

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

A.Y. Hashim^{(1)*} M.M.H Al-Niemi⁽²⁾

^{1,2} Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Mosul, Mosul, Iraq.

Article information

Article history:

Received March 28, 2023

Revised: May 12, 2023

Accepted May 19, 2023

Available online September 01, 2023

Keywords:

Paracetamol

pH

Stability constants

diazotized-meta-aminophenol

Correspondence:

A.Y. Hashim

ammar.21esp19@student.uomosul.edu.iq

Abstract

This research included a spectroscopic study of the effect of the pH function on the thermodynamics of the formation of the two colored Azo-dyes prepared from the interaction of paracetamol with two different diazotized reagents at three acidic media: acidic, neutral and basic, at a constant temperature (288K). The optimal conditions for each prepared Azo-dye were studied with meta-aminophenol and para-aminobenzoic acid, as well as the optimal ratios for its components, which were (1:1) for (Drug:Reagent).

The stability constants of the two prepared Azo-dyes were found at the three pH and at the five temperatures (283, 293, 303, 313 and 323K). Then we studied the factors that affect the values of its stability constants, namely:

Firstly- The effect of the pH function: We found the stability constants for each of the Azo-dyes prepared at each pH and different temperatures, which are evidence for the preparation of stable Azo-dyes.

Secondly- The effect of temperature: We calculated these stability constants at the aforementioned five temperatures, which allowed us to know that the reactions of formation of Azo-dyes are spontaneous and exothermic of negative values of (ΔG° and ΔH) respectively, as well as a negative value of (ΔS°) that supports what has been mentioned previously.

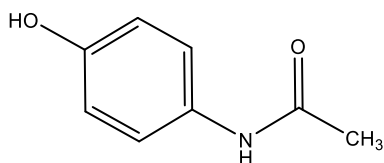
Thirdly- Effect of Structure: Finally, the structural formula of the diazotized reagent has an effect on the values of the stability constants for the formation of the prepared Azo-dyes, and this has been proven through the variation in the values of the stability constants.

DOI: [10.33899/edusj.2023.139346.1353](https://doi.org/10.33899/edusj.2023.139346.1353), ©Authors, 2023, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1- المقدمة:

يعتبر الباراسيتامول عقاراً آمناً وفعالاً ورخيصاً ومسكناً للألام ومضاداً للحرارة مع وجود تأثيرات ضارة قليلة نسبياً إذا تم استخدامه حسب الوصفة الطبية الموصى بها [1]. والباراسيتامول هو مركب كيميائي يكون على شكل مسحوق بلوري أبيض له القابلية على الذوبان في الماء والايثانول ولكنه قليل الذوبان في الماء البارد وثنائي كلوريد الميثيلين. وهو ذو طعم مر وعديم الرائحة و يحفظ بعيداً عن الضوء وصيغته الجزيئية $C_8H_9NO_2$ والوزن الجزيئي له 151.1 غرام/مول [2]. والصيغة الكيميائية للباراسيتامول هي:

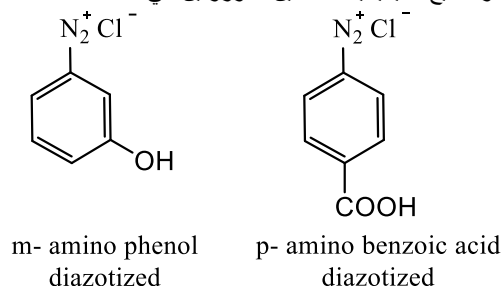


acetaminophene

N-(4-hydroxyphenyl)acetamide

تعد املاح الديازونيوم من أهم المركبات، وأشهرها في تحضير مركبات الأزو، وهي مركبات فعالة جداً وغير مستقرة، ونتيجة لعدم استقرارها فإنه من النادر أن يتم عزلها، لذلك فإنها تستخدم بعد التحضير مباشرة. ولقد حضرت أملاح الديازونيوم عن طريق تفاعل الأمين الأولي مع حامض النتروز، ويتم التفاعل عن طريق معاملة نترت الصوديوم مع محلول الأمين في حامض الهيدروكلوريك وعند درجة حرارة (0-5°C) [3]. درس الباحثان عادل عزوز و الأغا عام (2008) تأثير العوامل التجريبية على قيم ثوابت الاستقرار للأصبغ المتكونة من تفاعلات الأوكزيمات الفينولية المختلفة مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت. وقد توصل عملياً إلى أنه يوجد ثلاثة متغيرات فيزيائية تؤثر على قيم ثابت الاستقرار (K) وهي درجة الحرارة، والدالة الحامضية ونوع الأيزومر في الأوكزيم وقد أثبتنا أن التفاعل تلقائي وباعث للحرارة [4]. كما قام الباحثان عادل عزوز ومحمد النعيمي بدراسة تأثير الهنات التركيبية على قيمة ثوابت استقرار اصباغ الأزو التي تتكون من تفاعل الإيمينات مع ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت. وقد حسب الباحثان ثوابت استقرار الأصباغ بواسطة الطريقة الفوتومترية وقارنا ثوابت الاستقرار للإيمينات الأوكزيمية المتشابهة بهنات السين والأنتي وأيضاً قواعد شيف الحاوية على معوضات $\text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{OH}$ [5]. كما قام الباحث محمد النعيمي بدراسة حركية لصبغات الأزو المتكونة من تفاعلات الباراسيتامول مع كاشف بارا نايترو انلين المؤزوت ومع ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت [6].

أما البحث الحالي فإنه اشتمل على تحديد الظروف المثلى، والنسبة المولية، وثوابت الاستقرار، وتأثير الدالة الحامضية لتفاعل تكوين صبغتي أزو من تفاعل الباراسيتامول مع كاشف ميتا أمينو فينول المؤزوت و كاشف بارا أمينو حامض البنزويك المؤزوت عند خمس درجات حرارية (10,20,30,40,50 °C) وعند ثلاث دالات حامضية مختلفة حامضية وقاعدية ومتعادلة، والصيغ الكيميائية للكاشفين المؤزوتين هي:

m- amino phenol
diazotizedp- amino benzoic acid
diazotized

2- الجزء العملي :

1.2- المواد الكيميائية :

إن المواد الكيميائية المستخدمة خلال البحث تم تجهيزها من شركات BDH (England) و PRS (Spain)، Fluka (Switzerland) و Sodium carbonate و Hydrochloric acid و Sodium nitrite و m- amino phenol و p- amino benzoic acid .

2.2- الاجهزة المستعملة

أ- حمام مائي موديل (D3165) نوع (Hanigsen) من صنع شركة (KOTTERMANN) الألمانية،

ب- جهاز قياس الدالة الحامضية صنع شركة (JENWAY) موديل (3510)

ت- أجهزة مطياف الاشعة البنفسجية والمرئية

استخدم الجهازان الآتي ذكرهما في البحث :- الأول جهاز أحادي المسار من صنع شركة (Cecil) البريطانية (Cambridge, England) وموديل (CE 1011/1000) وضمن مدى الأطوال الموجية (325-1000 nm) لقياس I_{max} للمعقدات والكواشف العضوية قيد الدراسة وأيجاد الظروف المثلى وانجاز باقي الدراسة. أما الثاني فهو جهاز المطياف الفوتومتري ثنائي المسار يحتوي على حاسوب من صناعة شركة (Shimadzu) اليابانية موديل (UV-1800) إنتاج عام (2004) لتدقيق قيمة I_{max} للكواشف المستخدمة أو المركبات العضوية قيد الدراسة ورسم الأطياف الإلكترونية المختلفة بمذيب الماء وفي المدى المحصور بين (190-900 nm) . ولقد كانت الخلايا المستعملة في كلا الجهازين من الكوارتز في المنطقة الغير المرئية وخلايا زجاجية في المنطقة المرئية .

3.2- تحضير محلول البارا أمينو حامض البنزويك المؤزوت (p-ABA):

يوزن (0.171غم) من البارا أمينو حامض البنزويك ويذاب في (50 مل) من الماء المقطر، بعدها يُضاف له (20 مل) من محلول (1 مولاري) من HCl، ويسخن المحلول للإذابة، بعدها يُنقل المزيج لقنينة حجمية سعتها (250 مل)، ثم يُبرّد إلى درجة حرارة (0-5 °C) في الحمام الثلجي . بعدها يُضاف إلى المحلول (8.65 مل) من 1% من NaNO_2 ، ثم يُحرّك، وبعد مرور 5 دقائق يُكَمَل المحلول في القنينة الحجمية بماء بارد إلى حد العلامة ، ويُتَم حفظ المحلول بمكان مظلم وبارد، ويتم تطبيقه آنياً في كل مرة [7].

4.2- تحضير محلول الميتا أمينو فينول المؤزوت (m-AP):

يوزن (0.0545غم) من الميتا أمينو فينول ويذاب في (20 مل) من الماء المقطر، بعدها يُضاف له (8 مل) من محلول (1 مولاري) من HCl، ويحرك جيداً إلى أن يذوب، بعدها يُنقل المزيج إلى قنينة حجمية سعتها (100 مل)، وبعدها يُبرّد إلى درجة حرارة (0-5 °C) في الحمام الثلجي . بعدها يُضاف إلى المحلول (3.45 مل)

من 1% من NaNO_2 ، ثم يُحرَّك، وبعد مرور 5 دقائق يُكْمَل المحلول بالماء البارد في القنينة الحجمية الى حد العلامة ، ويُتَم حفظ المحلول بمكان مظلم وبارد، ويتم تطبيقه أنياً في كل مرة.[8]

5.2- تحضير محلول (1%) نترات الصوديوم NaNO_2 :

يوزن (1 غرام) ويذاب بالماء المقطر وينقل الى قنينة حجمية سعتها (100 مل) ويكمل بالماء المقطر الى حد العلامة ويستخدم في الأزوتة الأنوية للكاشف.

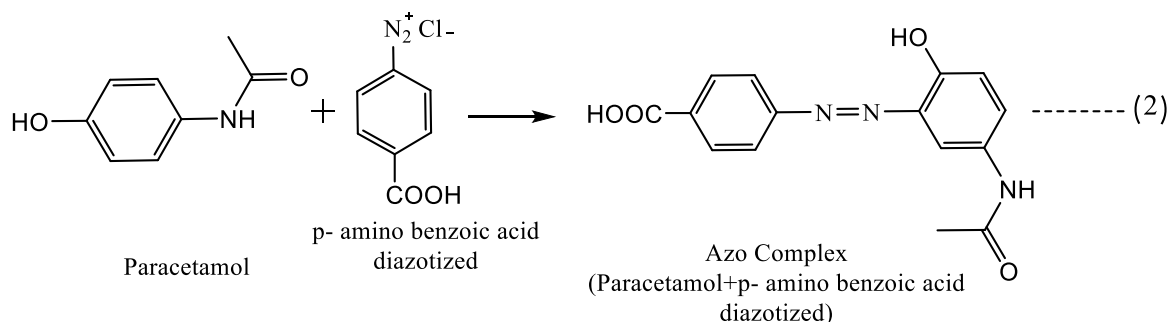
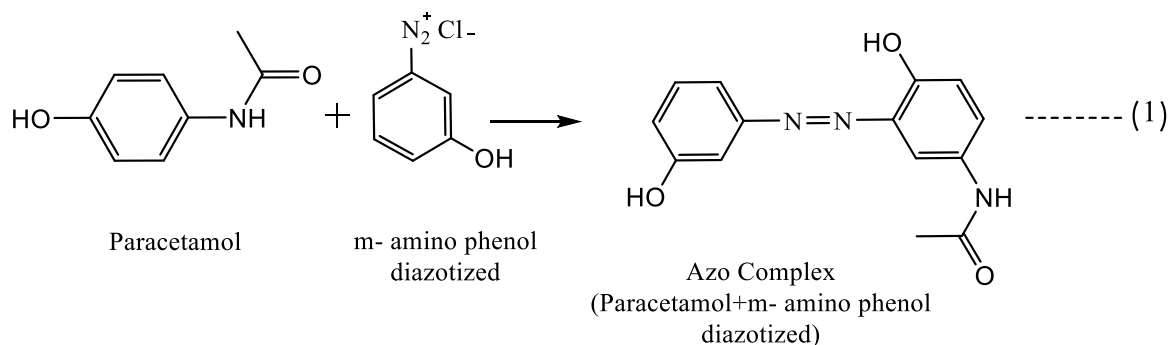
6.2- تحضير محاليل صبغتي الأزو الدوائيتين:

تم تحضير صبغتي الأزو عند الظروف المثلى لكل منها والتي بوبت في الجدول (1) عن طريق خلط كميات مناسبة من (10^{-3} مولاري) من الكاشف المؤزوت مع (10^{-3} مولاري) من محلول الباراسيتامول و(0.1 مولاري) من ملح الكربونات القاعدي (Na_2CO_3) الذي يستفاد منه في ضبط الدالة الحامضية pH .

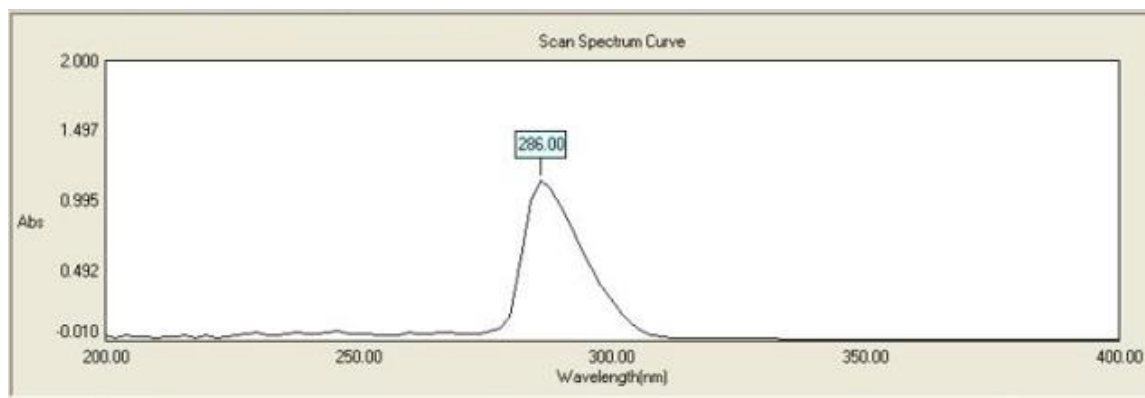
3- النتائج والمناقشة:

إن التطور في البحث العلمي وفي كافة مجالات الحياة ومن ضمنها مجال الكيمياء، أدى هذا الى التعمق في دراسة وتحضير أنواع كثيرة من المعقدات والتي لها أهمية كبيرة من الناحية الصناعية والحياتية والطبية والمعروفة بمعقدات (مانح – مستقبل) وباعتماد على التقنيات الطيفية كالأطياف الألكترونية.

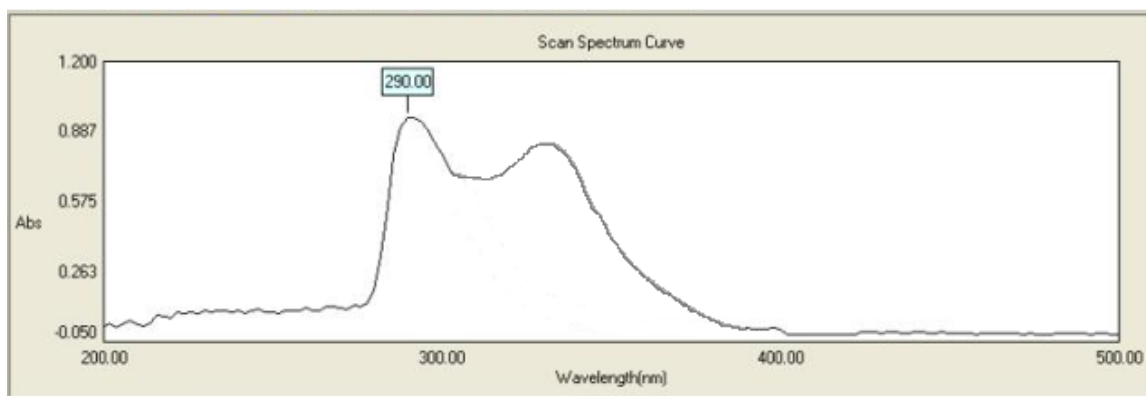
وقد تركز بحثنا في البداية على تعيين الظروف المثلى لتكوين الصبغتين قيد الدراسة من تفاعل اقتران الباراسيتامول مع الكاشفين المؤزوتين ميتا أمينو فينول المؤزوت وبارا أمينو حامض البنزويك المؤزوت عند خمس درجات حرارية ($10, 20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$) وعند ثلاث دالات حامضية مختلفة (5,7,9)، كما في المعادلات الآتية:



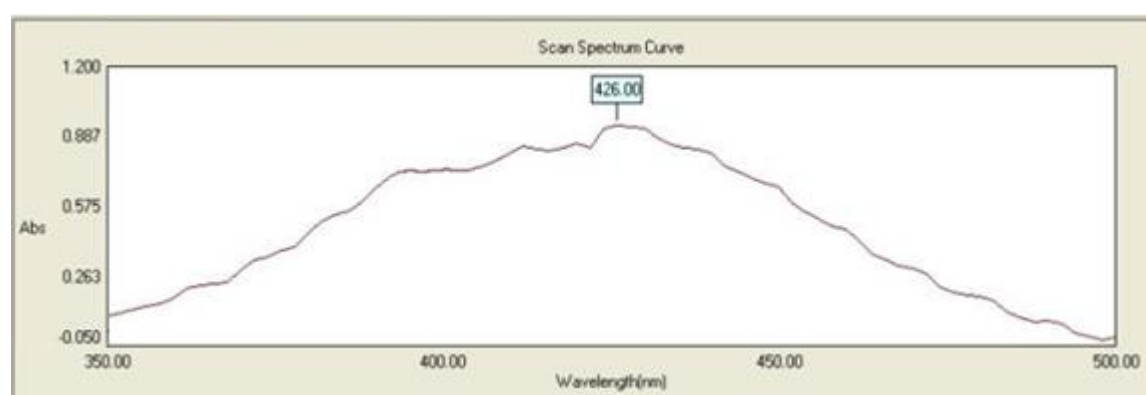
والاشكال التالية توضح طيف ال U.V. للمعقدات ومكوناتها:



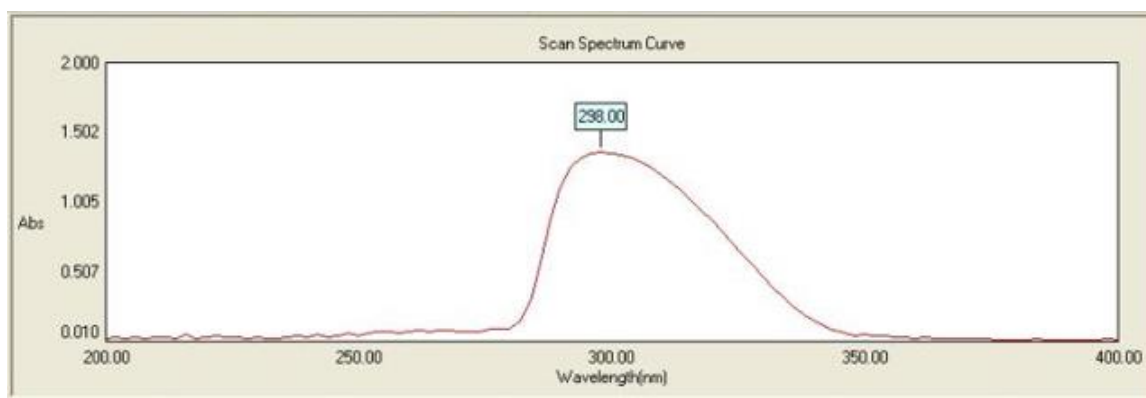
الشكل (1) طيف UV. لمركب Paracetamol في الماء بتركيز $1 \times 10^{-4}\text{M}$



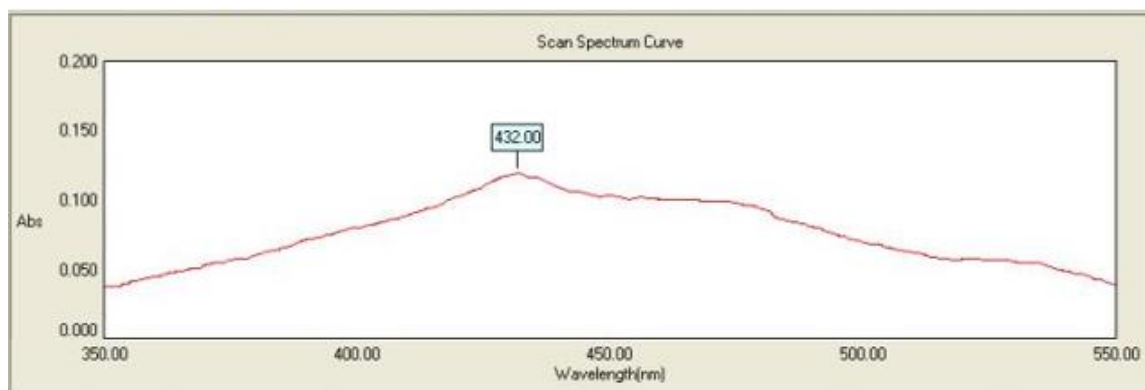
الشكل (2) طيف UV. لمركب m- amino phenol في الماء بتركيز $1 \times 10^{-4} \text{M}$



الشكل (3) طيف UV. للصبغة (Paracetamol + m- amino phenol) في الماء بتركيز $1 \times 10^{-5} \text{M}$



الشكل (4) طيف UV. لمركب p- amino benzoic acid في الماء بتركيز $1 \times 10^{-4} \text{M}$



الشكل (5) طيف UV. للصبغة (Paracetamol + p- amino benzoic acid) في الماء بتركيز $1 \times 10^{-5} \text{M}$

فضلاً عن النسب المولية المثلى لمكوناتها، والتي كانت (1:1) لكل من الكاشف والباراسيتامول، وتضمنت الظروف المثلى لتكوين الصبغة: أفضل طول موجي بدائي، وأفضل حجم للكاشف، وأفضل حجم للملح القاعدي، وأفضل تسلسل إضافة، وبعدها أفضل طول موجي نهائي ($I_{\max}$) لتكوين الصبغة عند الظروف المثلى لتكوينها، كما هو مذكور في دراستنا السابقة [9], [10], [11] والجدول التالي يوضح الظروف المثلى النهائية لتكوين صبغتي الأزو والمحضران عند خمس درجات حرارية ($^{\circ}\text{C}$) (5,7,9) وعند ثلاث دالات حامضية مختلفة (10,20,30,40,50):

الجدول (1)

الظروف المثلى النهائية للصبغتين الدوائيتين وبدرجة حرارة (15°C) وعند الدالات الحامضية المختلفة

No.	pH	Optimal conditions for azo dyes	$\lambda_{\max}$ (nm.)	Development time	Stability time
Paracetamol + m-AP	5.0	0.7ml Reagent + 0.22ml Na_2CO_3 + 0.5ml Paracetamol	414	0	80
	7.0	0.5ml Paracetamol + 0.4ml Na_2CO_3 + 0.7ml Reagent	430	0	35
	9.0	0.5ml Paracetamol + 0.7ml Reagent + 0.68ml Na_2CO_3	434	0	50
Paracetamol + p-ABA	5.0	0.6ml Reagent + 0.5ml Paracetamol + 0.2ml Na_2CO_3	419	2	140
	7.0	0.5ml Paracetamol + 0.6ml Reagent + 0.4ml Na_2CO_3	426	1	85
	9.0	0.6ml Reagent + 0.65ml Na_2CO_3 + 0.5ml Paracetamol	434	1	45

1.3- حساب ثوابت استقرار الصبغتين الأزوتيتين :

بالاعتماد على طريقة النسبة المولية فأن معقد الأزو (DA) يتكون من تفاعل الباراسيتامول (A) مع الكاشف المؤزوت (D) ونسبة (1:1) كما هو موضح في المعادلة الآتية :



وبالإمكان كتابة معادلة حساب ثابت الاستقرار كما يأتي : [12]

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

ويُمكن معرفة قيمة درجة التفكك للصبغة (a) من العلاقة الآتية :

$$\alpha = \frac{[E_m - E_s]}{[E_m]} \dots\dots\dots(3)$$

E_s = امتصاصية محلول الصبغة الناتجة التي تحتوي على نسب متكافئة التركيز من الكاشف والمركب قيد الدراسة .
 E_m = امتصاصية محلول الصبغة الناتجة بوجود زيادة من تركيز الكاشف ، أي عند الظروف المثلى لتكوين الصبغة المحضرة .

وكانت $[(1 - \alpha)C]$ تمثل تركيز صبغة الأزو الدوائية المتكونة، ويمكن كتابة معادلة ثابت الاستقرار (K) بالشكل التالي :

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

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

ثم حساب قيمة (α) من المعادلة رقم (3) ، كما يمكن إيجاد قيمة (K) من المعادلة رقم (5) . وقد تم حساب ثابت استقرار صبغة الأزو الدوائية الناتجة باتباع الطريقة الآتية :-

لقد حضر محلول صبغة الأزو الدوائية الحاوية على نسبة (1:1) من الباراسيتامول إلى الكاشف، وتحت هذه الظروف تتكون الصبغة نسبياً وبامتصاص قليل نجد فيها (E_s) ، ويحضر بعد ذلك محلول مماثل للمحلول الأول ولكن بوجود زيادة من الكاشف، أي بالظروف المثلى واستناداً إلى الجدول (1) ، وفي هذه الحالة يكون استقرار الصبغة الناتجة بصورة أكثر وبامتصاصية أعلى نجد فيها (E_m) ، وبشرط أن تقاس (E_m) و (E_s) لكل محلول مقابل المحلول الصوري له، وبعدها تطبق المعادلة (3) لإيجاد قيمة (α) ، وبعدها المعادلة (5) لإيجاد قيمة (K) .

الجدول (2)

قيم ثوابت الإستقرار (K) للصبغتين الدوائيتين المحضرتين وعند دالات حامضية مختلفة ودرجات حرارية مختلفة وعند الظروف المثلى لكل منها وضمن ازمان استقرارها

No.	Symbol of Drug-Dye	pH	T (K)	E_s	E_m	α	K
1	Paracetamol + m-AP	5.0	283	0.458	0.47	0.0255	1619.044
			293	0.471	0.486	0.0309	1073.717
			303	0.479	0.496	0.0343	858.636
			313	0.487	0.509	0.0432	526.240
			323	0.495	0.521	0.0499	389.318
		7.0	283	1.041	1.052	0.0105	16677.611
			293	1.173	1.187	0.0118	11089.875
			303	1.312	1.33	0.0135	7407.867
			313	1.535	1.559	0.0154	5265.548
			323	1.642	1.672	0.0179	3611.351
		9.0	283	1.667	1.715	0.0280	1325.446
			293	1.655	1.718	0.0367	744.039
			303	1.678	1.768	0.0509	373.466
			313	1.692	1.809	0.0647	226.303
			323	1.679	1.818	0.0765	159.348
2	Paracetamol + p-ABA	5.0	283	0.026	0.034	0.235	13.825
			293	0.027	0.04	0.325	6.394
			303	0.043	0.069	0.377	4.391
			313	0.046	0.087	0.471	2.381
			323	0.051	0.106	0.519	1.787
		7.0	283	0.088	0.103	0.146	40.380
			293	0.093	0.116	0.198	20.419
			303	0.095	0.126	0.246	12.466
			313	0.098	0.149	0.342	5.616
			323	0.101	0.163	0.380	4.284
		9.0	283	0.151	0.187	0.193	21.817
			293	0.158	0.214	0.262	10.790
			303	0.16	0.248	0.355	5.126
			313	0.166	0.293	0.433	3.016
			323	0.169	0.342	0.506	1.932

2.3- تأثير درجة الحرارة والمتغيرات الترموديناميكية على تكوين الصبغتين :

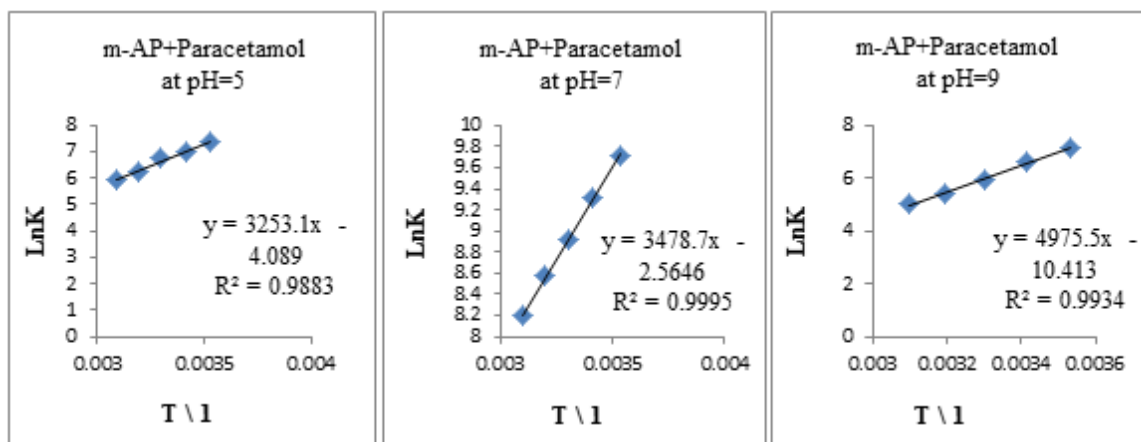
وجد الباحثون أنه في العديد من التفاعلات الكيميائية هناك تأثيرات عديدة لدرجة الحرارة وفي هذه الفقرة سنتطرق لتأثير درجات الحرارة في أنظمة التفاعلات المختلفة الحاوية على مجموعة أزو (-N=N-) في معقدات الأزو قيد الدراسة ، وذلك لعلاقتها المباشرة بالبحث. وقد أكدت دراسات مختلفة أن تأثيرات درجة الحرارة والمتغيرات الترموديناميكية كانت واضحة بالتفاعلات المتعددة لقواعد شيف والاكزيمات مثل pKa للاحماض والقواعد، والتكتل، والتوترية، وأجرت مجاميع بحثية حديثاً دراسة ترموديناميكية للتفاعلات التكوينية لمعقدات الأزو، وبناءً على ما تقدم احتسبت ثوابت الاستقرار لصبغتي الأزو الدوانينيين الناتجين من تفاعلات الباراسيتامول، مع الكاشفين الموزوتين m-AP و p-ABA. ولقد شجعنا التغير في قيم ثوابت استقرار صبغتي الأزو الناتجتين والمرتبطة بتغيير درجات الحرارة ، على دراسة هذه التفاعلات من الناحية الترموديناميكية ، اي استخراج المتغيرات ΔS^0 ، ΔH ، ΔG^0 . وقد حسب المتغير الترموديناميكي (ΔH) من معادلة فانت هوف التكاملية والتي صيغتها هي :

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

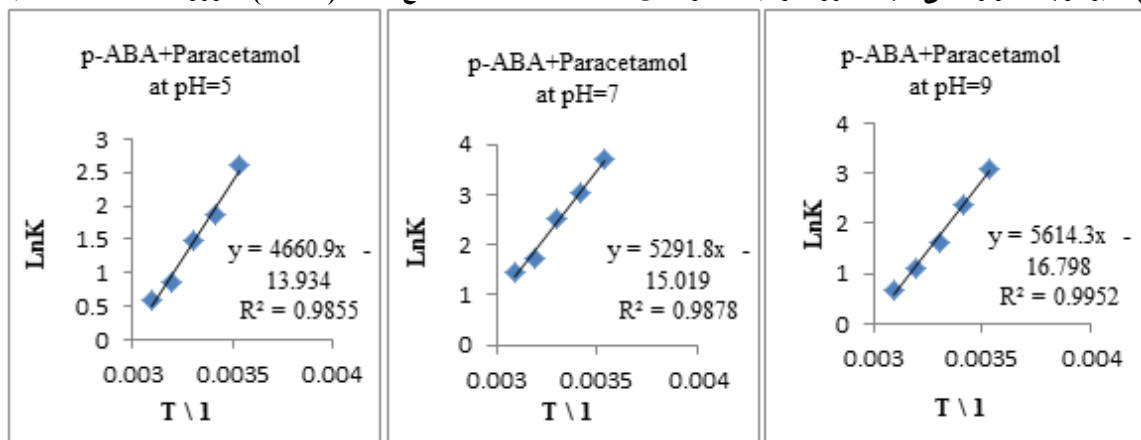
إذ إن : K = ثابت استقرار تكوين صبغة الأزو الدوانية الناتجة .

ΔH = أنثالي تفاعل تكوين صبغة الأزو الدوانية .

إن المعادلة (6) تستعمل لمعرفة أنثالي التفاعل (ΔH) ، أي برسم العلاقة بين $\ln K$ ضد مقلوب درجة الحرارة المطلقة ، نحصل على خطوط مستقيمة لمعقدات الأزو، وبمعامل ارتباط (r) (Correlation coefficient) ضمن المدى (0.9878-0.9995) وبدالات حامضية مختلفة ، كما في الأشكال (1 و 2)



الشكل (6) تأثير درجة الحرارة على صبغة الأزو الدوانية المتكونة من تفاعل Paracetamol مع كاشف (m-AP) الموزوت عند دالات حامضية مختلفة



الشكل (7) تأثير درجة الحرارة على صبغة الأزو الدوانية المتكونة من تفاعل Paracetamol مع كاشف (p-ABA) الموزوت عند دالات حامضية مختلفة

الجدول (3) دراسة تأثير درجة الحرارة والمتغيرات الترموديناميكية لتفاعل تكوين صبغتي الأزو الدوائيتين عند دالات حامضية مختلفة

Comp. No	Symbol of Drug-Dye	pH	T (K)	lnK	ΔG^0 (KJ. mol ⁻¹)	ΔH (KJ. mol ⁻¹)	ΔS^0 (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
1	Paracetamol + m-AP	5	283	7.390	-17.387	-27.008	-33.996
			293	6.979	-17.001	-26.961	-33.996
			303	6.755	-17.018	-27.318	-33.996
			313	6.266	-16.305	-26.946	-33.996
			323	5.964	-16.017	-26.998	-33.996
		7	283	9.722	-22.874	-28.908	-21.322
			293	9.314	-22.688	-28.936	-21.322
			303	8.910	-22.446	-28.907	-21.322
			313	8.569	-22.299	-28.973	-21.322
			323	8.192	-21.999	-28.886	-21.322
		9	283	7.190	-16.916	-41.416	-86.574
			293	6.612	-16.107	-41.473	-86.574
			303	5.923	-14.920	-41.152	-86.574
			313	5.422	-14.109	-41.207	-86.574
			323	5.071	-13.618	-41.581	-86.574
2	Paracetamol + p-ABA	5	283	2.626	-6.180	-38.965	-115.847
			293	1.855	-4.519	-38.463	-115.847
			303	1.479	-3.727	-38.829	-115.847
			313	0.868	-2.258	-38.518	-115.847
			323	0.581	-1.560	-38.978	-115.847
		7	283	3.698	-8.702	-44.039	-124.868
			293	3.016	-7.348	-43.934	-124.868
			303	2.523	-6.356	-44.191	-124.868
			313	1.726	-4.491	-43.574	-124.868
			323	1.455	-3.907	-44.240	-124.868
		9	283	3.083	-7.253	-46.777	-139.659
			293	2.379	-5.794	-46.714	-139.659
			303	1.634	-4.117	-46.434	-139.659
			313	1.104	-2.873	-46.586	-139.659
			323	0.658	-1.768	-46.878	-139.659

من الجدول (3) يظهر عموماً انخفاض في قيم ثوابت الاستقرار لصبغة الأزو المتكونة عند زيادة درجة الحرارة ودليل ذلك زيادة قيمة درجة التفكك (α) والموضحة في الجدول (2). كما يوضح الجدول (3) قيم (ΔH) المختلفة السالبة الإشارة وعند درجات الحرارة التي أعطت ثوابت استقرار. إذ إن قيم (ΔH) السالبة الإشارة تدل على أن تفاعلات التكوين لصبغتي الأزو هي باعثة للحرارة (Exothermic). أما قيم (ΔG^0) للتفاعلات المذكورة أعلاه فقد تم حسابها من العلاقة الرياضية المعروفة الآتية :-

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

إن قيم (ΔG^0) السالبة والمبينة في الجدول (3) تؤكد على أن تفاعل تكوين صبغة الأزو الدوائية تلقائي (Spontaneous). وأخيراً فإن التغير في قيمة انتروبي التفاعل (ΔS^0) والذي قد تم حسابه من المعادلة المعروفة الآتية :-

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

وإن الإشارة السالبة للمتغير الترموديناميكي (ΔS^0) تعني أن قيم S_1 أكبر من S_2 إذ إن (ΔS^0) من الناحية النظرية يجب أن تكون سالبة الإشارة، وأن هذا ينسجم مع المركبات المدروسة وعند الدالات الحامضية المختلفة. وأخيراً فإنه تم الحصول على قيم مختلفة لكل من ΔG^0 و ΔH و ΔS^0 وذلك بسبب اختلاف الهياكل التركيبية للمركبات قيد الدراسة. وهذا متوقع ومتوافق مع العديد من الدراسات [6, 12-18].

3.3- تأثير الدالة الحامضية على ثوابت استقرار الصبغات المحضرة :

من الجدول رقم (3) يتبين ما يلي :

1- تتغير قيم ثوابت استقرار الصبغة الواحدة الناتجة عند تغيير الأوساط الحامضية لتكوينها. إذ إن الصبغة (Paracetamol+m-AP) كانت أكثر استقراراً عند pH=7 وكانت قيم ثوابت استقرارها وفق التسلسل الآتي : pH=7 < pH=5 < pH=9

2- كما أن الصبغة (Paracetamol+p-ABA) كانت أكثر استقراراً عند pH=7 أيضاً، ثم عند pH=9، ثم عند pH=5. ويعود السبب إلى أن الكاشف (p-ABA) أكثر حامضية من الكاشف (m-AP) ولهذا يكون مستقرًا في الوسط القاعدي أكثر من الوسط الحامضي.

4- الاستنتاجات: يمكن أن نستنتج من هذه الدراسة ما يأتي:

- أ- أثبتت الدراسة تكوين صبغات الأزو الملونة من تفاعل الباراسيتامول مع الكاشف المؤزوت وظهور ذروة طيفية في جهاز الأطياف الإلكترونية للصبغة المتكونة بطول موجي أعلى من الأطوال الموجية لطيفي الباراسيتامول لوحده والكاشفين المؤزوتين كل لوحده.
- ب- تبين أن النسبة المولية عند الظروف المثلى لكل صبغة أزو متكونة هي (1:1) لكل من (الدواء:الكاشف المؤزوت).
- ت- تبين أن قيم (ΔH) سالبة الإشارة، والتي تدل على أن تفاعلات التكوين لصبغتي الأزو هي باعثة للحرارة. وإن قيم (ΔG^0) سالبة الإشارة تؤكد على أن تفاعل تكوين صبغة الأزو تلقائي، فضلاً عن أن الإشارة السالبة للمتغير الترموديناميكي (ΔS^0) منسجمة مع تكوين الصبغتين.
- ث- تغير قيم ثوابت استقرار الصبغة الواحدة الناتجة عند تغيير الأوساط الحامضية لتكوينها يدل على بيان تأثير تغير الدالة الحامضية على ثوابت الاستقرار.
- ج- تغير قيم ثوابت استقرار الصبغة الواحدة الناتجة عند تغيير الكاشف المكون لها يدل على بيان تأثير تغير الهياكل التركيبية للكاشف المؤزوت على ثوابت الاستقرار.
- ح- تغير قيم ثوابت استقرار الصبغة الواحدة الناتجة 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 علمياً بظهور قيم الانتالبي السالبة التي تدل على أن التفاعل باعث للحرارة. الاستنتاجات جميعها في اعلاه متوقعة ومتوافقة مع العديد من الدراسات السابقة [6, 12-18].

5- References

- [1] J. McCrae, E. Morrison, I. MacIntyre, J. Dear, and D. Webb, "Long-term adverse effects of paracetamol—a review," *British journal of clinical pharmacology*, vol. 84, no. 10, pp. 2218-2230, 2018. <https://doi.org/10.1111/bcp.13656>
- [2] I. K. Ogemdi, "A Review on the Properties and Uses of Paracetamol," *International Journal of Pharmacy and Chemistry*, vol. 5, no. 3, pp. 31-35, 2019. [doi: 10.11648/j.ijpc.20190503.12](https://doi.org/10.11648/j.ijpc.20190503.12)
- [3] 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>
- [4] A. Azzouz and A. O. Agha, "The Influence of Temperature, pH and the Type of Oxime Isomer on the Stability Constant Values of Some Azo Dyes Formations Between Oximes and the Diazotized Sulfanilic Acid Salt," *Iraqi National Journal Of Chemistry*, no. 30, 2008. DOI:<https://www.iasj.net/iasj/download/bfd80aafd36c15ff>
- [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. DOI:[10.13140/RG.2.2.10633.16484](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10633.16484)
- [6] 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. DOI: [10.21608/EJCHEM.2022.128592.569](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.128592.569)
- [7] R. S. Al-Saffar, S. A. Zakaria, and N. S. Othman, "Spectrophotometric Determination of p-aminobenzoic acid via Diazotization and Coupling reaction," *Research Journal of Pharmacy and Technology*, vol. 14, no. 10, pp. 5313-5318, 2021. DOI:[10.52711/0974-360X.2021.00926](https://doi.org/10.52711/0974-360X.2021.00926)
- [8] G. Wyasu and B. Myek, "Synthesis of an azo dye and its cobalt complex derived from 3-aminophenol," *Communication in Physical Sciences*, vol. 6, no. 1, 2020. <https://journalcps.com/index.php/volumes/article/view/148>
- [9] 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. DOI:[10.13140/RG.2.2.10633.16484](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10633.16484)

- [10] 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. DOI: [10.13140/RG.2.2.35144.44803](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35144.44803)
- [11] A. H. Ali Mohsin, H. Al-Niemi, and M. Mahmoud, "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. DOI: [10.21608/EJCHEM.2021.87003.4241](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.87003.4241)
- [12] 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. DOI: [10.33899/EDUSJ.2005.81306](https://doi.org/10.33899/EDUSJ.2005.81306)
- [13] 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. DOI: [10.33899/EDUSJ.1999.58749](https://doi.org/10.33899/EDUSJ.1999.58749)
- [14] 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. DOI: [10.33899/EDUSJ.2012.59150](https://doi.org/10.33899/EDUSJ.2012.59150)
- [15] 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. DOI: [10.13140/RG.2.2.20064.61449](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20064.61449)
- [16] 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. DOI: [10.21608/EJCHEM.2021.87003.4241](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.87003.4241)
- [17] 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. . DOI: [10.33899/EDUSJ.1999.58749](https://doi.org/10.33899/EDUSJ.1999.58749)
- [18] 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. DOI: [10.21608/EJCHEM.2022.133953.5908](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.133953.5908)

دراسة طيفية لتأثير الدالة الحامضية على ثرموديناميكية تكوين صبغات الأزو الملونة المحضرة من تفاعل الباراسيتامول مع كاشفين مؤزوتين

عمار ياسر هاشم^{1*} ، محمد محمود حسين يونس النعيمي²

^{2,1} قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق.

الخلاصة:

تضمن البحث دراسة طيفية لتأثير الدالة الحامضية على ثرموديناميكية تكوين صبغتي الأزو المحضرتين من تفاعل الباراسيتامول مع كاشفين مؤزوتين (ميتا-أمينو فينول) و (بارا-أمينو حامض البنزويك) عند ثلاثة أوساط حامضية: حامضية ، متعادلة وقاعدية، عند درجة حرارة ثابتة (288 كلفن). درسنا الظروف المثلى لكل صبغة-أزو محضرة وكذلك النسب المولية المثلى لمكوناتها والتي كانت (1:1) لـ (دواء:كاشف). أوجدت ثوابت الاستقرار للصبغتين الأزوتين المحضرتين عند الدالات الحامضية الثلاث وعند درجات الحرارة الخمس (283 ، 293 ، 303 ، 313 و 323 كلفن). ثم درسنا العوامل التي تؤثر على قيم ثوابت استقرارها، وهي: أولاً- تأثير الدالة الحامضية: وجدنا ثوابت الاستقرار لكل صبغة من الأصباغ المحضرة عند كل pH وعند درجات حرارة مختلفة ، والتي كانت دليلاً على تحضير أصباغ الأزو المستقرة. ثانياً- تأثير درجة الحرارة: حسبنا ثوابت الاستقرار عند درجات الحرارة الخمس المذكورة أعلاه، مما سمح لنا بمعرفة أن تفاعلات تكوين أصباغ الأزو تلقائية وباعثة للحرارة وذلك من القيم السالبة لـ (ΔG° و ΔH) على التوالي ، وكذلك القيمة السالبة لـ (ΔS°) تدعم ما سبق ذكره. ثالثاً- تأثير الهياكل التركيبية: أخيراً، اختلاف الصيغة التركيبية للكاشف المؤزوت له تأثير على قيم ثوابت استقرار تكوين أصباغ الأزو المحضرة، وقد أثبت ذلك من خلال التباين في قيم ثوابت الاستقرار.