CC BY

College of Basic Education Research Journal

www.berj.mosuljournals.com

Studying Effect of temperature on stability constants of some azo dyes resulting from reaction of reagent (o-phenylenediamine) is ozonized with a number of chalcones

Hiba Salah Ahmeed [(1)], Ebtahag Z. Sulyman[(2)], Mohammad Mahmoud Hussein Al-Niemi[(3)]

Article Information

Article history:

Received:

Reviewer:

Accepted:

Key words :

Correspondence:

Abstract

Our research initially includes preparing five aromatic chalcones, diagnosing them physically using melting points and color changes, diagnosing them using an infrared (IR) device, as well as diagnosing them chemically using appropriate chemical tests. In addition to preparing reagent (ortho-phenylene diamine). Then study their interaction with each other and formation of azo dyes and follow them spectroscopically using an electronic spectrophotometer (UV+visible) at natural (PH) for each dye. And at six temperatures (273, 283, 293, 303, 313, 323k). Then the optimal conditions for formation of each azo dye were determined at each temperature along with molar ratios of its components, so they were all (reagent 1: 2 chalcone) using mole ratio method. Then degree of agglomeration was calculated with values of stability constants of resulting dye at each temperature, and it was within (negative) range. In addition, it was inversely proportional to increase in temperature because reaction of its formation exothermic. From studying absorption spectrophotometrically at six temperatures, we were able to calculate enthalpy of reaction (ΔH). Its negative value indicates that reaction is exothermic, and this is confirmed by decrease in stability constants of prepared dyes when reaction is heated. The Gibbs free energy was also calculated at all temperatures, and it was negative, indicating spontaneity of reaction. While entropy values (Δ S) were negative, indicating regularity of product compared to reactants, with presence of some anomalies.

ISSN: 1992 – 7452

دراسة تأثير درجة الحرارة على ثوابت استقرار بعض أصباغ الآزو الناتجة من تفاعل الكاشف (اورثو فنلين ثنائي الامين المؤزوت) مع عدد من الجالكونات

هبه صلاح احميد [1], ابتهاج زكي سليمان ال حليم [2], محمد محمود حسين يونس النعيمي [3]

[1][2] قسم الكيمياء، كلية التربية للبنات، جامعة الموصل، الموصل، العراق

[3] قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

الخلاصة:

يتضمن بحثنا في البداية تحضير خمسه جالكونات اروماتية مع تشخيصها فيزيائيا باستخدام درجات الانصهار وتغير الالوان وتشخيصها باستخدام جهاز الاشعة تحت الحمراء (IR) فضلاً عن تشخيصها كيميائياً باستخدام الكشوفات الكيميائية المناسبة لها. فضلاً عن تحضير الكاشف (آرثو–فنلين ثنائي الأمين المؤزوت). ثم دراسة تفاعلها مع بعضها وتكوين صبغات الآزو ومتابعتها طيفياً باستخدام جهاز الاطياف الالكترونية (uv+visible) عند الدالة الحامضية الطبيعية (PH) لكل صبغة. وعند ست درجات حرارية (273, 283, 293, 303, 313, 323). ثم تعين الظروف المثلى لتكوين كل صبغة آزو عند كل درجة حرارية مع النسب المولية لمكوناتها، فكانت جميعها (كاشف 1:جالكون2) باستخدام طريقة النسبة المولية. ثم حسبت درجة التكتل مع قيم ثوابت استقرار الصبغة الناتجة عند كل درجه حرارة وكانت ضمن المدى(السالب) فضلاً على أنها كانت تتناسب عكسيا مع ازدياد درجات الحرارة لأن تفاعل تكوينها باعث للحرارة. من دراسة الامتصاص طيفيا عند ستة درجات حرارية تمكنا من حساب انثالبي التفاعل (ΔH)، فكانت قيمته سالبة دلالة على ان التفاعل باعث للحرارة، ومما يؤكد ذلك انخفاض ثوابت استقرار الصبغات المحضرة عند تسخين التفاعل. كما تم حساب طاقة گبس الحرة Gibbs عند الدرجات الحرارية كافة فكانت سالبة دلالة على تلقائية التفاعل. في حين كانت قيم الأنتروبي (ΔS) سالبة دلالة على انتظام الناتج بالمقارنة مع المتفاعلات مع وجود بعض الشواذ.

الكلمات المفتاحية: جالكونات، صبغات الأزو، اورثو فنلين ثنائي الأمين، ثوابت الاستقرار

1- المقدمة

تعد الجالكونات احدى مركبات الكاربونيل الفا، بيتا - غير المشبعة الكيتونية والجالكون هو (3,1-ثنائي فنيل-2-بروبين-1- أون ([1], وهو عبارة عن مركب كيتوني يحتوي على حلقتين من البنزين ويوجد بين الحلقتين مجموعة الكاربونيل مرتبطة بآصرة مزدوجة في الموقع الفا , بيتا [2]. وتحتوي الجالكونات على مجاميع معوضة على حلقة البنزين في مختلف المواقع (o, m ,p), يزداد تأثير المجموعات المعوضة على الحلقتين كون ان الجالكون يوجد في اطرافه 2 من الحلقات الاروماتية وهذا يظهر ان الحلقات تكون على استواء مع النظام (O=C-C=C) [3].

أن أملاح الديازونيوم هي مركبات فعالة جداً، وتعد من المركبات المهمة، وأشهرها في تحضير مركبات الآزو، وتحضر أملاح الديازونيوم عن طريق مفاعلة حامض النتروز مع الأمين الأولي، اذ يتم التفاعل بمعاملة نتريت الصوديوم ($NaNP_3$) مع محلول الأمين بوجود حوامض معدنية مثل حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة تبلغ (0-5°C)، ويعرف هذا التفاعل بتفاعل الأزوتة[4].

قام عادل عزوز ومحمد النعيمي بدراسة تأثر قيم الاستقرار لصبغات الآزو الناتجة من التفاعل بين الايمينات وملح Na لحامض السفانيلك المؤزت. وقد استخدما الطريقة الفوتومترية لحساب الثوابت، كما قارن الباحثان بين ثوابت استقرار الايمينات الاوكزينية المتشابهة بهيئات السين والأنتي وبين قواعد شيف الحاوية على معوضات C_3,NO_2,NH_2,OH. كذلك درسا تأثير قيم درجة الحرارة بين (223 - 273) على ثوابت الاستقرار لصبغات الآزو الناتجة عن تفاعل الايمينات المانحة للالكترونات مع ملح Na لحامض السلفانيلك المؤزت [5,6].

يشتمل بحثنا الحالي على تحديد الظروف المثلى، وثوابت الاستقرار، وتأثير الدالة الحامضية على تفاعل تكوين عدد من اصباغ الآزو المتكونة من تفاعل الكاشف المؤزوت (اورثو فنلين ثنائي الأمين) مع الجالكونات وعند خمس درجات حرارة (0، 10، 20، 30، 40، 50) °C وعند الدالة الحامضية الطبيعية.

2- الجزء العملي:

1.2- المواد الكيميائية: ان المواد الكيميائية التي تم استخدامها في البحث مجهزة من شركات Fluka (Switzerland)، PRS (Spain) و BDH (England) وهي: Sodium carbonate و Hydrochloric acid و Sodium nitrite و o- phenylene di amine

2.2- الاجهزة المستعملة

أ- أجهزة المطياف الفوتومتري

تم استخدام الجهازين الآتيين في البحث: الأول مطياف احادي المسار بريطاني المنشأ موديل (EC1011/1000) صناعة شركة (Cecil) لقياس قيم δmax للكواشف العضوية والمعقدات الكيميائية ضمن طول موجي يتراوح بين (325-1000) nm اما الجهاز المطياف الثاني فهو مطياف ثنائي المسار حاوي على حاسوب وهو ياباني المنشأ موديل (UV-1800) من انتاج شركة (Shimadzu) للتأكد من دقة قيم δmax ورسم الاطياف الالكترونية عند الطول الموجي (190-1900) nm

ب- جهاز قياس الدالة الحامضية (pH) الماني المنشأ موديل (3510) انتاج شركة (JENWAy)

ت- حمام مائي الماني المنشأ من نوع (Hanigsen) موديل (D3165) انتاج شركة (KOTTERMANN)

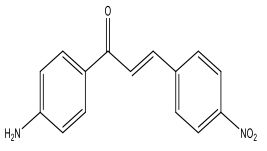
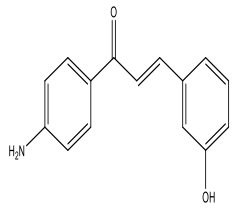
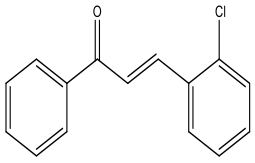
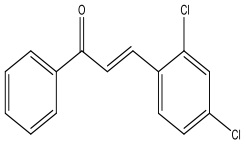
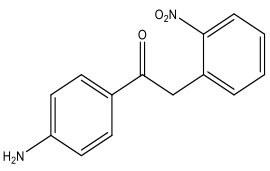
3.2- تحضير محلول اورثو فنلين ثنائي الأمين المؤزوت (o-phDA):

تم تحضيره من اذابة (0.027) غم من الاورثو فنلين ثنائي الامين في (50) مل من الماء المقاطر، ثم اضافة (10) مل من حامض الهيدوكلوريك (HCl) (1) مولاري وتم تسخينه ونقله الى دورق حجمي (250) مل وبُرد في حمام ثلجي الى (0–5)م° واضيف اليه (8.65) مل من $NaNO_2$ (1%)، بعدها حُرك المزيج وتُرك عدة دقائق ثم تم اكمال الحجم الى العلامة بالماء البارد، ووضع بمكان بارد ومظلم، ويتم تطبيق التحضير أنياً في كل مرة.

4.2– تحضير محاليل (10^{-3} M) من الجالكونات الخمسة:

تم تحضيره بإذابة وزن مناسب من كل جالكون من الجالكونات المبينة في الجدول (1) باستخدام مادة الايثانول في دورق حجمي سعة (250) مل ثم أُكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر.

الجدول (1) الخواص الفيزيائية للمركبات الخمسة المحضرة مع الصيغ التركيبية لها

Comp. No.	Symbol of 2,4- Comp. Derivatives	Nomenclature	M.Wt	Structure	Melting point (C)
1	AP-4-NPP	(E)-1-(4-aminophenyl)-3-(4-nitrophenyl) prop-2-en-1-one	268.3		171-176
2	APHPP	(E)-1-(4-aminophenyl)-3-(3-hydroxyphenyl) prop-2-en-1-one	239.3		194-200
3	CPPP	(E)-3-(2-chlorophenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one	242.7		133.5-136.7
4	DCPPP	(E)-3-(2,4-dichlorophenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one	277.1		72.5-74.2
5	APNPe	1-(4-aminophenyl)-2-(2-nitrophenyl) ethan-1-one	256.3		94-99

5.2– تحضير محاليل أصباغ الآزو الاروماتية:

تحضر المحاليل المائية لأصباغ الآزو الاروماتية الخمسة والموضحة في الجدول (3) في الظروف المثلى وذلك بخلط كميات مناسبة من (10^{-3} مولاري) من الكاشف المؤزوت مع (10^{-3} مولاري) من محلول الجالكون.

3- النتائج والمناقشة:

نظراً للتطور الحاصل في البحث العلمي بكل مجالات الحياة ومنها الكيمياء، فقد تم التعمق بدراسة وتحضير عدة انواع من المعقدات ذات الاهمية البالغة من النواحي الحياتية والطبية والصناعية والتي تعرف بمعقدات (واهب – مستقبل) اعتماداً على تقنيات طيفية مثل الاطياف الالكترونية.

يوضح الجدول (2) أفضل حجم للكاشف هو عند اعلى امتصاصية هي (0.3) وهذا يدل على ارتباط على ان النسبة (1 :2) أي (1 كاشف و2 جالكون) في جميع المكونات المدروسة.

جدول (2)

تأثير حجم الكاشف على امتصاص لمعقد (AP−4−NPP+o−PhDA) الناتج من مفاعلة الكاشف مع المؤزوت

(AP−4−NPP) Me of (16 m^3)	Reagent	$NaCO_3$	Absorbance
0.5	**0.1**	**0.5**	**4.000**
0.5	**0.2**	**0.5**	**3.900**
0.5	0.3	0.5	3.919
0.5	**0.4**	**0.5**	**3.318**
0.5	**0.5**	**0.5**	**3.175**
0.5	**0.6**	**0.5**	**3.276**
0.5	**0.7**	**0.5**	**3.107**
0.5	**0.8**	**0.5**	**3.376**
0.5	**0.9**	**0.5**	**3.360**
0.5	**1.0**	**0.5**	**2.859**
0.5	**1.1**	**0.5**	**2.822**
0.5	**1.2**	**0.5**	**2.702**
0.5	**1.3**	**0.5**	**2.644**

يتركز بحثنا هذا في البداية على تعيين الظروف المثلى لتكوين كل صبغة من تفاعل اقتران كاشف اورثو فنلين ثنائي الأمين المؤزوت باعتباره مستقبل للإلكترونات مع كل واحد من الجالكونات المانحة للإلكترونات عند ست درجات حرارة (0 ، 10 ، 20، 30، 40، 50) ^oC وعند الدالة الحامضية الطبيعية والنسب المثلى لمكونات الصبغة والتي كانت (1:2) للجالكون والكاشف المؤزوت والظروف المثلى هي: أفضل طول موجي بدائي وأفضل حجم من الكاشف وأفضل تسلسل

للإضافة واخيراً أفضل طول موجي نهائي لتكوين الصبغة. وهذا يطابق دراسات سابقة[7–9] ، والجدول (3) يوضح الظروف المثلى لأصباغ الآزو الاروماتية الخمسة عند درجة حرارة (298 كلفن).

الجدول (3)

الظروف المثلى النهائية لمعقدات الآزو الأروماتية الناتجة من مفاعلة كافة الجالكونات قيد الدراسة مع كاشف اورثو فنلين ثنائي الأمين المؤزوت وبدرجة حرارة (25°C) عند الدالة الحامضية الطبيعية

No.	Optimal conditions for azo dyes	(nm.) λ_{max}
AP-4-NPP +o-phDA	**0.3ml Reagent + 0.5ml (ch) + 0.5ml Na_2CO_3**	**378**
APHPP + o-phDA	**0.5ml Na_2CO_3 + 0.3ml Reagent + 0.5ml (ch)**	**338**
CPPP + o-phDA	**0.5ml Na_2CO_3 +0.5ml (ch) + 0.3ml Reagent**	**355**
DCPPP + o-phDA	**0.3ml Reagent + 0.5ml (ch) + 0.5ml Na_2CO_3**	**260**
APNPe + o-phDA	**0.3ml Reagent + 0.5ml Na_2CO_3 + 0.5ml (ch)**	**288**

o-Pheylendiamine = o-phDA

1.3- حساب ثوابت استقرار صبغات الآزو:

اعتماداً على طريقة النسبة المولية فان معقد الآزو الأروماتي (DA) والذي ينتج من التفاعل بين الجالكونات المختلفة (A) وبين الكاشف المؤزوت (D) يعطي نسبة (1:2) كما تبين المعادلة (1):

$$A+D \rightleftharpoons AD \quad \ldots\ldots(1)$$

وبالإمكان كتابة معادلة حساب ثابت الاتزان بالشكل التالي :[10]

$$K = \frac{[DA]}{[D][A]} \quad \ldots\ldots\ldots(2)$$

ويمكن حساب درجة تفكك الصبغة (α) من خلال هذه المعادلة:

$$\propto = \frac{[A_m - A_S]}{[A_m]} \quad \ldots\ldots\ldots(3)$$

A_s = امتصاص محلول الصبغة الناتجة والتي تحتوي المركب والكاشف بتراكيز متكافئة

A_m = امتصاص محلول الصبغة الناتجة عند الظروف المثلى لتكوين الصبغة المحضرة.

وكانت $[(1-\alpha)C]$ تمثل تركيز صبغة الآزو الاروماتية المتكونة، ويمكن كتابة معادلة ثابت اتزان الصبغة (K) بالشكل التالي:

$$K = \frac{(1-\alpha)C}{[\alpha C][\alpha C]} \quad \ldots\ldots\ldots(4)$$

$$K = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

$$K = \frac{(1-\propto)}{\propto^3 - C^2} \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

ويتم حساب قيمة (α) باستخدام المعادلة (3)، كما يمكن حساب قيمة (K) باستخدام المعادلة (5). وقد تم حساب ثابت اتزان صبغة الآزو الاروماتية الناتجة كما يأتي:

لقد تم تحضير محلول صبغة الآزو الاروماتية الحاوية على نسبة (1:2) من الجالكون إلى الكاشف، وتحت هذه الظروف يكون امتصاص الصبغة قليل نسبياً ونجد منه (A_s) ، ويحضر بعدها محلول مشابه للمحلول الاول ولكن عند الظروف المثلى و استناداً إلى الجدول (1) ، وفي هذه الحالة تكون الصبغة الناتجة اكثر استقراراً وبامتصاص أعلى نجد منه (A_m)، لكن على شرط أن تقاس (A_s و A_m) لكل محلول مقابل المحلول الصوري له، وبعدها يتم استخدام المعادلة رقم (3) لحساب قيمة (α)، وبعد ذلك المعادلة يتم حساب قيمة (K) من المعادلة (5).

الجدول (4)

قيم ثوابت الاستقرار (K) لصبغات الآزو الاروماتية المحضرة عند الدالة الحامضية الطبيعية ودرجات حرارة مختلفة في الظروف المثلى لكل منها وضمن ازمان استقرارها

No.	Symbol of Prepared Dye	T (K)	A_s	A_m	α	K x10^9
1	**AP-4-NPP+ o-phDA**	**273**	**2.498**	**2.941**	**0.151**	**24.9**
		283	**2.313**	**2.888**	**0.199**	**10.1**
		293	**2.037**	**2.791**	**0.270**	**3.7**
		303	**2.149**	**3.062**	**0.298**	**2.6**
		313	**1.426**	**2.415**	**0.410**	**0.8**
		323	**1.771**	**3.014**	**0.412**	**0.8**
2	**APHPP + o-phDA**	**273**	**1.883**	**2.238**	**0.159**	**21**
		283	**0.873**	**1.088**	**0.198**	**10.3**
		293	**1.335**	**1.902**	**0.298**	**2.6**
		303	**0.911**	**1.322**	**0.311**	**2.2**
		313	**1.024**	**1.646**	**0.378**	**1.1**
		323	**1.339**	**2.191**	**0.389**	**1.03**
3	**CPPP + o-phDA**	**273**	**0.605**	**0.684**	**0.115**	**57.4**
		283	**1.573**	**1.972**	**0.202**	**9.6**
		293	**0.505**	**0.653**	**0.227**	**6.6**
		303	**1.471**	**1.917**	**0.233**	**6**
		313	**0.521**	**0.706**	**0.262**	**4.1**
		323	**1.302**	**1.892**	**0.312**	**2.2**
4	**DCPPP + o-phDA**	**273**	**1.381**	**1.619**	**0.15**	**26.8**
		283	**1.493**	**1.915**	**0.22**	**7.2**
		293	**1.377**	**1.789**	**0.23**	**6.3**
		303	**1.416**	**2.131**	**0.34**	**1.7**
		313	**1.472**	**2.422**	**0.39**	**1**
		323	**1.535**	**2.741**	**0.44**	**0.6**
5	**APNPe + o-phDA**	**273**	**2.269**	**2.371**	**0.04**	**1202**
		283	**1.528**	**1.777**	**0.14**	**31.2**
		293	**1.724**	**2.055**	**0.16**	**20**
		303	**1.514**	**1.826**	**0.17**	**16.6**
		313	**2.061**	**2.527**	**0.18**	**13**
		323	**1.362**	**1.685**	**0.19**	**11.4**

2.3- تأثير درجة الحرارة والمتغيرات الثرموداينميكية على تكوين الصبغات:

اكدت دراسات الباحثين على وجود العديد من التأثيرات لدرجات الحرارة وسنتطرق الى درجة الحرارة وتأثيرها في أنظمة التفاعلات الحاوية على مجموعة الآزو(–N=N–) في معقدات الآزو الاروماتية قيد الدراسة في هذه الفقرة، وذلك بسبب علاقتها المباشرة بموضوع البحث.

وقد بينت نتائج العديد من الدراسات وجود تأثير ملحوظ لدرجات الحرارة والمداخل الثرموداينميكية في تفاعلات قواعد شيف والاوكزيمات, وقد اجريت مؤخرا بحوث متعددة لدراسة ثرموداينميكية التفاعلات المكونة لمعقدات الازو, وبناء على ما سبق تم حساب ثوابت الأستقرار الخاصة بصبغات الآزو الاروماتية والناتجة من تفاعلات الجالكونات، مع الكاشف المؤزوت اورثو فنلين ثنائي الأمين. وقد شجعنا الاختلاف في قيم ثوابت الأستقرار باختلاف درجات الحرارة، على دراسة ثرموداينميكية تفاعلات الجالكونات، أي حساب قيم ΔG^0 ، ΔH ، ΔS^0. ولقد تم حِساب قيم (ΔH) من المعادلة التكاملية لفانت هوف والتي تنص على ما يلي:

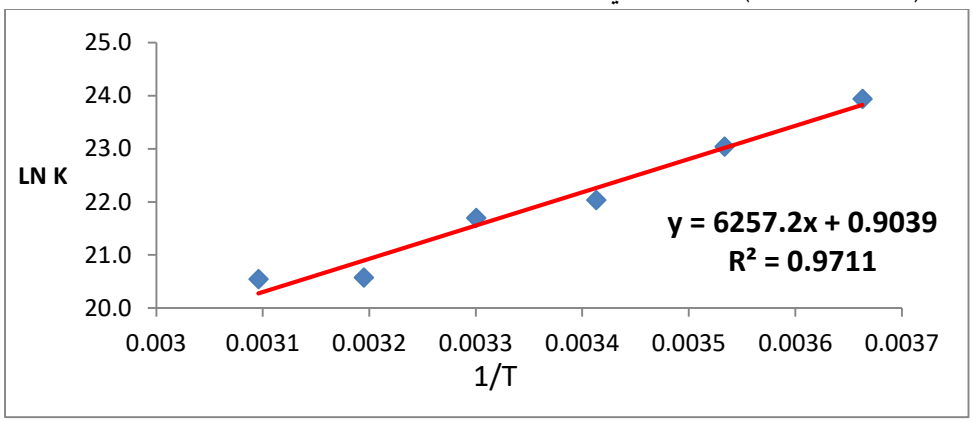
$$\ln K = \text{constant} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

حيث ان:

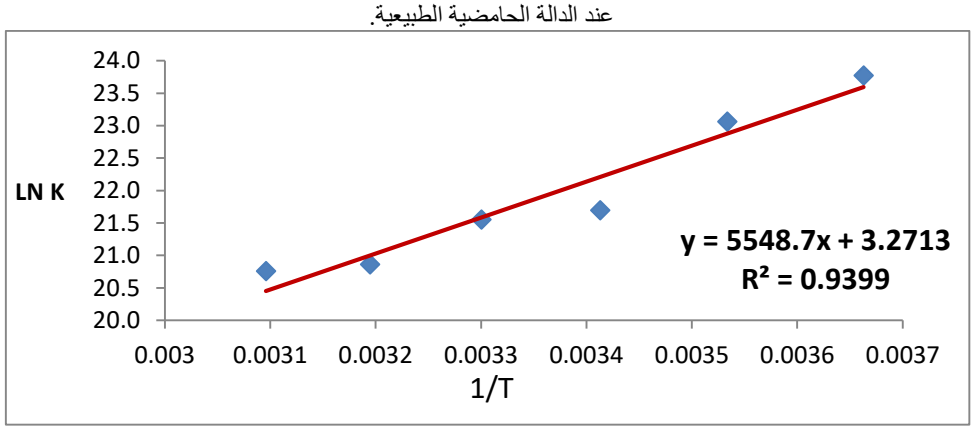
K = ثابت الأستقرار لتكوين صبغة الآزو الاروماتية.

ΔH = أنثالبي التفاعل المكون لصبغة الآزو الاروماتية.

المعادلة رقم (6) تستخدم لمعرفة قيمة (ΔH)، ومن رسم العلاقة بين ومقلوب قيمة درجة الحرارة المطلقة على المحور السيني وقيم ln K على المحور الصادي كما مبين في الاشكال (1–5) نحصل على معادلة خطية لصبغات الآزو وبقيم R^2 تراوحت بين (0.857– 9711) كما مبين في الاشكال

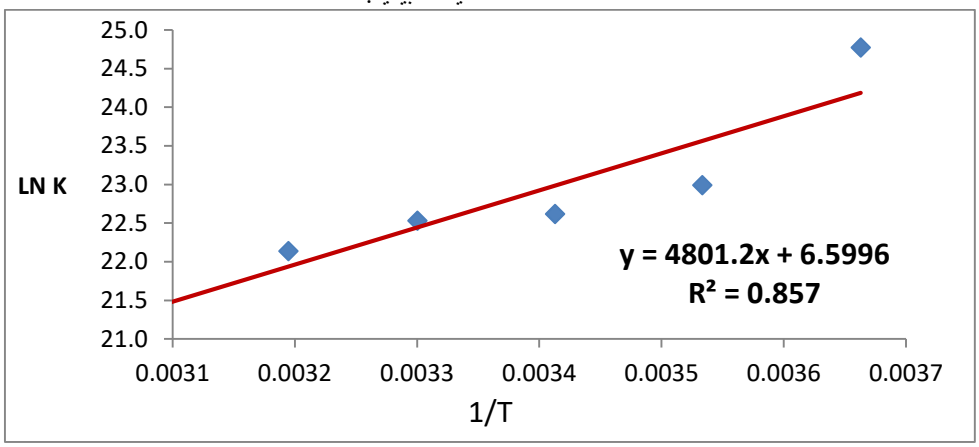


الشكل (1) العلاقة البيانية بين (LnK) ضد (T\1) للصبغة APNPP + o-phDA عند الدالة الحامضية الطبيعية.

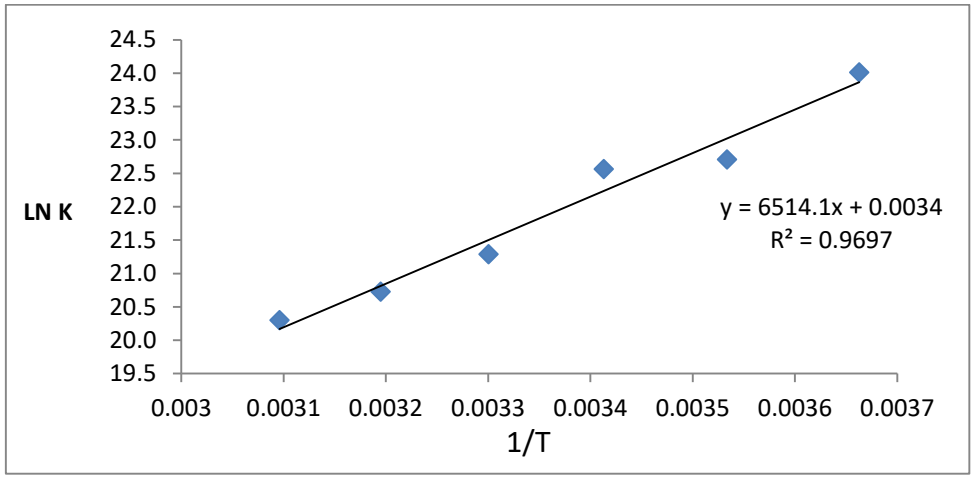


الشكل (2) العلاقة البيانية بين (LnK) ضد (T\1) للصبغة APHPP + o-phDA

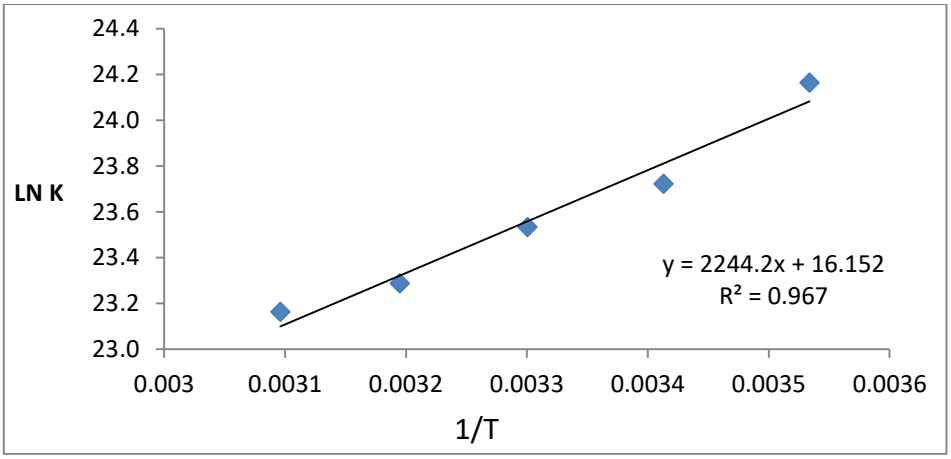
عند الدالة الحامضية الطبيعية.



الشكل (3) العلاقة البيانية بين (LnK) ضد (T\1) للصبغة CPPP + o-phDA عند الدالة الحامضية الطبيعية.



الشكل (4) العلاقة البيانية بين (LnK) ضد (T\1) للصبغة DCPPP + o-phDA عند الدالة الحامضية الطبيعية.



الشكل (5) العلاقة البيانية بين (LnK) ضد (T\1) للصبغة APNPe + o-phDA عند الدالة الحامضية الطبيعية.

الجدول (5) دراسة تأثير درجة الحرارة والمتغيرات الثرموداينميكية في تفاعل تكوين صبغات الآزو ايمين الاروماتية عند الدالة الحامضية الطبيعية

Comp. No	Symbol of Drug-Dye	T (K)	lnK	ΔG^0 (J. mo1^{-1})	ΔH (KJ. mo1^{-1})	ΔS^0 (J. mo1^{-1}. K^{-1})
1	AP-4- NPP+	273	23.9	-54.3286	-52022.4	8.448

	ophDA	283	23.0	-54.2111	-52022.4	7.734
		293	22.0	-53.6701	-52022.4	5.624
		303	21.7	-54.6575	-52022.4	8.697
		313	20.6	-53.5345	-52022.4	4.831
		323	20.5	-55.1752	-52022.4	9.761
2	APHPP + o-phDA	273	23.77	-53.955	-46132	28.656
		283	23.06	-54.269	-46132	28.751
		293	21.70	-52.855	-46132	22.947
		303	21.55	-54.296	-46132	26.943
		313	20.87	-54.298	-46132	26.090
		323	20.76	-55.754	-46132	29.791
3	CPPP + o-phDA	273	24.8	-56.2289	-39917.2	59.750
		283	23.0	-54.0879	-39917.2	50.073
		293	22.6	-55.0945	-39917.2	51.800
		303	22.5	-56.7574	-39917.2	55.578
		313	22.1	-57.6005	-39917.2	56.496
		323	21.5	-57.8514	-39917.2	55.524
4	DCPPP + o-phDA	273	24.01	-54.5041	-54158.2	1.266951
		283	22.71	-53.4315	-54158.2	-2.56793
		293	22.56	-54.9662	-54158.2	2.757539
		303	21.29	-53.6278	-54158.2	-1.75061
		313	20.73	-53.9463	-54158.2	-0.67718
		323	20.30	-54.5246	-54158.2	1.134339
5	APNPe + o-phDA	273	27.81	-63.1323	-18658.3	162.908
		283	24.17	-56.8579	-18658.3	134.981
		293	23.72	-57.7888	-18658.3	133.551
		303	23.53	-59.2854	-18658.3	134.083
		313	23.29	-60.6036	-18658.3	134.011
		323	23.16	-62.2037	-18658.3	134.816

من الجدول (4) يظهر على العموم وجود انخفاض في قيم ثوابت استقرار الصبغات المتكونة بزيادة درجات الحرارة والدليل على ذلك وجود زيادة في قيم (α) المبينة في الجدول (3). كذلك يبين الجدول (4) ان القيم السالبة لـ (ΔH) تشير الى إن التفاعلات المكونة لصبغات الآزو هي تفاعلات باعثة للحرارة وهو تفاعل فيزيائي.

كما ان قيم (ΔG^0) للتفاعلات أعلاه فلقد تم احتسابها من العلاقة الرياضية التالية:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

كما ان القيم السالبة لـ (ΔG^0) المعروضة في الجدول (4) تؤكد على أن التفاعل المكون لصبغة الآزو ايمين هو تفاعل تلقائي

اما التغير في قيم (ΔS^0) فقد تم حسابه وفق المعادلة:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T. \Delta S^0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

اذ تشير الاشارة لقيم (ΔS^0) الى إن قيمة S_1 تفوق قيمة S_2 حيث ان (ΔS^0) من الناحية النظرية يجب ان تكون قيمته سالبة، وهذا يتلاءم مع المركبات قيد الدراسة وعند قيم مختلفة من pH. في حين ان الاشارة الموجبة لقيمة (ΔS^0) تعني إن قيم S_2 أكبر من S_1 وهذا لا ينسجم مع المذكور اعلاه، إن القيمة الموجبة لـ (ΔS^0) في المركبات تعود الى قوة الروابط الهيدروجينية التي تكونت بين المتفاعلات (الجالكونات والكاشف المؤزوت والوسط المائي) والتي تفوقت بقوتها على الروابط الهيدروجينية التي تكونت بين النواتج (المعقدات المتكونة والمذيب المذكور) فضلا عن انخفاض في عشوائية الأنظمة للتفاعلات المكونة لمعقدات الآزو.

وأيضا فأنه اختلفت قيم ΔG^0 وΔH و ΔS^0 ويرجع ذلك الى اختلاف الهيئات التركيبية للصبغات. وهذا يتفق مع دراسة [10-21].

4- الاستنتاجات: نستنتج من هذه الدراسة ما يأتي:

أ- أثبتت الدراسة تكوين صبغات الآزو المُلّوّنة من تفاعل الجالكونات مع الكاشف المؤزوت وظهور ذروة طيفية في جهاز الاطياف الالكترونية للصبغة المتكونة بطول موجي اعلى من الاطوال الموجية لطيفي الجالكون لوحده والكاشف المؤزوت لوحده.

ب- تبين ان النسبة المولية عند الظروف المثلى لكل صبغة من صبغات الآزو المتكونة هي (1:2) لكل من (الجالكون: الكاشف المؤزوت) على الترتيب.

ت- تبين أن قيم (ΔH) سالبة الإشارة، وتدل على إن تفاعلات التكوين لصبغات الآزو هي باعثة للحرارة. وإن قيم ($\Delta G0$) سالبة الاشارة والتي تؤكد على ان تفاعل تكوين صبغة الآزو تلقائي، فضلاً عن أن الاشارة الموجبة للمتغير الثرموداينميكي (ΔS^0) بسبب ان هذه المركبات الى قوة الأواصر الهيدروجينية البينية المتكونة بين المواد المتفاعلة أي الجالكونات والكاشف المؤزوت والوسط المائي هي أكبر من قوة الأواصر الهيدروجينية الناتجة بين المعقدات المتكونة والمذيب المذكور، ويصحب ذلك نقصان في عشوائية أنظمة تفاعلات التكوين لمعقدات الآزو قيد الدراسة.

ث- تغير قيم ثوابت استقرار الصبغة الواحدة المتكونة عند تغيير درجة حرارة تفاعل تكوينها يدل على بيان تأثير درجة حرارة التفاعل على ثوابت الاستقرار. إذ أنه بزيادة درجة الحرارة يقل ثابت استقرار الصبغة الناتجة، ودعم هذا الاستنتاج علميا بظهور قيم الانثالبي السالبة التي تدل على ان التفاعل باعث للحرارة. والاستنتاجات جميعها في اعلاه متوقعة ومتوافقة مع العديد من الدراسات السابقة [10,12,13,16-21].

6- References

[1] D. N. Dhar, "The Chemistry of Chalcones Related compounds", John Wiley and Sons, Inc., 214-215, 1981.

[2] Y. N. Yoshihara, "J. Chem. Pharm. Research", 2(4), 754-758, 2010.

[3] Y. M. Shahar, S. A. Ahmed and A. M. Ashraf, "J. Serb. Chem. Soc. ", 72, 5, 2007.

[4] J. Qiu, B. Tang, B. Ju, Y. Xu, and S. Zhang, "Stable diazonium salts of weakly basic amines—Convenient reagents for synthesis of disperse azo dyes," Dyes and Pigments, vol. 136, pp. 63-69, 2017. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.026

[5] A. Azzouz and M. Al-Niemi, "Influence of structures on the stability constants values for some dyes formation formed by reactions of imines and the diazotized sulphanilic sodium salt," Iraqi National Journal of Chemistry, vol. 42, p. 177, 2011.

[6] A.S.P. Azzouz &M.M.H. Al-Niemi ."Influence of Temperatures on The Stability Constants Values for Some Azo Dyes Formed by Reactions of Doner Imines with Diazotized Sulphanilic Sodium Salt", Phy. Chem. An. India J., 7(1), 10, 2012.

[7] A. H. Al-Marsumi and M. M. Al-Niemi, "Determination of thermodynamic parameters and studying the stability of some aromatic complexes derived from 4-dimethyl aminobenzaldehyde with dinitro aniline reagent," EDITORIAL BOARD-2021, vol. 16, no. 2-3, p. 19, 2021.

[8] A. H. Ali Mohsin and M. M. H. Al-Niemi, "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, vol. 65, no. 2, pp. 421-437, 2022. 10.21608/EJCHEM.2021.87003.4241

[9] Hashim, A. Y., & Al-Niemi, M. M. H. "A spectroscopic study for the pH-effect on the thermodynamics of formation for colored Azo-dyes prepared from the reaction of paracetamol with two diazotized reagents". Journal of Education and Science, 32(3), 95-105, 2023. 10.33899/EDUSJ.2023.139346.1353

[10] A. Azzouz and A. Obed Agha, "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, vol. 17, no. 2, pp. 10-16, 2005.

[11] Navrotsky, A., Mazeina, L., & Majzlan, J. "Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides". Science, 319(5870), 1635-1638, 2008.

[12] M. M. H. AL-Niemi, "Calculation of the kinetic parameters to activate the formation of azoimine dyes derived from the reaction of substituents of ortho-4,2-dihydroxybenzylidene aniline with the diazotized sulfanilic acid sodium salt", J. Edu. and Sci., 24(2), pp.29-44., 2011.

[13] M. M. H. AL-Niemi, "Study of the effect of temperature on the kinetics of the reactions of dyes produced from the reactance of 2,4-dihydroxy benzaldehyde, syn and anti-4,2-dihydroxybenzaldehyde with electron-donating (diazotized sulfanilic acid sodium salt) reagent", J.Edu. and Sci.,25(2), pp.27-43.,2012.

[14] Edsall, J. T., & Wyman, J. "Biophysical chemistry: Thermodynamics, electrostatics, and the biological significance of the properties of matter". Academic Press, 2014.

[15] Gladyshev, G. P. "Hierarchical thermodynamics: Foundation of extended Darwinism". Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR), 3(2), 2454, 2017.

[16] M. M. H. AL-Niemi, "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", Natural Volatiles and Essential Oils, NVEO., 8(5), pp. 8850-8860.,2021.

[17] A. H. A. M. Al-Marsumi and M. M. H. AL-Niemi, "A thermodynamic study for the stability of some aromatic complexes formation derived from the reaction of 4-dimethyl amino benzaldehyde with diazotized dinitro aniline reagents", Egyptian Journal of Chemistry (SCOPUS), 65(2), pp. 421-437., 2022.

[18] M. M. H. Al-Niemi, "Calculation of kinetic parameters to activate the formation of azoimine dyes derived from the reaction of substituents of ortho-2,4-dihydroxybenzylidene aniline with the diazotized sulfanilic acid sodium", Journal of Education and Science, Mosul university, Iraq, 24(2), pp. 29-44., 2011.

[19] M. M. H. Y. Al-Niemi, "KINETIC STUDY FOR THE REACTIONS OF PARACETAMOL WITH DIAZOTIZED (P-NITROANILINE & SULFANILIC ACID SODIUM SALT)", Egyptian Journal of Chemistry (SCOPUS), 66(2), pp.535-542., 2023.

[20] M. M. H. Al-Niemi, "Study of the effect of temperature on the kinetics of the reactions of dyes produced from the reactance of 2,4-dihydroxy benzaldehyde, syn and anti-2,4-dihydroxybenzaldehyde with electron-donating (diazotized sulfanilic acid sodium salt) reagent", J.Edu. and Sci., 25(2), pp. 27-43., 2012.

[21] M. M. H. Y. Al-Niemi, "Determination of rate constants and half-life times of complexes derived from coupling reaction 2, 4-dinitroaniline and two electron-donating compounds", Egyptian Journal of Chemistry (SCOPUS), 66(2), pp.339-347., 2023.