35	
	0.8	8.79	
	1.0	8.84	
	1.2	9.01	
	1.4	9.25	
	1.6	9.33	
	1.8	9.59	
	2.0	9.65	
	2.2	9.90	
60	0.2	8.20	9.8260
	0.4	8.11	
	0.6	8.22	
	0.8	8.67	
	1.0	8.58	
	1.2	8.85	
	1.4	9.14	
	1.6	9.24	
	1.8	9.36	
	2.0	9.45	
	2.2	9.77	

الجدول (12) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((1-(4- ميثوكسي فنيل)-3- اوكسو -3-(بارا –توليل)بروبيل)امينو)حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	7.67	9.6533
	0.4	7.84	
	0.6	8.05	
	0.8	8.36	
	1.0	8.45	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	1.2	8.61	
	1.4	8.85	
	1.6	9.34	
	1.8	9.27	
	2.0	9.49	
	2.2	9.76	
90	0.2	7.35	9.4978
	0.4	7.65	
	0.6	7.94	
	0.8	8.21	
	1.0	8.39	
	1.2	8.43	
	1.4	8.73	
	1.6	9.18	
	1.8	9.08	
	2.0	9.36	
	2.2	9.66	
80	0.2	7.22	9.3378
	0.4	7.47	
	0.6	7.82	
	0.8	8.06	
	1.0	8.17	
	1.2	8.33	
	1.4	8.64	
	1.6	9.04	
	1.8	8.92	
	2.0	9.17	
	2.2	9.38	
70	0.2	7.02	9.1878
	0.4	7.31	
	0.6	7.70	
	0.8	7.92	
	1.0	8.06	
	1.2	8.25	
	1.4	8.41	
	1.6	8.89	
	1.8	8.73	
	2.0	9.07	
	2.2	9.21	
60	0.2	6.87	9.0369
	0.4	7.10	
	0.6	7.56	
	0.8	7.86	
	1.0	7.96	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	1.2	8.12	
	1.4	8.23	
	1.6	8.55	
	1.8	8.62	
	2.0	8.90	
	2.2	9.14	

الجدول (13) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((1-(4- ميثوكسي فنيل)-3- اوكسو -3- فنيل بروبيل) امينو) حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	8.48	10.3851
	0.4	8.73	
	0.6	8.89	
	0.8	9.16	
	1.0	9.23	
	1.2	9.44	
	1.4	9.73	
	1.6	9.81	
	1.8	9.98	
	2.0	10.11	
	2.2	10.18	
90	0.2	8.26	10.2197
	0.4	8.55	
	0.6	8.77	
	0.8	8.97	
	1.0	9.06	
	1.2	9.28	
	1.4	9.49	
	1.6	9.68	
	1.8	9.84	
	2.0	9.96	
	2.2	10.06	
80	0.2	8.13	10.0760
	0.4	8.33	
	0.6	8.60	
	0.8	8.83	
	1.0	8.96	
	1.2	9.17	
	1.4	9.34	
	1.6	9.56	
	1.8	9.65	
	2.0	9.78	
	2.2	9.99	
70	0.2	8.30	10.0287
	0.4	8.46	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	0.6	8.69	
	0.8	8.88	
	1.0	8.78	
	1.2	9.07	
	1.4	9.22	
	1.6	9.35	
	1.8	9.50	
	2.0	9.67	
	2.2	9.90	
60	0.2	8.41	10.1678
	0.4	8.61	
	0.6	8.75	
	0.8	9.00	
	1.0	9.04	
	1.2	9.24	
	1.4	9.38	
	1.6	9.48	
	1.8	9.59	
	2.0	9.81	
	2.2	10.04	

الجدول (14) قيم (pKa) العملية لمركب 2-((1-(2- ميثوكسي فنيل)-3- اوكسو -3- فنيل بروبيل)امينو)حامض الخليك

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
100	0.2	8.23	10.1833
	0.4	8.51	
	0.6	8.76	
	0.8	8.81	
	1.0	9.00	
	1.2	9.24	
	1.4	9.32	
	1.6	9.64	
	1.8	9.89	
	2.0	10.00	
	2.2	10.12	
90	0.2	8.09	10.0215
	0.4	8.34	
	0.6	8.57	
	0.8	8.65	
	1.0	8.80	
	1.2	9.07	
	1.4	9.15	
	1.6	9.39	
	1.8	9.74	

Ethanol%	ml of (0.1M)NaOH	pH	pKa
	2.0	9.88	
	2.2	10.06	
80	0.2	7.82	9.8551
	0.4	8.15	
	0.6	8.31	
	0.8	8.48	
	1.0	8.62	
	1.2	8.95	
	1.4	9.04	
	1.6	9.25	
	1.8	9.54	
	2.0	9.78	
	2.2	9.97	
70	0.2	7.70	9.7178
	0.4	7.98	
	0.6	8.22	
	0.8	8.35	
	1.0	8.48	
	1.2	8.75	
	1.4	8.94	
	1.6	9.06	
	1.8	9.36	
	2.0	9.67	
	2.2	9.89	
60	0.2	7.47	9.5460
	0.4	7.79	
	0.6	8.01	
	0.8	8.21	
	1.0	8.33	
	1.2	8.59	
	1.4	8.83	
	1.6	8.93	
	1.8	9.19	
	2.0	9.45	
	2.2	9.71	

الاستنتاجات

درس تـأثير النسـب المئويـة للمذيب المحصـورة (60-100%) كحول علـى قيم pKa لمركبـات آزامايكل. أُستبدلتْ النسـب المئوية المختلفة للكحول الى ثابت العزل الكهربائي (D) للخليط الاخير والذي تم استخراجهُ من أحد الادبيات.

رسمت علاقة بين pKa ضد (D) ومنها تم الحصول على العلاقات الاتية

أ- خط مستقيم لعلاقة طردية.

ب- خط مستقيم لعلاقة عكسية.

ت- منحني شبيه بالجرس.

ث- منحني معاكس للجرس.

ج- ثلاثة توازنات مختلفة متعاقبة طردية ثم عكسية ثم طردية. كانت هذه النتائج في اتفاق تام مع الادبيات.

المصادر

1- Martin, Alfred. "Physical pharmacyphysical chemical principles in the pharmaceutical siences." (1993).

2- Melander, Lars. "Mechanism of Nitration of the Aromatic Nucleus." *Nature* 163.4146 (1949): 599-599.

3- Bayne, William F., and Eugene I. Snyder. "Secondary deuterium isotope effects in the 1, 3-dipolar cycloaddition of tetracyanoethylene oxide to styrene." *Tetrahedron Letters* 11.26 (1970): 2263-2266

4- Queen, A. "Kinetics of the hydrolysis of acyl chlorides in pure water." *Canadian Journal of Chemistry* 45.14 (1967): 1619-1629.

5- Azzouz, A. S. P., and M. MH Al-Niemi. "The Factors Affecting on Association of Some Carboxylic Acids Effect of Solvent, Isomerism, Conjugation Process and Steric Effect." *JOURNAL OF EDUCATION AND SCIENCE* 21.1 (2008): 1-7.

6- Azzouz, A.S.P., M.S. Saead and Kh.I Al-Niemi."Factors affecting the acidity of oximes and Schiff bases derived from benzyl compound and some other vehicles" National Journal of Chemistry 25. 38(2007).

7- Azzouz, Adel Said, and Heba Gamal El Mawla. "Influence of percentages of ethanol alcohol on the acidity and basal of various imines derived from N-formylpipridine." *JOURNAL OF EDUCATION AND SCIENCE* 25.4 (2012): 30-42.

8- Azzouz, A.S.P. and Hassan, M.A." Effect of different temperatures and solvents on the ionization constants of oxamic and phenolic acids derived from aromatic and aliphatic carbonyl compounds". J.Edu.sci.,24. 4 (2012).

9- Xavier, A., et al. "Synthesis and Characterization of Schiff base from 3, 5-Di chloro Salicylaldehyde with 4-Bromoaniline and 4-Aminobenzoic acid and its 1st Row Transition Metal complexes." *International Journal of Innovative Research and Development* 4.8 (2015)..

10- Albert, Adrien, and E. P. Serjeant.." *The Determination of Ionization Constants*. Springer, Dordrecht, 1984. 128-207.

11- Akerlof, Gosta. "Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures." *Journal of the American Chemical Society* 54.11 (1932): 4125-4139.

12- Azzouz, A.S.P. and Muree, F.H. " Relative effect of structural forms on the ionization constants of acids derived from benzoyl acetone and dimedone at different temperatures" J. Edu. Sci.,23 3, (2010).

13- Azzouz, Adel Saead Peter, and Rowa Daoud Sulaiman. "Influence of different of ethanol percentages on pKa values for some imines derived from 3-acetyl and 4-acetyl pyridines." *Iraqi National Journal Of Chemistry* 47 (2012).

14-Cookson, R.F. and G.W.H. Cheese-man, "The basicity's of some pyridoxine derivative", J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, P. 392. (1972).

IRAQI Academic Scientific Journals

Samarra Journal of Pure and Applied Science

SJPAS

www.sjpas.com

p ISSN: 2663-7405
e ISSN: 2789-6838

Influence of different of ethanol percentages on the acidity of Aza Michael compounds experimental study

May Ghanim Ameen *, Zaheda Ahmed Najim and Natiq Ghanim Ahmed

Chemistry Department, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Iraq

https://doi.org/10.54153/sjpas.2021.v3i4.271

Article Information

Received: 02/08/2021
Accepted: 13/09/2021

Keywords:

Aza Michael compounds, Dielectric constant, Acidity. pKa values

Corresponding Author

E-mail: mayaldabbagh2000@uomosul.edu.iq
Mobile: 07703026762

Abstract

The research focused on the preparation of ten chemical compounds of the new Aza Michael compounds using one of the methods of preparing important organic compounds. The prepared compounds were diagnosed and their structural bodies were confirmed using infrared spectrum, ultraviolet visible spectrum, melting points and color. The main objective of this research is to study the effect of five percentages of ethanol alcohol in the confined range (60-100%)in the alcohol-water mixture on the acidity of the ten Aza Michael compounds by using the simple, fast and accurate potentiometric titration method. The study confirmed that the five mentioned ratios have a clear effect on the values of pKa ionization constants obtained for the prepared compounds. Drawing a relationship between pKa against the dielectric constant (D) of an alcohol-aqueous medium, showed five different solutions, which are discussed appropriately.