# تحضير وتشخيص طيفي لصبغة آزو مشتقة من 4-Amino Acetophenon وتحضير معقدها مع الحديد

**ضياء عبد المحسن حسن**
dhia_hassan@yahoo.com
قسم الكيمياء / كلية التربية
جامعة البصرة

**الاستلام** **02 / 09 / 2007**
**القبول** **13 / 01 / 2008**

## ABSTRACT:

Azo dye is prepared by Diazoniom salt method derive from 4-amino acetophenon and salicylic acid, the product compound is Acetophenon-4, azo-N̄,4-salicylic acid which identified by infra red spectra IR and the visible spectrum in acetone solvent.

A complex of azo dye with Ferrous is prepared and identified by visible spectrum in acetone solvent and determined molecular ratio for this complex by mole ratio method.

## الخلاصـة :

تحضير صبغة آزو بطريقة تكوين ملح الدايازونيوم مشتقة من 4-أمينو أسيتوفينون و حامض السالسايليك وكان المركب الناتج هو Acetophenon-4,azo-N̄,4-salicylic acid وشخص المركب من خلال قياس طيف الأشعة تحت الحمراء IR وطيف الأشعة المرئية في مذيب الأسيتون.

تم تحضير معقد الصبغة مع الحديد وشخص بواسطة قياس طيف الأشعة المرئية له في مذيب الأسيتون وتم تحديد النسبة الجزيئية للمعقد باستخدام طريقة النسب المولية.

## المقدمـة :

الى حد منتصف القرن التاسع عشر كانت جميع المواد الملونة مزودة من مصادر طبيعية مثل الصبغات اللاعضوية أما الصبغات العضوية الطبيعية فلها تاريخ قديم أيضاً في الاستخدام خصوصا في صباغة الأنسجة وجميع هذه الأصباغ أروماتية مصدرها من النباتات مثل صبغة Alizarin و Indigo وهناك مصدر آخر من الحشرات مثل صبغة Scarlet[1] dye kermo.

بدأ تحضير الأصباغ الصناعية عام 1856 عندما قام الأنكليزي W. H. Perkin في محاولة لتحضير Quinine حيث حصل على مادة زرقاء اللون ذات خصائص صباغة جيدة ثم أصبحت تعرف لاحقاً بـ Alnilne purple أو Mauveine ثم تم تطوير هذا العمل من خلال البحوث اللاحقة إذ أدى ذلك الى ظهور صبغات جديدة وكان لأكتشاف Kekule التركيب الجزيئي للبنزين عام 1865 الأثر الكبير في تطور الأصباغ الى بداية القرن العشرين فقد حلت الأصباغ الصناعية المحضرة محل الأصباغ الطبيعية[2].

تعتبر أصباغ الآزو اكبر مجموعة ضمن المواد الملونة العضوية Dyes المحضرة صناعياً لها القدرة على أضفاء ألوانه الى الألياف وتحتوي على مجموعة الآزو (– N = N –) (إذ ترتبط ذرات النيتروجين بذرات كاربون ذات تهجين $Sp^2$ وترتبط ذرة كاربون واحدة على الأقل بحلقة (البنزين عادة او مشتقات النفثالين) او متعددة الحلقات (مثل Pyrazolone او Thiazole) [3,4].

تحضر أصباغ الآزو بعدة طرق أشهرها طريقة تكوين ملح الدايازونيوم التي تتم بخطوتين الخطوة الأولى هي خطوة تكوين ملح الدايازونيوم Diazotisation إذ تتفاعل الأمينات الأروماتية الأولية مع حامض النتروز لتكوين ملح الدايازونيوم ويتم دخول ذرة نيتروجين ثانية للجزيئة وتكوين مجموعة الآزو، يجري التفاعل في درجة حرارة منخفضة 0-5°C لأن ملح الدايازونيوم الناتج غير مستقر.

أما الخطوة الثانية فهي عملية الأزدواج Coupling وهي عملية تعويض ألكتروفيلية بآيون الدايازونيوم الموجب الناتج من الخطوة الأولى مع مركب نيوكليوفيلي، حيث يرتبط آيون الدايازونيوم مع مركب الأزدواج في الموقع الذي يحتوي أعلى كثافة ألكترونية. تجري العملية بدرجة حرارة واطئة أيضا لمنع تجزؤ ملح الدايازونيوم[4-6].

أثبتت الدراسات ان هذه المركبات تمثل عقاقير مهمة إذ وجد بأنها تمتلك صفات مثبطة لنمو الجراثيم[7]. كما وجد بعض الباحثين بأن العديد من مركبات الآزو تستعمل في صباغة القطن والانسجة الصناعية والياف البولي بروبلين مما جعل لصبغات الآزو اهمية

صناعية كبيرة[8]، ولأهمية هذه المركبات فقد تضمن البحث الحالي تحضير وتشخيص صبغة آزو مشتقة من 4-amino acetophenon و salicylic acid وتحضير معقد الصبغة الناتجة مع الحديد الثنائي وتقدير نسبته الجزيئية.

## الجـزء العمـلي :

### 1- المواد المستخدمة :

4-أمينو أسيتو فينون 4-amino acetophenon، حامض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid، حامض السالساليك Salicylic acid، هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide ، نتريت الصوديوم odium nitrate ، ماء مقطر Distill water، بروميد البوتاسيوم Potassium bromide، أسيتون Acetone، نترات الحديديك $Fe(NO_3)_3$ .

### 2- الأجهزة المستخدمة :

1- ميزان Balance .
2- مسخن حراري Hot plate .
3- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء Infra –red spectro photometer model 500.
4- جهاز قياس طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية Spectrophotometr LKB (biochrom) Ultrospect II 4050 UV/visible)، باستخدام خلية من الكوارتز طول مسارها البصري (1cm).
5- جهاز قياس درجة الأنصهار Electro thermal melting point apparatus 9300 .

### 3- طرق العمل :

3-1 تحضير الصبغة

1- أذيـب 0.0075mole مـن 4-amino acetophenon فـي 10ml مـن حـامض الهيدروكلوريك المركز و 10ml من الماء المقطر في بيكر ووضع البيكر في أنـاء فيـه ثلج.
2- تم تبريد المحلول الى ان انخفضت درجة حرارته الى ($0-5^oC$).
3- حضر محلول 0.0075mole من نتريت الصوديوم في 5ml من الماء المقطر.
4- أضيف المحلول الأخير على شكل دفعات صغيرة من 3-2 قطرة الى المحلول الأول مـع الاستمرار بالتحريك والحفاظ على درجة الحرارة تحت $5^oC$ .

5- حضر محلول 0.0075mole من Salicylic acid في 25ml من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم مع المحافظة على درجة الحرارة أقل من 5°C.
6- تم تحريك المحلول (5) بشدة وأضيف اليه محلول الدايازونيوم المحضر سابقاً.
7- ترك المزيج حوالي 20Min مع التحريك بين فترة وأخرى.
8- رشح المزيج خلال قمع ترشيح ثم غسل الراسب بالماء ثم تم تجفيف المركب.
9- تم عمل أعادة بلورة للمركب الناتج بأستخدام الماء المقطر كمذيب فتم الحصول على بلورات برتقالية اللون.
10- تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء IR للصبغة المحضرة باستخدام تقنية قرص بروميد البوتاسيوم KBr .
11- تم قياس طيف الأشعة المرئية للصبغة بتركيز $1x10^{-6}M$ باستخدام الأسيتون كمذيب.

3-2 تحضير المعقد (صبغة+نترات الحديديك) :

1- تم تحضير معقد صبغة الآزو المحضرة مع مركب نترات الحديديك بنسبة (1:1) وبتركيز $1x10^{-3}M$ وباستخدام الأسيتون كمذيب وكان المعقد بني اللون.
2- تم قياس طيف الأشعة المرئية للمعقد بطول موجي يراوح بين 360-670nm إذ تم تحديد قيمة الطول الموجي الأقصى للمعقد والتي كانت 490nm .

3-3 طريقة النسب المولية :

1- تم تحضير المعقد بنسب مختلفة من الفلز والليكاند M/L وبتركيز $1x10^{-3}M$ حسب الجدول (1).
2- تم قياس طيف الامتصاص الألكتروني للمحاليل المحضرة عند $\lambda_{max}$ المحددة للمعقد 490nm ولكل نسبة.
3- رسمت علاقة بين النسب المحضرة M/L وطيف الامتصاص الألكتروني ومن رسم مماس للمنحني تم تحديد النسبة الجزيئية للمعقد.

## النتائج والمناقشة :

تم تحضير المركب Acetophenon-4,azo-N,4-salicylic acid حسب المعادلة (1) [5] ، وتم التأكد من نقاوة المركب بأستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC باستخدام الإيثانول كمذيب وقياس درجة الانصهار التي كانت 223°C والتي تختلف عن درجات الانصهار للمواد المتفاعلة والتي كانت 106°C للمركب 4-amino acetophenon و 160°C للمركب Salicylic acid .

يبين الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة المحضرة حيث يلاحظ من خلال هذا الطيف أهم الحزم المتوقع ظهورها وهي حزمة آصرة الآزو N=N والتي تثبـت تكـون الصبغة والتي ظهرت واضحة في الموقع $1580cm^{-1}$ من الطيف كما ظهرت حزمة عريضة في المدى $3000\text{-}3400cm^{-1}$ والعائدة للاهتـزاز الاتـساعي لمجموعـتي الهيدروكـسيل O–H الفينولية والكاربوكسيلية التي ظهرت بشكل متداخل أما حزمة الآصرة C=O الكيتونية بشكل حاد في الموقع $1675cm^{-1}$ أما حزمة الآصرة C=O الكاربوكسيلية فظهرت في الموقع $1609cm^{-1}$ وظهور بقية الحزم التي تدل على صحة تكوين المركب والموضحة في الجـدول (2) [9-11].

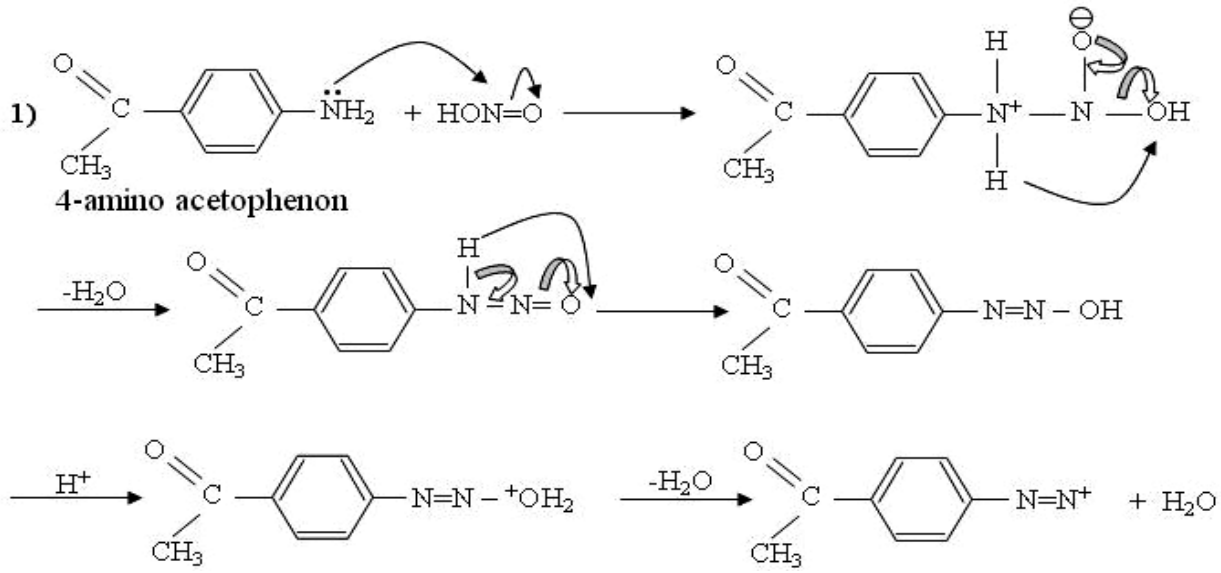
وظهر مدى الامتصاص لطيف الأشعة المرئية في الشكل (2) ضمن المـدى (330-500nm) ضمن المنطقة المرئية لأن الصبغة ملونة تمتص في المنطقة المرئية، يعزى ظهور حزمة الامتصاص لطيف الأشعة المرئية للصبغة عند $\lambda_{max}$ 390nm الى الانتقـال $\pi^* - \pi$ بسبب النظام المتعاقب للآصرة المزدوجة الموجود في مركب الصبغة كما يظهر أيضاً الانتقال $n - \pi^*$ لكنه يكون محجوب بالأنتقال $\pi - \pi^*$ لأن طاقة الانتقال $n - \pi^*$ أقل مـن طاقـة الانتقال $\pi - \pi^*$ ، أما بالنسبة للانتقالات $\sigma - \sigma^*$ و $n - \sigma^*$ فأنها تحتاج الى طاقة عالية جداً وتحدث في منطقة أقل من 200nm .

يلاحظ من خلال الشكل (3) طيف الأشعة المرئية لمعقد الحديد والـصبغة باسـتخدام الأسيتون بوصفه مذيباً إذ يلاحظ أن $\lambda_{max}$ للمعقد كانـت 490nm حيـث تعـزى للانتقـال الألكتروني $\pi - \pi^*$ بسبب النظام المتعاقب للآصرة المزدوجة لمركب الصبغة، في حين كانت $\lambda_{max}$ للصبغة 390nm أي ان تكوين المعقد قد أزاح $\lambda_{max}$ للصبغة إلى أطـوال موجيـة أعلى في المنطقة المرئية.

تم حساب النسبة الجزيئية للمعقد (الصبغة+الحديد) باستخدام طريقة النـسب الموليـة Mole ratio قيست قيم الامتصاص مقابل تركيز (الصبغة+الحديد) إذ أعطـى شـكل كمـا موضح في الشكل (4) وعند رسم مماسين للخط المنحني أعطى تقاطع المماسين نقطـة عنـد نسبة 2 مما يدل على أن نسبة تكوين المعقد (صبغة/حديد) هي (1:2) [11-13].

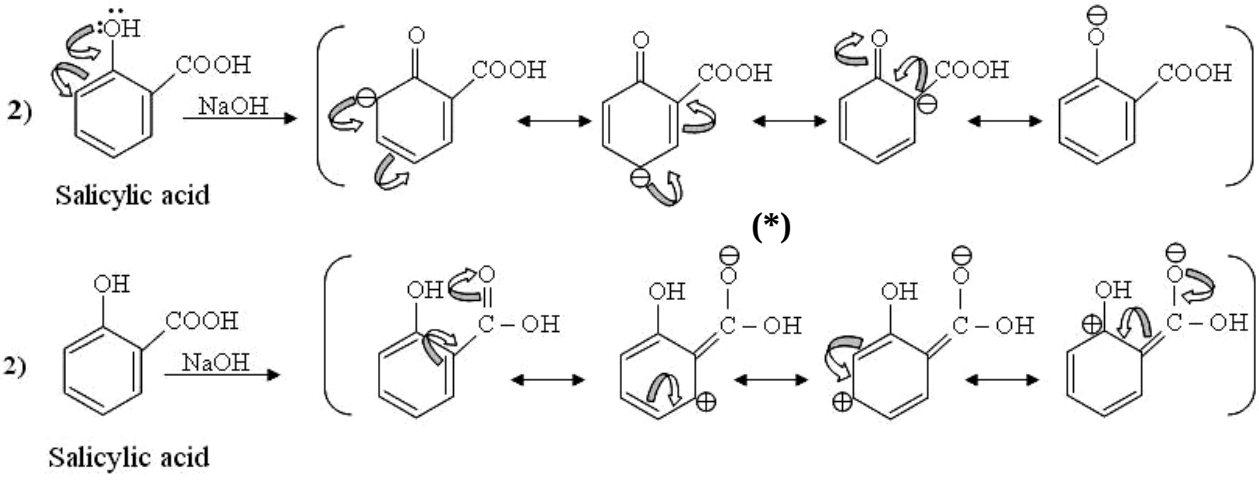
## الميكانيكية المقترحة لتحضير الصبغة :

### 1- خطوة تكوين ملح الدايازونيوم.

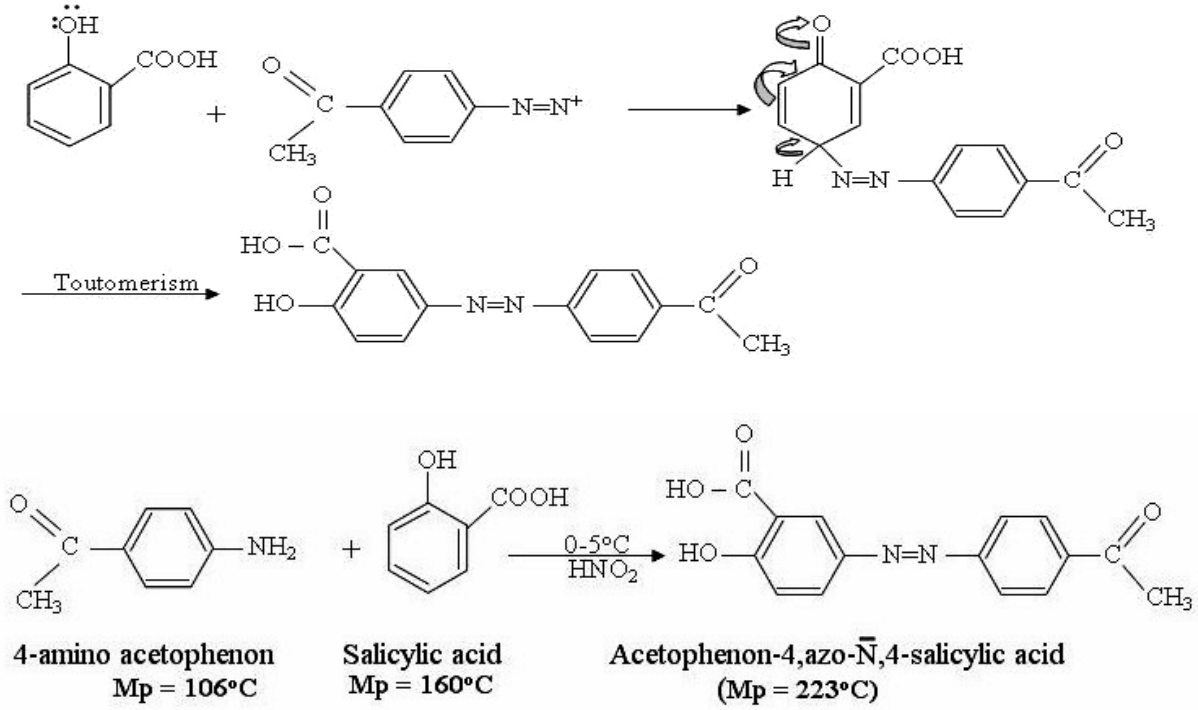



### 2-خطوة الأزدواج :

أ- مجموعة الهيدروكسيل مجموعة دافعة توجه نحو الموقع *o*– و *p*– أما بالنسبة لمجموعـة الكاربوكسيل فهي مجموعة ساحبة توجه نحو الموقع *m*– حسب المركبات الوسطية التالية :




يرتبط المركب الوسطي (*) مع ملح الدايازونيوم كونه أكثر قدرة على التفاعل في الموقع *p*– بسبب عدم وجود الأعاقة الفراغية كما في الموقع *m*–



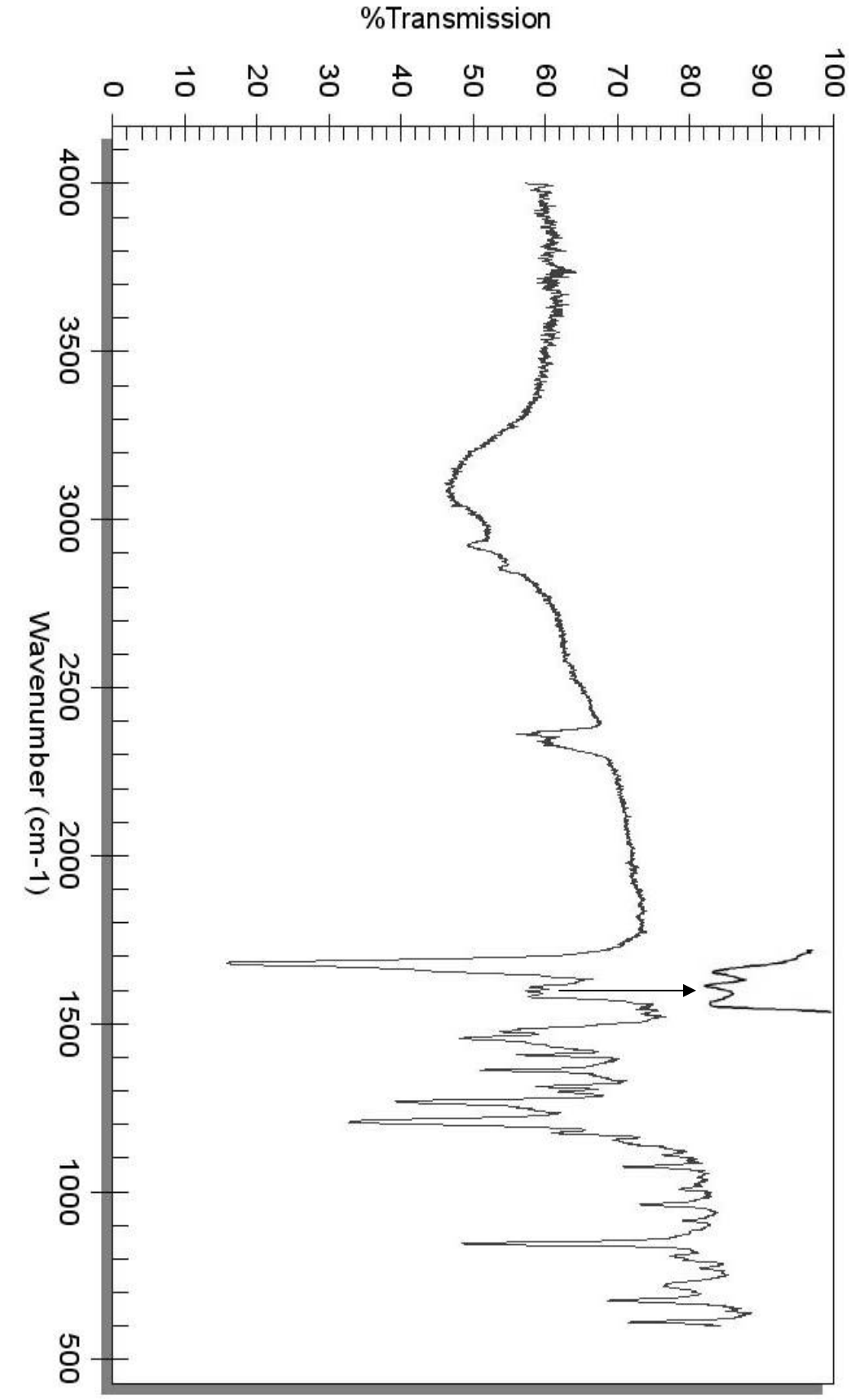

**المعادلة (1) تحضير صبغة الآزو.**

**الجدول (1): نسب وحجوم (الفلز:الصبغة) المستخدمة.**

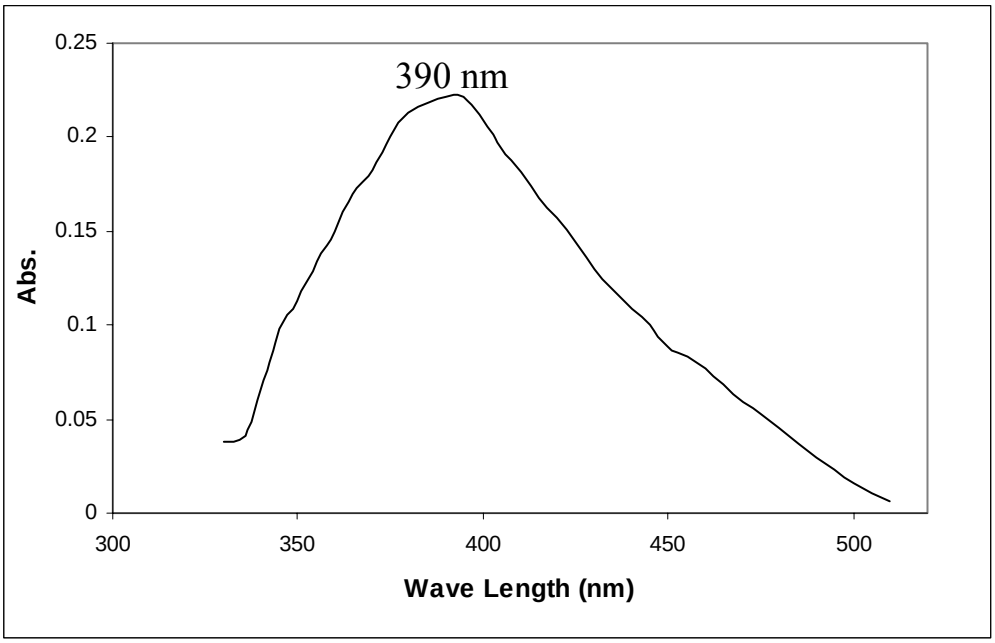
| M | L | $V_M$ (ml) | $V_L$ (ml) |
|---|---|---|---|
| 4 | 1 | 4 | 1 |
| 3 | 1 | 3.75 | 1.25 |
| 2 | 1 | 3.33 | 1.67 |
| 1 | 1 | 2.5 | 2.5 |
| 1 | 2 | 1.67 | 3.33 |
| 1 | 3 | 1.25 | 3.75 |
| 1 | 4 | 1 | 4 |

**الجدول (2): مواقع حزم أمتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للصبغة المحضرة**

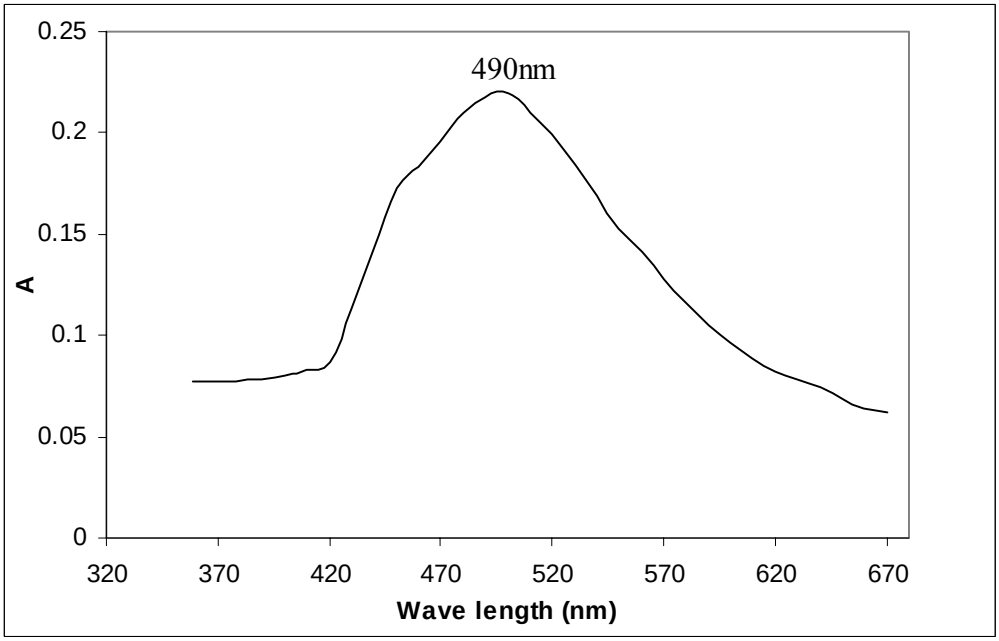
| موقع الحزمة ($cm^{-1}$) | الآصرة |
|---|---|
| 3000-3400 | O – H (Phenolic) & O – H (Carboxylic acid) |
| 2900 | – $CH_3$ asy. |
| 2835 | – $CH_3$ sy. |
| 1675 | C = O Keton |
| 1609 | C = O Carboxylic |
| 1597 | C = C Aromatic |
| 1580 | N = N |
| 1315 | C – O Carboxylic |
| 1210 | C – O Phenolic |
| 1270 | C – N |



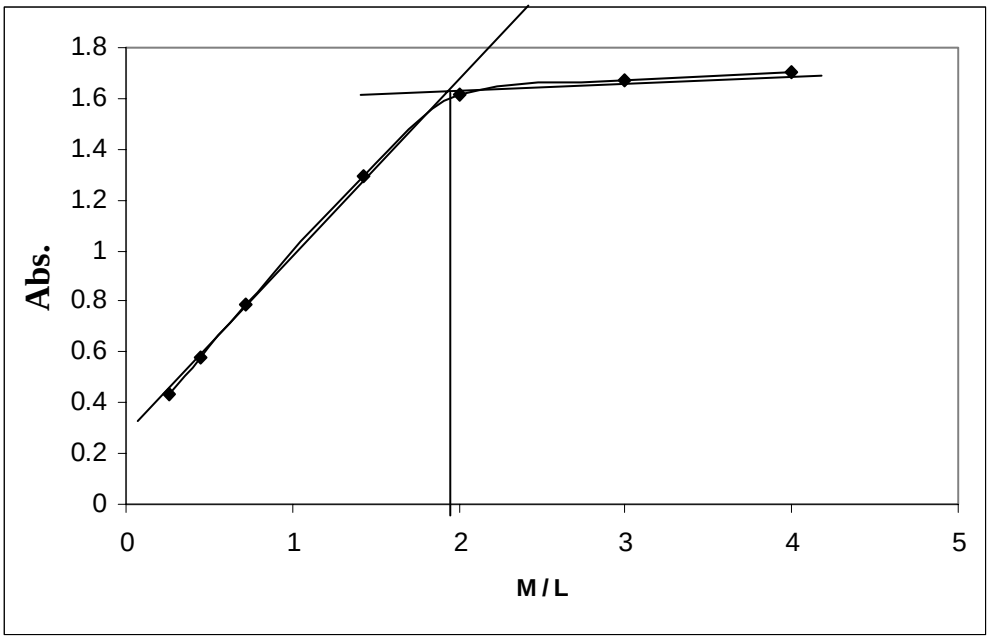

**الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء IR للصبغة المحضرة**




**الشكل (2): طيف الأشعة المرئية للصبغة في الأسيتون**




**الشكل (3): طيف الأشعة المرئية لمعقد (الصبغة+الحديد) في الأسيتون.**




**الشكل (4): طريقة النسب المولية mole ratio لحساب النسبة الجزيئية للمعقد عند الطول الموجي الأقصى 490nm**

## الـمصـادر :


**1-** Welham A., The theory of dyeing, J. Soc. Dyers Colour., 116, 140, (2000).

**2-** Van Der Zee F. P., Ph.D. Thesis, Wageningen University, Netherlands, (2002).

**3-** Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, (2002).

**4-** ذنون محمد عزيز بيريادي، "كيمياء اللواصق والأصباغ والأطلية البوليمرية"، جامعـة بغداد، (1990).

**5-** سلوى عبد القادر، جواد كاظم الخفاجي، عمار هاني الدجيلي، محمد صادق المهـداوي، "الكيمياء الصناعية العملي"، جامعة بغداد، (1988).

**6-** محمد وجدي واصل، "أسس الكيمياء الصناعية"، دار الفجر، القاهرة، (2005).

**7-** Hamada,Y. and Shiotsu, A., Yakugak Uzasshi, 84, 308, (1964).

**8-** Lazaris, YA. A. and Veksler, R. I. Vop. Med. Khim, B, 256, (1967).

**9-** Robert M. Silverstein & F. X. Webster, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5th edition, John Wiley & sons, New York, (1998).

**10-** Khawla S. A., M.Sc. Thesis, Basrah University, Iraq, (2000). (In Arabic)

**11-** Ali A. Falih, M.Sc. Thesis, Basrah University, Iraq, (1996). (In Arabic)

**12-** Lamia A., M.Sc. Thesis, Basrah University, Iraq, (2004). (In Arabic)

**13-** فتحي أحمد عبيد، "طرق التحليل الآلي"، جامعة الموصل، (1990).