

دراسة الظروف المثلى لتكوين بعض أصباغ الازو أيميين الفينولية الناتجة من مفاعلة ٤,٢ - ثنائي-هايدروكسي بنزالدهايد ومشتقاته الایمینیة الأخرى مع كاشف حامض السلفانليك المؤزوت بدوال حامضية مختلفة

عادل سعيد عزوز محمد محمود النعیمی

قسم الكيمياء / كلية التربية  
جامعة الموصل / الموصل - العراق

القبول

٢٠٠٨ / ٠٣ / ٠٣

الاستلام

٢٠٠٧ / ٠٩ / ١٠

### Abstract

The main object of the study is concerned with studying optimal conditions for the azo dyes formed by the reactions of the mother compound 2,4-dihydroxy benzaldehyde and its twelveth imine derivatives in the forms of oxime and Schiff bases by the spectrophotometric method, at different experimental pH's.

This study include several experimental factors as volume of reagent, best volume of a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  base to obtain the desired pH, order of addition, development time with stability period and optimal wavelengths of the dye complexes. The study comes to a conclusion that each of the experimental factors just mentioned depends primaraly on the chemical structure of imines.

The stoichiometry for all formede dyes under study, are determined by using a mole ratio method and founded to be of types 1:1.

### خلاصة

يهدف البحث إلى إيجاد الظروف المثلى لتكوين بعض أصباغ الازوتة الناتجة من مفاعلة المركب الام ٤,٢ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد ومشتقاته الایمینیة الأخرى البالغة اثنا عشر مركباً وبالهيئتين الاوكزيمية او على شكل قواعد شيف وبالطريقة الطيفية وبدلات حامضية مختلفة.

شملت الدراسة عوامل تجريبية مختلفة مثل حجم الكاشف و أفضل حجم لقاعدة  $Na_2CO_3$  للحصول على الدالة الحامضة المطلوبة و تسلسل الإضافة و زمن الظهور و زمن الاستقرار وأفضل طول موجي لمعدقات الأصباغ. أثبتت الدراسة هذه أن كافة العوامل التجريبية المذكورة تواءم أساساً على الهيئة التركيبية للأيمينين. كما عينت نسب مكونات الأصباغ قيد الدراسة، باستخدام طريقة النسب المولية وكانت من نوع ١:١ لكافة الأصباغ الازو قيد الدراسة.

### المقدمة

نظراً للتطبيقات المتعددة لمركبات الایمینات في المجالات الحياتية<sup>١-٢</sup> والطبية<sup>٣-٤</sup> و التحليلية<sup>٥</sup> و الصناعية<sup>٦-٧</sup> وأمور أخرى<sup>٨</sup>. تعد أملاح الدايزونيوم من المركبات المهمة المستخدمة في تحضير العديد من المركبات العضوية، ومنها أصباغ الازو. ويدعى تفاعل تكوين أصباغ الازو بتفاعل الاقتران<sup>٩</sup>، ويجرى الاقتران بين مركبين احدهما ملح الدايزونيوم والأخر فينول او امين اروماتي<sup>٩-١١</sup>. وغالباً ما يحدث الاقتران بموقع بارا بالنسبة إلى مجموعة الامين او مجموعة الهيدروكسيل. وفي مجال تفاعلات الازونة قام عزوز<sup>١٢</sup> وأخر بدراسة ثرموديناميكية وتوتومية لمركب بنزلدين اورثو هايدروكسي انيلين عند اقترانه مع ملح حامض السلفانليك المؤزوت والذي تضمن دراسة توتومية بالهيئتين السائلة والغازية للمادة. إذا توصل البحث إلى تطوير طريقة لتقدير كميات ضئيلة من المركب المذكور بدالة حامضية مت عادلة. أكدت نتائج البحث بأن الهيئة الاينولية في المركب هي السائدة والمدعمة بقيمة  $\Delta G$  الموجية والبالغة قيمتها  $kJ.mole^{-1}$  ١.٩، كذلك حسب قيم  $\Delta H$ ،  $\Delta S$  والبالغة قيمتها  $kJ.mole^{-1}$  -٣.٦ و  $kJ.deg^{-1}$  -١٨.٠ على الترتيب.

وهذا البحث يتضمن دراسة الظروف المثلى لتكوين بعض أصباغ الازو أييمين الفينولية والناتجة من مفاعلة ٢،٤ - ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد ومشتقاته الايمينية الأخرى مع كاشف حامض السلفانليك المؤزوت بدوال حامضية مختلفة وبالطريقة الطيفية. تشمل الطريقة المذكورة تواءم عدة متغيرات فيزيائية هامة لغرض الوصول إلى أفضل الظروف لتكوين الأصباغ المختلفة والتي ستكون هامة بدراسات أخرى لاحقة.

### العملي

إن المواد الكيميائية المستعملة خلال البحث مجهزة من شركات Fluka السويسرية، BDH البريطانية و PRS الاسبانية وهي هايدروكسيد الصوديوم، ريسو سنول، سيانيد الزنك، هايدروكسيل امين الهايدروكلوريد و ٤,٢- ثنائي نثرو هايدرازين و اورثو و ميتا وبارا امينو فينول و ٢,١ و ٤,١- ثنائي امينو بنزين و انيلين و اورثو و ميتا وبارا - تولدين و اورثو، ميتا وبارا - نثروانيلين.

### طرائق التحضير للمركبات :-

١. ٤,٢ ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد<sup>(11)</sup> :-

يوضع ٢٠غم من الريسورسنول، ١٧٥ملتر من الايثر المجفف بالصوديوم، و ٤٠غم من مسحوق سيانيد الزنك غير المائي في دورق دائري سعته ٥٠٠ملتر ذي عنقين، مربوط من احد العنقين بمكثف يمر فيه ماء بارد متصل بمصيدة غاز فارغة، ومتصلة بمصيدة ثانية حاوية على حامض الكبريتيك المركز، والتي تتصل بدورها بمصيدة ثالثة حاوية على محلول NaOH، التي تتصل بقنينة حاوية على الماء لإذابة غازي HCL و HCN الموجودين في حيز التفاعل . ويستعمل العنق الثاني من الدورق يستعمل لإمرار HCL . بعد ربط الجهاز بمحرك مغناطيسي، يستمر إمرار الغاز والتحرك لمدة ساعة ونصف ساعة حتى يختفي مسحوق سيانيد الزنك . بعدها يرشح المحلول ويبرد ثم ينفصل الناتج بالترشيح وتجري عملية إعادة بلورة الناتج بالماء فينفصل ١٢غم من الالدهايد الذي درجة انصهاره (١٣٤-١٣٦) م° .

٢. تحضير سن و أنتي ٤,٢- ثنائي - هايدروكسي بنزالدوكزيم.

حضرت هاتان مادتان بطريقة معروفة في الأدبيات<sup>(١٢)</sup> . الايزومرسن تمكنا من الحصول عليه بمفاعلة ٤,٢- ثنائي - هايدروكسي بنزالدهايد مع NH<sub>2</sub> OH.HCL بوجود قاعدة NaOH والذي حول الى الايزومر أنتي بعد إمرار غاز HCL .

٣. تحضير قواعد شيف

حضر الاثنا عشر قاعدة شيف قيد الدراسة وفق الطريقة المعروفة في الأدبيات<sup>(١)</sup> وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة من ٤,٢ - ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد مع الامين المناسب وفي وجود اقل كمية ممكن من الايثانول ولغرض تكوين محلول ايزوتروبي . الجدول (١) يوضح أرقام و أسماء و رموز و بعض الخواص الفيزيائية للمركبات قيد الدراسة مع الصيغة التركيبية لها .

٤. تحضير المحاليل

أ - حضر كاشف  $M \times 10^{-3} \times 2$  من ملح الدايزونيوم المشتق من حامض السلفا نليك بطريقة قياسية<sup>13</sup>. الأخير خفف إلى تركيز  $M \times 10^{-3}$ . كما حضرت تراكيز  $M \times 10^{-3}$  من المركبات بألرقام ١-١٥ في الماء المقطر.

ب حضرت المحاليل  $M \times 0.1$  من كربونات الصوديوم كقاعدة و  $2N$  من حامض الهيدروكلوريك بطرق قياسية<sup>١٤</sup>، هذه المحاليل تستعمل لضبط الدوال الحالمضية للمعدتات عند القيم المطلوبة والموضحة في الجداول القادمة.

### الأجهزة المستخدمة :-

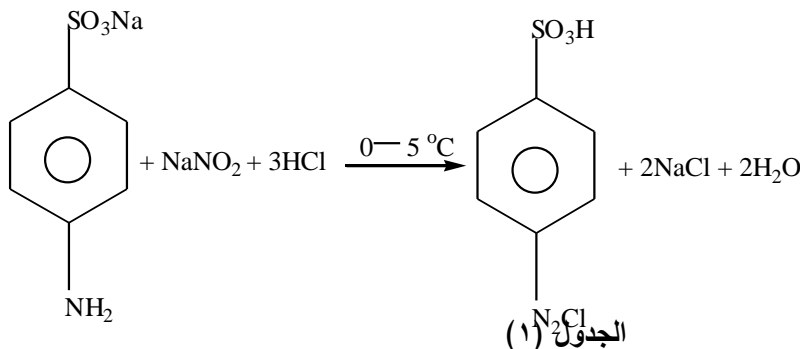
١. جهاز المطياف الفوتو متري ثنائي المسار و الحاوي على حاسوب صنع شركة Shimadzu موديل ١٦٠١ و الذي فيه قيس الشكل (١) فقط.
٢. جهاز أحادي المسار Cecil موديل 1011 /CE 1000 لقياس  $\lambda_{max}$  للكواشف العضوية المحضرة والمعدتات . كما استخدمت خلايا كوارتز ذات أبعاد  $1 \times 1 \times 3$  سم<sup>٣</sup>. قيست جميع المحاليل ضد المحلول الصوري بعدت تثبيت درجات الحرارة في مسعر حراري.
٣. حمام مائي L 200 نوع Memmert صنع شركة Searle لغرض تنظيم درجات الحرارة للقياسات المطلوبة.

### النتائج و المناقشة

تُعد طريقة<sup>[١٥]</sup> تفاعل الأزوتة من الطرائق الحساسة والواسعة التطبيق في تقدير كميات ضئيلة من الفينول أو المركبالت الفينولية الأخرى، مُنتجةً بذلك صبغةً ملونة.

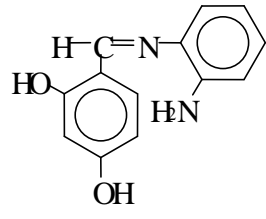
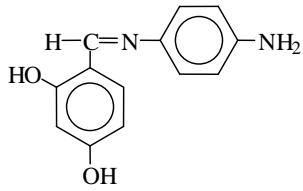
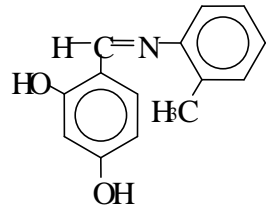
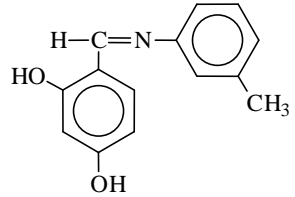
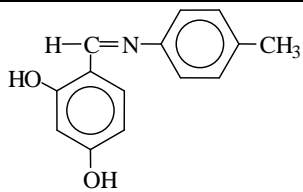
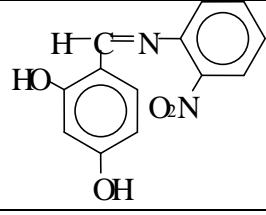
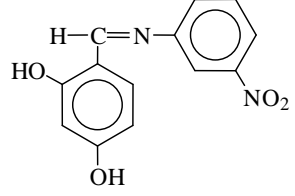
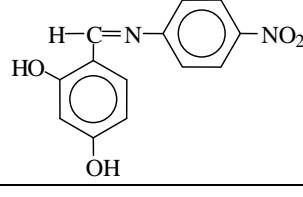
إن تفاعل تكوين الصبغة يحدث وفق المراحل<sup>[١٥,١٦]</sup> الآتية :-

١. تحول ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك إلى حامض السلفانيليك المؤزوت وفق المعادلة الآتية:-

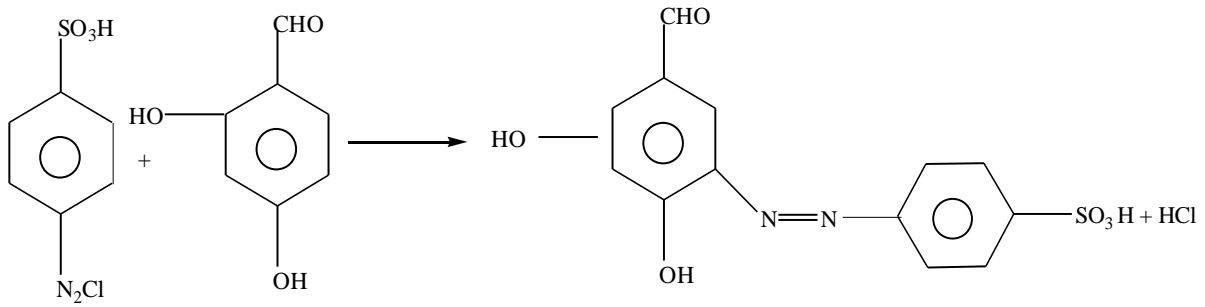


أرقام وأسماء ورموز وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة مع الصيغ التركيبية لها

Comp. No.	Symbol of 2,4-Comp. Derivatives	Nomenclature	Colour	m.p. (°C)	Structure
1	DHBAL	2,4-dihydroxy benzaldehyde	وردي فاتح	134-136	
2	Syn DHBO	Syn-2,4-dihydroxy benzaldoxime	حليبي	188-190	
3	Anti DHBO	Anti-2,4-dihydroxy benzaldoxime	عديم اللون	110-112	
4	DHBA	2,4-dihydroxy benzylidene aniline	بني داكن	-	
5	DHB-o-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-hydroxy aniline	بني	-	
6	DHB-m-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-hydroxy aniline	بني فاتح	-	
7	DHB-p-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-hydroxy aniline	بني	-	

8	DHB-o-AA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-amino aniline	رمادي	-	
9	DHB-p-AA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-amino aniline	بني	-	
10	DHB-o-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-methyl aniline	بني	-	
11	DHB-m-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-methyl aniline	بني فاتح	-	
12	DHB-p-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-methyl aniline	بني	-	
13	DHB-o-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-nitro aniline	برتقالي	-	
14	DHB-m-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-nitro aniline	اصفر	-	
15	DHB-p-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-nitro aniline	اصفر	-	

٢. تفاعل اقتران (Coupling) حامض السلفانيليك المؤزوت مع المركبات قيد الدراسة وكما يأتي :-



حيث يلاحظ أن مجموعة الآزو تفتقر في الموقع بارا<sup>[15]</sup> بالنسبة إلى المجموعة الفينولية، وفي حالة إشغال الموقع المذكور، فهناك احتمالية ارتباط مجموعة الآزو في الموقع أورثو، وبدرجة أقل.

#### دراسة الظروف المثلى لصبغة الآزو الناتجة من مفاعلة (2 ، 4 - ثنائي

#### هيدروكسي بنزالديهايد) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت :

(١) إيجاد الطول الموجي

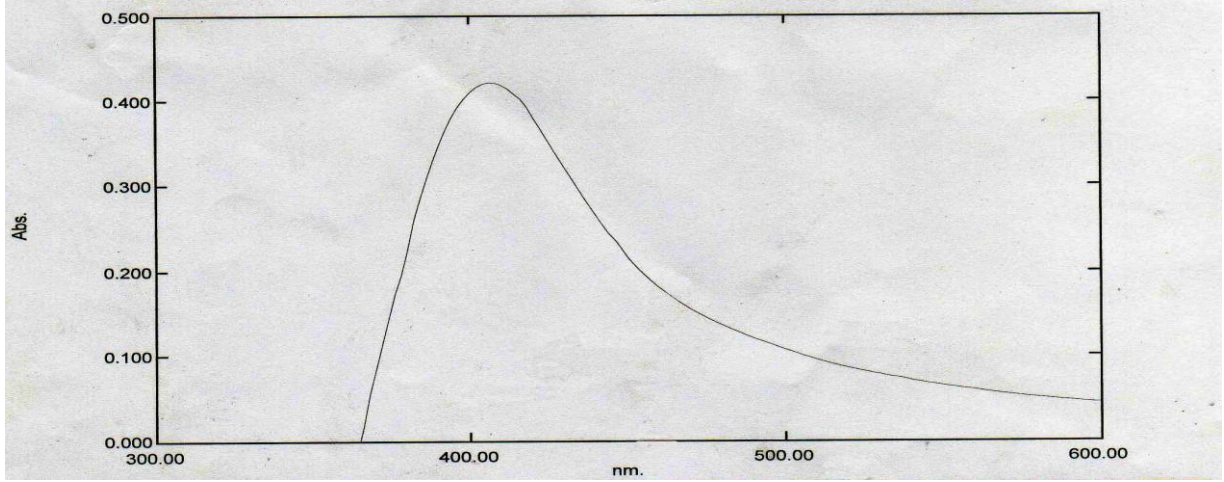
تعتبر هذه الدراسة الأولية مهمة و ضرورية لمعرفة الطول الموجي قبل الوصول إلى الظروف المثلى.

يُحضّر محلول صبغة الآزو بعد مزج (0.2ml) من ( $10^{-3}M$ ) من (2 ، 4 - ثنائي هيدروكسي بنزالديهايد) مع (0.2ml) من ( $10^{-3}M$ ) من الكاشف مع (0.3ml) من (0.1M) من كاربونات الصوديوم (القاعدة) في قنينة حجمية سعة (10ml) وتكمل بالماء المقطر إلى حد العلامة، ويقاس الطيف للمحلول مقابل المحلول الصوري (Blank) لذلك المحلول، وعند أطوال موجية مختلفة في المدى (400 – 500nm)، وكما موضح أدناه :-

Blank = 0.2ml of ( $10^{-3}M$ ) Reagent + 0.3ml of (0.1M)  $Na_2 CO_3$

Sample = 0.2ml of  $10^{-3}M$  (DHBAL) + 0.2ml of ( $10^{-3}M$ ) Reagent + 0.3ml of (0.1M)  $Na_2 CO_3$

وبذلك يتم الحصول على الشكل (١) :-



الشكل (١) : طيف الاشعة فوق البنفسجية لصبغة الازو الناتجة من مفاعلة (DHBAL) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت عند درجة حرارة (30°C)

يتضح من ال شكل (١) أن الطول الموجي عند أعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) هو (406nm) وهذا يمثل أفضل طول موجي قبل تعيين الظروف ال مثلى الكلية . الحقيقة ان إعادة الفحص ( $\lambda_{max}$ ) بجهاز أحادي المسار المذكور في البحث أعطى حزمة امتصاص عند ٤٢٣nm . ان فروقات ١٧nm بالطوال الموجية بين أجهزة الطيف أحادية و ثنائية المسار متوقعة في الادبيات<sup>٩</sup> .

## ٢- تأثير حجم الكاشف (Effect of Reagent Volume)

تُحضّر محاليل مختلفة بعد مزج حجوم مختلفة من ( $10^{-3}M$ ) من كاشف ملح حامض السلفانيليك المؤزوت مع حجوم ثابتة من ( $10^{-3}M$ ) من المركب الأول (DHBAL) مع حجوم ثابتة من (0.1M) من القاعدة (كاربونات الصوديوم) في قنينة حجمية سعة (10ml)، تكمل بالماء المقطر إلى حد العلامة، وتقاس الأطياف الالكترونية لكل محلول مقابل المحلول الصوري له، وعند طول موجي (423nm.)، ودرجة حرارة (30°C)، وبذلك يتم الحصول على الجدول الآتي:-



## الجدول (2)

تأثير حجم الكاشف على امتصاص صبغة الآزو الناتجة من مفاعلة (DHBAL) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت عند طول موجي (423nm.) ودرجة حرارة (30°C)

مل حجم (DHBAL) (10 <sup>-3</sup> M)	مل حجم الكاشف (10 <sup>-3</sup> M)	مل حجم القاعدة (0.1M)	Absorbance
0.2	0.1	0.3	0.064
0.2	0.2	0.3	0.075
0.2	0.3	0.3	0.036
0.2	0.4	0.3	0.020
0.2	0.5	0.3	0.0430
0.2	0.6	0.3	-
0.2	0.7	0.3	0.001
0.2	0.8	0.3	0.092
0.2	0.9	0.3	0.144
0.2	1.0	0.3	0.143
0.2	1.25	0.3	0.133

نلاحظ من الجدول (2) أن أفضل حجم للكاشف الذي يتمثل بأعلى امتصاص يبلغ (0.9ml) من الكاشف لكل (0.2ml) من المادة المدروسة.

## 3- تأثير حجم القاعدة (Effect of Base Volume)

بعد معرفة الحجم الأمثل للكاشف المتفاعل مع 0.2 ملتر من المركب (DHBAL) أُضيفت إليهما حجومات مختلفة من القاعدة (0.1M) كاربونات الصوديوم في قناني حجمية سعة (10ml) تكمل بالماء المقطر إلى حد العلامة . وللحصول على الدالات الحامضية المختلفة، تقاس الأطياف الالكترونية لكل محلول مقابل المحلول الصوري له عند طول موجي يبلغ (423nm.) ودرجة حرارة (30°C)، وبذلك يتم الحصول على النتائج المدرجة في الجدول (3).

## الجدول (3)

تأثير حجم القاعدة في امتصاص صبغة الأزو الناتجة من مفاعلة (DHBAL) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت عند طول موجي (423nm.) ودرجة حرارة (30°C)

مل حجم DHBAL (10-3M)	مل حجم الكاشف (10 <sup>-3</sup> M)	مل حجم Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1M)	Absorbance	pH
0.2	0.9	0.1	0.027	2.910
0.2	0.9	0.15	0.051	3.301
0.2	0.9	0.175	0.142	5.444
0.2	0.9	0.2	0.136	5.790
0.2	0.9	0.25	0.173	6.386
0.2	0.9	0.3	0.132	6.759
0.2	0.9	0.35	0.106	7.106
0.2	0.9	0.4	0.063	7.361
0.2	0.9	0.5	0.061	8.727
0.2	0.9	0.6	0.048	9.170
0.2	0.9	0.7	0.093	9.368
0.2	0.9	0.8	0.176	9.573
0.2	0.9	0.9	0.090	9.612

يتبين من الجدول (٣) أنه عند إضافة (0.175ml) من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> نحصل على محلول حامضي (pH=5.4) وعند إضافة (0.35ml) منها نحصل على محلول متعادل تقريباً (pH=7.1). أما عند إضافة (0.6ml) من القاعدة نحصل على محلول قاعدي (pH=9.2). بذلك يكون التركيز النهائي لتفاعل الأزوتة بقنينة حجمية سعة ١٠ مللتر هو ١٠<sup>-٥</sup> M. إن سبب اختيار كاربونات الصوديوم لوصفها قاعدة في دراستنا هذه هو أنها تعطي أعلى امتصاص لأصباغ الأزو بالمقارنة مع القواعد الضعيفة الأخرى.

#### 4- تسلسل الإضافة (Order of Addition)

تُعد هذه الفقرة هامة للحصول على زيادة في استقرارية الصبغة والمعززة بزيادة امتصاصيتها، إذ تؤخذ الحجوم المثلى لكل من (DHBAL)، الكاشف والقاعدة وتوضع في قناني حجمية سعة (10ml) وحسب ستة تسلسلات، وتخفف بالماء المقطر إلى حد العلامة، من ثم تقاس الامتصاصية لكل صبغة مقابل المحلول الصوري لها وبنفس التسلسل، وعند الطول الموجي (423nm.)، وفي دالات حامضية (pH) محددة بالقيم (5.4، 7.1 و 9.2)، وكما في الجدول (٤).

## الجدول (٤)

تأثير تسلسل الإضافة في امتصاص صبغة الآزو الناتجة من مفاعلة (DHBAL) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت عند (423nm.) وفي دالات حامضية مختلفة وعند درجة حرارة (30°C)

pH	No.	Order of Addition	Absorbance
5.4	1.	0.2ml DHBAL + 0.9ml Reagent + 0.175ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.051
	2.	0.2ml DHBAL + 0.175ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent	0.143
	3.	0.9ml Reagent + 0.175ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml DHBAL	0.122
	4.	0.9ml Reagent + 0.2ml DHBAL + 0.175ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.166
	5.	0.175ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml DHBAL + 0.9ml Reagent	0.164
	6.	0.175ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9 Reagent + 0.2ml DHBAL	0.205
7.1	1.	0.2ml DHBAL + 0.9ml Reagent + 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.101
	2.	0.2ml DHBAL + 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent	0.065
	3.	0.9ml Reagent + 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml DHBAL	0.108
	4.	0.9ml Reagent + 0.2ml DHBAL + 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.088
	5.	0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml DHBAL + 0.9ml Reagent	0.083
	6.	0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent + 0.2ml DHBAL	0.147
9.2	1.	0.2ml DHBAL + 0.9ml Reagent + 0.6ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.023
	2.	0.2ml DHBAL + 0.6 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent	0.040
	3.	0.9ml Reagent + 0.6ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml DHBAL	0.082
	4.	0.9ml Reagent + 0.2ml DHBAL + 0.6ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.027
	5.	0.6ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml DHBAL + 0.9ml Reagent	0.035
	6.	0.6ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent + 0.2ml DHBAL	-

نلاحظ من الجدول (٤) أن أفضل تسلسل إضافة والمدعم بأعلى قيمة للامتصاصية وفي الدالات الحامضية (5.4 ، 7.1 و 9.2) هو (قاعدة، كاشف، الديهايد )، (قاعدة، كاشف، الديهايد )، (كاشف، قاعدة، الديهايد ) وعلى الترتيب . مع ملاحظة عدم الحصول على قيمة امتصاص عند التسلسل الأخير للدالة الحامضية (pH = 9.2) والذي يعني عدم استقرار المعقد عند ذلك التسلسل.

## ٥ - أفضل طول موجي (Optimum Wave Length)

بعد الحصول على الظروف المثلى عملياً للمركب (DHBAL) مع الكاشف والقاعدة، أصبح من المناسب اختبار الطول الموجي الأمثل عند الدالات الحامضية الثلاث المحددة مسبقاً، وذلك بتحضير الصبغة بالظروف المثلى المذكورة سابقاً، ويقاس الامتصاص لكل صبغة مقابل المحلول الصوري لها، وعند أطوال موجية مختلفة ودرجة حرارة ثابتة هي (30°C)، وكما يأتي

-:

(٥) الجدول

تأثير الطول الموجي  $\lambda_{max}$  في امتصاص صبغة الآزو الناتجة من مفاعلة (DHBAL) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت عند دالات حامضية مختلفة ودرجة حرارة (30°C)

at pH = 5.4 Sample = 0.175ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent + 0.2ml DHBAL				at pH = 7.1 Sample = 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent + 0.2ml DHBAL				at pH = 9.2 Sample = 0.9ml Reagent + 0.6ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml DHBAL			
$\lambda$ (nm.)	Abs.	$\lambda$ (nm.)	Abs.	$\lambda$ (nm.)	Abs.	$\lambda$ (nm.)	Abs.	$\lambda$ (nm.)	Abs.	$\lambda$ (nm.)	Abs.
400	0.081	440	0.237	400	0.211	420	0.103	400	0.060	410	0.028
405	0.097	441	0.258	405	0.214	421	0.106	405	0.061	411	0.038
410	0.120	442	0.259	410	0.214	422	0.107	410	0.064	412	0.040
415	0.135	443	0.266	415	0.214	423	0.109	415	0.066	413	0.053
420	0.147	444	0.271	420	0.216	424	0.115	420	0.065	414	0.058
425	0.155	445	0.274	425	0.221	425	0.123	425	0.058	415	0.060
430	0.161	446	0.276	430	0.206	426	0.116	430	0.047	416	0.051
435	0.179	447	0.275	435	0.202	427	0.107	435	0.041	417	0.049
440	0.185	448	0.274	440	0.147	428	0.095	440	0.029	418	0.033
445	0.192	449	0.273	445	0.128	429	0.090	445	0.019	419	0.027
450	0.188	450	0.270	450	0.119			450	0.013	420	0.017
455	0.183			455	0.103			455	0.008		

يبين الجدول (٥) أفضل طول موجي  $\lambda_{max}$  عند الظروف المثلى حيث يلحظ فيه أنه عند الدالة الحامضية المتعادلة تقريباً (pH=7.1) فإن أفضل طول موجي (Optimum Wavelength) للصبغة الازوية المتكونة يبلغ (425nm.)، أما في الوسط الحامضي عند (pH=5.4)، فإن أفضل طول موجي للصبغة يبلغ (446nm.)، في حين عند الوسط القاعدي (pH = 9.2)، فإن أفضل طول موجي للصبغة هو (415nm.).

٦- تأثير الزمن على استقرارية الصبغة

بعد الحصول على الظروف المثلى عملياً، والمشملة على أفضل حجم للكاشف وأفضل حجم للقاعدة وأفضل تسلسل للإضافة وأفضل طول موجي، وفي الدالات الحامضية الثلاث المحددة. والجدول (٦) يوضح تأثير الزمن في استقرارية الصبغة وعند درجة حرارة (30°C).

(٦) الجدول

تأثير الزمن في استقرارية صبغة الآزو لتفاعل (DHBAL) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت في دالات حامضية مختلفة وعند الظروف المثلى ودرجة حرارة (30°C)

Time (min.)	Absorbance		
	pH = 5.4; $\lambda_{\max} = 446\text{nm.}$	pH = 7.1; $\lambda_{\max} = 425\text{nm.}$	pH = 9.2; $\lambda_{\max} = 415\text{nm.}$
0	0.100	0.279	0.090
2	0.143	0.274	0.122
5	0.189	0.245	0.155
10	0.242	0.158	0.171
15	0.253	0.139	0.174
20	0.270	0.130	0.175
25	0.270	0.130	0.175
30	0.271	0.130	0.175
35	0.271	0.131	0.175
40	0.271	0.138	0.176
45	0.271	0.147	0.176
48	0.274	0.149	0.176
50	0.274	0.150	0.176
55	0.274	0.158	0.176
60	0.276	0.164	0.176
65	0.276	0.171	0.176
70	0.277	0.177	0.176
75	0.277	0.186	0.176
80	0.277	0.190	0.176
85	0.277	0.195	0.176
90	0.277	0.200	0.180

نلحظ من الجدول (٦) أن المركب (2 ، 4- ثنائي هيدروكسي بنزالديهايد ) يعطي صبغة آزوية مستقرة عند تفاعله مع كاشف ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك المؤزوت . فعند (pH=5.4) يحدث الاقتران تدريجياً لتكوين الصبغة الأزوتية ويكتمل بعد (20) دقيقة، ويستقر مدة (70) دقيقة تقريباً، وهذا الزمن كافٍ لإجراء التجارب اللاحقة . أما عند (pH = 7.1) فتبدأ الصبغة بالتكون وتضمحل بمرور الزمن حتى الدقيقة (٢٠) ثم تبدأ بالاستقرار لمدة (١٥) دقيقة، بعدها تبدأ بالزيادة . وأما عند (pH = 9.2) فيحدث الاقتران تدريجياً ويكتمل بعد (15) دقيقة، ويستقر لمدة (70) دقيقة تقريباً، وهذا الزمن كافٍ لإجراء التجارب اللاحقة.

٧- دراسة الظروف المثلى لأصباغ الآزو الناتجة من مفاعلة حامض السلفانيليك المؤزوت مع بقية قواعد شيف:

إن الظروف المثلى النهائية لتفاعل تكوين أي صبغة مشتقة من أي مركب أيمني مع كاشف حامض السلفانيليك المؤزوت، موضحة في الجدول (٧) .

(٧) الجدول

الظروف المثلى النهائية لأصباغ الآزو الناتجة من مفاعلة كافة الايمينات قيد الدراسة مع ملح حامض السلفانيليك الموزوت وبدرجة حرارة (20°C) وعند دالات حامضية مختلفة

Symbol of 2,4-comp. Derivatives	pH	أفضل تسلسل إضافة	أفضل طول موجي (nm.)	Development time زمن الظهور (min.)	Stability Period زمن الاستقرار (min.)	الامتصاصية
Syn DHBO	5.4	0.2ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (Syn DHBO) + 0.8 Reagent	440	25	10	0.273
	7.1	0.2ml(Syn DHBO) + 0.5ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.8ml Reagent	424	25	20	0.981
	9.2	0.8ml Reagent + 0.2ml (Syn DHBO) + 0.9ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	428	5	55	0.485
Anti DHBO	5.4	0.05ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (Anti DHBO) + 0.8ml Reagent	483	0	35	0.037
	7.1	0.8ml Reagent + 0.2 (Anti DHBO) + 0.15ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	465	0	40	0.039
	9.2	0.2ml (Anti DHBO) + 0.3ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.8ml Reagent	470	0	20	0.045
DHBA	5.4	0.1ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHBA) + 0.5ml Reagent	438	10	15	0.270
	7.1	0.2ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.5ml Reagent + 0.2ml (DHBA)	430	15	15	0.130
	9.2	0.5ml Reagent + 0.2ml (DHBA) + 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	414	10	55	0.174
DHB -o- HA	5.4	0.1ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -o- HA) + 0.6ml Reagent	437	2	33	0.154
	7.1	0.25ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -o- HA) + 0.6ml Reagent	422	0	15	0.270
	9.2	0.4ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -o- HA) + 0.6ml Reagent	412	0	65	0.222
DHB -m- HA	5.4	0.4ml Reagent + 0.03ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -m- HA)	443	20	35	0.055
	7.1	0.2ml (DHB -m- HA) + 0.08ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.4ml Reagent	436	45	25	0.177
	9.2	0.2ml (DHB -m- HA) + 0.4ml Reagent + 0.15ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	437	0	95	0.062
DHB -p- HA	5.4	0.2ml (DHB -p- HA) + 0.025ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.3ml Reagent	441	25	35	0.032
	7.1	0.075ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -p- HA) + 0.3ml Reagent	442	10	65	0.057
	9.2	0.2ml (DHB -p- HA) + 0.1ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.3ml Reagent	435	0	35	0.044
DHB -o- AA	5.4	0.1ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -o- AA) + 0.8ml Reagent	427	0	70	0.030
	7.1	0.2ml (DHB -o- AA) + 0.8ml Reagent + 0.25ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	430	65	15	0.032
	9.2	0.2ml (DHB -o- AA) + 0.8ml Reagent + 0.5ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	425	45	45	0.030
DHB -p- AA	5.4	0.09ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -p- AA) + 0.5ml Reagent	430	5	15	0.170
	7.1	0.2ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -p- AA) + 0.5ml Reagent	427	5	15	0.060
	9.2	0.5ml Reagent + 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -p- AA)	425	30	65	0.081
DHB -o- MA	5.4	0.2ml (DHB -o- MA) + 0.16ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.9ml Reagent	427	40	20	0.086
	7.1	0.9ml Reagent + 0.35ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -o- MA)	422	15	20	0.127
	9.2	0.2ml (DHB -o- MA) + 0.9ml Reagent + 0.6ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	416	15	80	0.083
DHB -m- MA	5.4	0.2ml (DHB -m- MA) + 0.8ml Reagent + 0.16ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	425	35	20	0.011
	7.1	0.8ml Reagent + 0.325ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -m- MA)	410	35	15	0.005
	9.2	0.5ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.8ml Reagent + 0.2ml (DHB -m- MA)	420	20	15	0.006
DHB -p- MA	5.4	0.2ml (DHB -p- MA) + 0.8ml Reagent + 0.16ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	430	10	30	0.197
	7.1	0.8ml Reagent + 0.325ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.2ml (DHB -p- MA)	413	25	20	0.257
	9.2	0.55ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.8ml Reagent + 0.2ml (DHB -p- MA)	422	35	15	0.122

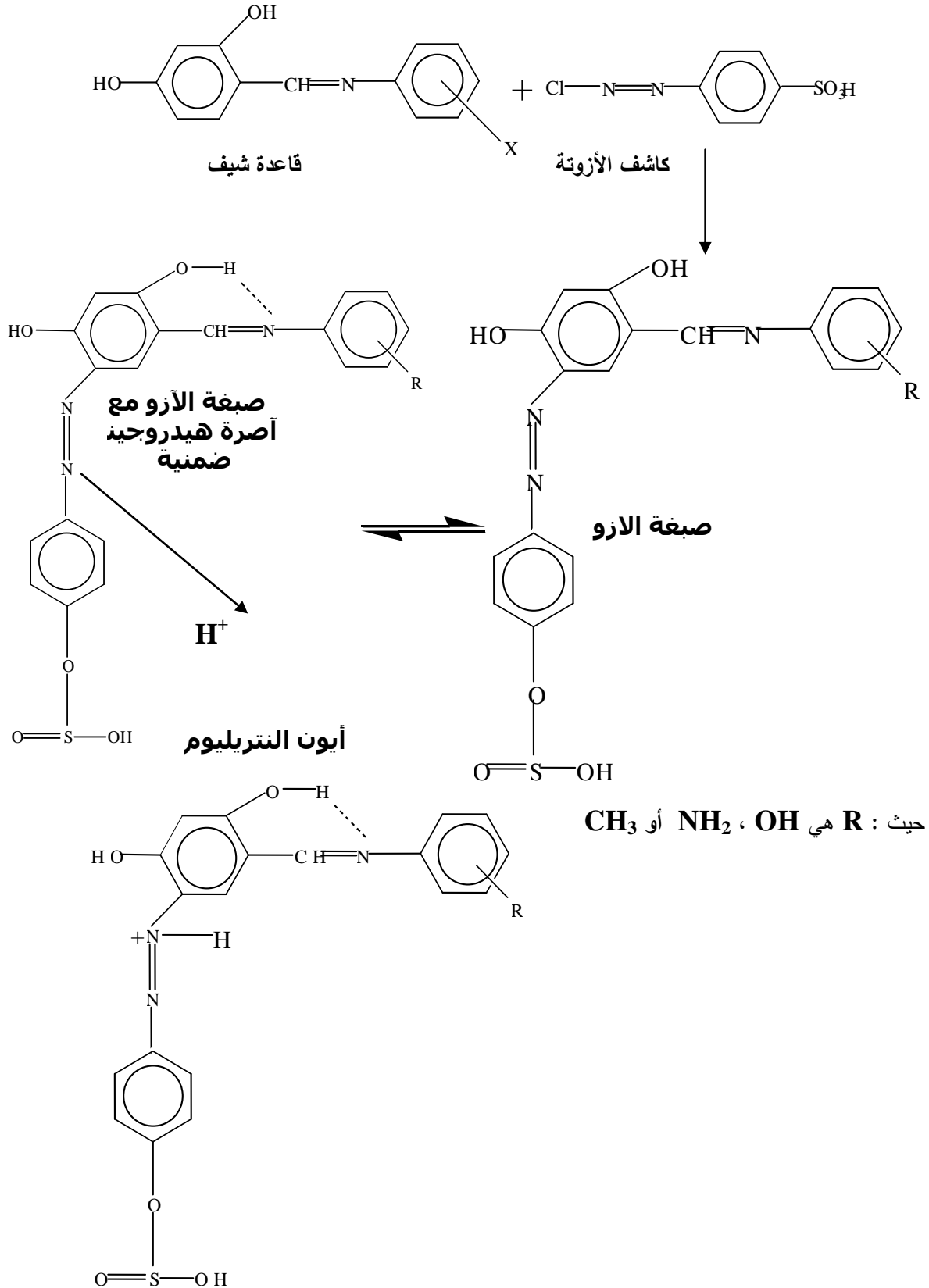
يتضح من الجدول (٧) ما يأتي :-

١. إن أفضل الظروف لتكوين أي صبغة والمعروفة بأفضل تسلسل إضافة تعتمد بالدرجة الأساس على عاملين هما: الدالة الحامضية (pH) والهيئة التركيبية للمركب الأيميني . وقد جاءت هذه الدراسة متفقة مع دراسة سابقة <sup>[16]</sup>، وعلى الاوكزيمات المختلفة مع نفس الكاشف.

٢. عدم الحصول على ظروف مثلى لمركبات الآزو المتكونة من مفاعلة قواعد شيف الحاوية على مجاميع النترو (-NO<sub>2</sub>) في المواقع (اورثو، ميتاوبارا)، وبالتحديد المركبات المرقمة

(13-15) مع الكاشف الازوتي نفسه . ويُعزى عدم إمكانية تكوين هذه الأنواع من الأصباغ إلى احتوائها على مجموعة  $\text{NO}_2$  في مواقع أورثو، ميتا وبارا على حلقة الانيلين والتي تعتبر ساحبة للإلكترونات، بذلك تقلل من احتمالية تكوين الأصباغ، واستناداً إلى ميكانيكية الدافع - المستقبل للأصباغ.

٣. إن الطول الموجي في الوسط الحامضي لكل مركب هو أعلى بالمقارنة مع الأطوال الموجية للمركب نفسه في الوسطين المتعادل والقاعدي باستثناء المركبين (DHB-p-) (HA) و (DHB-o-AA). ويُعزى السبب إلى أن الصبغة الأزو في الوسط الحامضي يمكن أن يحصل له برتنة جزئية أو تكوين ما يسمى بأيون النتريليوم (Nitrilium ion)، فضلاً عن تكوين أصرة هيدروجينية ضمنية في الصبغة تعمل على تكوين حلقة سداسية إضافية. وأن أيون النتريليوم المتكون تزداد استقراريته بفعل عملية الرنين (resonance)، أي سهولة حركة الإلكترونات في المعقد والمصحوبة بتقليل طاقة الامتصاص للمعقد. لذلك فلا غرابة أن نقصان الطاقة الضوئية الممتصة عند تعرض المعقد للأشعة الضوئية تصاحبها زيادة في الطول الموجي . وجاء هذا منسجماً مع أيونات النتريليوم المتولدة مع الاوكزيمات الاروماتية غير المتجانسة في وسط حامض البيركلوريك ( Perchloric Acid)<sup>[١٧]</sup> والمخطط (١) يوضح أيون النتريليوم المتولد من تفاعل قواعد شيف في الوسط الحامضي.



المخطط (1)

أيون النتريليوم المتولد من قواعد شيف في الوسط الحامضي



٤. عند الدالتين الحامضتين (5.4 و 7.1) يلحظ أن زمن استقرار (AntiDHBO) أعلى من زمن استقرار (SynDHBO). ولما كانت مثل هذه الايزومرات (isomers) هي هندسية النوع، فنعتقد أن اختلاف الهيئتين الهندسيتين يصاحبه تباين في أزمان الاستقرار . وجاء هذا منسجماً مع قواعد شيف المعوضة بالمجاميع (OH، NH<sub>2</sub> و CH<sub>3</sub>) بالمواقع (اورثو، ميتا وبارا) وبالمقارنة مع قاعدة شيف غير المعوضة (DHBA). يُعزى السبب للحالة الأخيرة إلى أن المجاميع المعوضة (NH<sub>2</sub> و CH<sub>3</sub>) هي دافعة للإلكترونات، أما مجموعة (OH) الحاوية على تأثيري الدفع والسحب فلربما تتغلب فيها ظاهرة الدفع الإلكتروني اعتماداً على موقع التعويض. وأخيراً فإن المجاميع الثلاث (OH، NH<sub>2</sub>، CH<sub>3</sub>) تعمل على زيادة الكثافة الإلكترونية على الحلقة الالديهيدية الذي يرافقه زيادة في زمن استقرار مثل هذا النوع من المعقدات.

### الاستنتاجات

١. عند دراسة الظروف المثلى لتفاعل تكوين أصباغ الأزو المختلفة تحت الدراسة ، تبين أن الظروف المثلى تعتمد على الدالة الحامضية (pH) والهيئة التركيبية للجزيئة الواهبة للإلكترونات سواء كانت الديهايد حر أو إيمين بهيئاته المختلفة.
٢. أثبتت هذه الدراسة تكوين أصباغ الأزو وذلك عند مقارنة الأطياف الإلكترونية للمعقدات مع الالديهيد أو اليمينات ا لمختلفة، والتي أظهرت حصول إزاحة باثوكرمومية (Bathochromic Shift) لأطياف المعقدات بالمقارنة مع الكواشف المختلفة وقيم ( $\Delta\lambda_{max}$ ) \* تتراوح بين (5.8-186nm.)، وهذا ينسجم مع الأدبيات<sup>[18]</sup>.
- \*  $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}$  of Complex -  $\lambda_{max}$  of Imine
٣. لوحظ أن الأطوال الموجية لمركبات الأزو المتولدة من قواعد شيف مع الكاشف الأزوتي في الوسط الحامضي هي أعلى بالمقارنة مع الوسطين القاعدي والمتعادل لنفس المركب . عُزى السبب إلى تكون أيونات النتريليوم<sup>[17]</sup> مع حلقة سداسية إضافية بفعل الأصرة الهيدروجينية الضمنية في المعقدات.
٤. عند الدالتين الحامضتين (5.4 و 7.1) لوحظ أن زمن استقرار مركب الأزوتة الناتج من (AntiDHBO) أعلى من زمن استقرار من صبغة الأزوتة الناتج من (SynDHBO)، وعُزى السبب إلى اختلاف الهيئتين الهندسيتين لنفس الأوكزيم . فضلاً عن أن زمن استقرار معقدات الأزوتة الناتجة من قواعد شيف المعوضة بالمجاميع (OH، NH<sub>2</sub> و CH<sub>3</sub>) أعلى من زمن استقرار مركب الأزوتة الناتج من قاعدة شيف غير المعوضة (DHBA)، وعُزى السبب إلى وجود المجاميع الدافعة للإلكترونات، التي تزيد من الكثافة الإلكترونية على مجموعة الأزو التي بدورها تعمل على زيادة زمن الاستقرار.

### References

1. Dartall H. J., The Eye, 3<sup>rd</sup>. ed., Hugh Davson, Academic Press Inc., New York, 435(1962).
2. Longencker J. B. and E. E. Snell, J. Amer. Chem. Soc., 79, 142 (1957).
3. Rao S and A. S. Mittra J. Indian. Chem. Soc., 55, 420 (1978).
4. Sergei P. and M. D. Osinsky 6<sup>th</sup> Internet World congress for Biochemical Sciences ([WWW.ucim.ES./inabis](http://WWW.ucim.ES./inabis) 2000) .
5. Katyal M. and Y. Dutt, Talanta 22, 151 (1975) .
6. Zuen H. and G. Alessandro, Europ. Poly. J,25,146(1992) .
7. Cyba H. A. U.S (Pat.) No.3, 398 (1964). Cited from Chem. Abst. 69, 68022 (1968).
8. Patai E. D. S, The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond, John Wiley and Sons, New York, (1979).
9. Murry J. M., Organic Chemistry, 2<sup>nd</sup>. ed., Cole publishing company, California, (1998).
10. Schmid G. H., Organic Chemistry, Mosby-Year Book Inc., New York, (1996).
11. Vogel A. I., A Textbook of Practical Organic Chemistay Including Qualitative Organic Analysis 3<sup>rd</sup> ed.Longmans, London, (1964).
12. Azzouz A. S. P and I. Z. Sulyman, J. Edu. Sci., 16.125 (2004).
13. Hdzbecher Z, L. Divis, M. Kral, L. Sucha and F. Vlacil, Handbook of Organic Regents in Inorganic Analysis, Ellis, Horwood Limited, Chichestr, pp.691,900-914, (1976).
14. Findlay A , and J. A. Kitchener, Practical Physical Chemistry, 6<sup>th</sup> ed., Longman Green, London, (1963).
15. Sidney, Siggia and J. G. Honna, Quantiative Organic Analysis Via Functional Group, John Wiley, 4<sup>th</sup> ed., pp.63-69, (1979).
16. Azzouz A. S. P and A. N. O. Agha, J. Edu. Sci., 17, 10, (2005).
17. Azzouz A. S. P., K. A. Abdullah and Kh. I. Niemi, Mutah J. Res. and Stud.,10, 1, 77, (1995).
18. Martin A., Physical Pharmacy, 4<sup>th</sup> ed., Lee and Febiger, London, (1993), p.251-370.
19. J. R. Majer and A. S. P. Azzouz, Talanta, 27, 549, (1980).