كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : الثانية /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

٦

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الجلسة العملية الثالثة

تحضير أصبغة الآزو

1- النظرية الصباغية:

يعرف الصباغ وفق النظرية الصباغية بأنه مادة ملونة قادرة على الارتباط بصورةٍ ما مع الألياف المراد صباغتها مانحةً لها اللون، وتكون المادة الكيمائية ملونة عندما تمتلك القدرة على امتصاص حزمة ما من الطيف المرئي وعكس الباقي منها.

2- العلاقة بين اللون والتركيب الكيميائي: يمكن توضيحها وفق النظريات الآتية

- النظرية الكروموفورية الأكسوكرومية:

بدأ الاهتمام بالكشف عن العلاقة بين اللون والبنية الكيميائية للمركب منذ عام 1860, ففي عام 1868 لاحظ Grabe و Liebermann أن الجسم المرجع يخرب دائماً ألوان المركبات العضوية، واستنتجا أن اللون يترافق مع مادة غير مشبعة، وفي عام 1876 اقترحا النظرية الكروموفورية - الأكسوكرومية Chromophoric-Auxochromic Theory التي تنص على أن لون المواد العضوية يمكن أن يعود لوجود مجموعات معينة في الجزيئة وهي الكروموفورات Chromophores والأكسوكرومات Auxochromes، حيث أن الكروموفورات (حاملات اللون) هي مجموعات قادرة على امتصاص الضوء عند طول موجة محدد، والشكل البنيوي المميز للكروموفورات هو وجود ذرات غير مشبعة وروابط مضاعفة مثل زمرة النترو $-NO_2$، زمرة النتروزو $-NO$، زمرة الآزو $-N=N-$ و زمرة الكربونيل $-C=O$، حيث تسمى المركبات الحاوية على زمر كروموفورية بالكروموجين (مولدات اللون) Chromogen، أما الأكسوكرومات فهي الزمر التي تثبت اللون وهي إما حمضية مثل $-OH$ و $-SO_3H$ و$-CO_2H$ وإما أساسية مثل $-NH_2$ و $-NHR$ و $-NR_2$

- النظرية الكوينونية:

في عام 1888 وضع H. E. Armstrong النظرية الكوينونية، حيث تفترض هذه النظرية أن حلقي الكوينون هو كروموفور:

واقترح أن أي مادة تكون ملونة إذا كانت تحوي البنية الكوينونية، أما إذا غابت هذه البنية فالمادة غير ملونة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

- النظرية الإلكترونية:

ظهرت النظرية الحديثة وهي النظرية الإلكترونية ووفق هذه النظرية فإن جميع المركبات العضوية لها القدرة على امتصاص الأشعة الضوئية سواءً كانت تحتوي هذه الجزيئات على مجموعة كروموفورية أو لا تحتوي، فعندما تمتص الجزيئة الضـــوء فإن الإلكترونات الســـطحية فيها تنتقل من سوية الطاقة المنخفضة إلى سوية الطاقة الأعلى، حيث يعبر عن الطاقة الممتصة بالعلاقة:

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$$

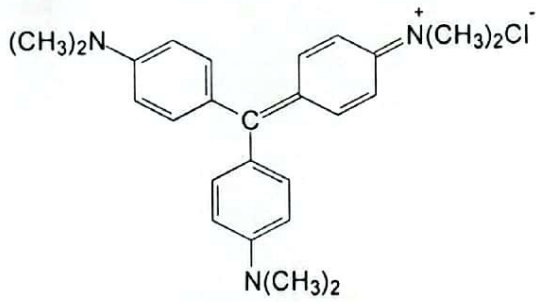
3- تصنيف الأصبغة:

أولاً- التصنيف الصناعي:

يعتمد التصنيف الصناعي على تصنيف الأصبغة وفقاً لطريقة التطبيق :

1- الأصبغة القاعدية:

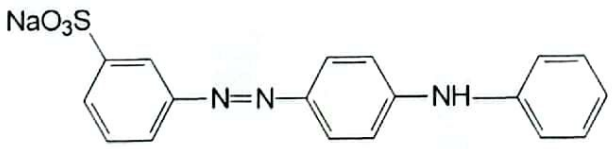
وهي أصبغة شاردية موجبة تملك خواص ثبات ضعيفة على القطن والورق ولكنها تملك ثباتاً جيداً على ألياف بولي أكريلونتريل , مثل المتبلورة البنفسجية31 (Crystal violet 31)



(Crystal violet 31)

2- الأصبغة الحمضية: Acid Dyes

وهي أصبغة شاردية سالبة تستخدم لصباغة الصوف والنايلون , مثل الأصفر الحمضي 36 (Acid yellow 36).

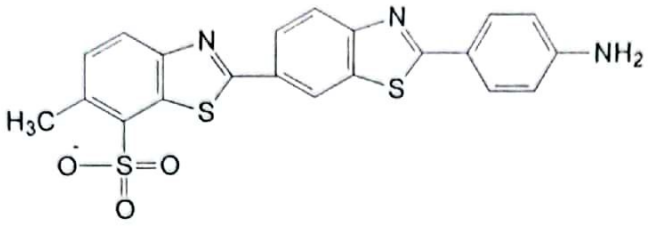


(Acid yellow 36)

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

3- الأصبغة المباشرة: Direct Dyes

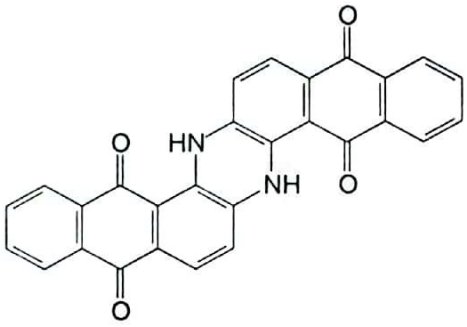
وهي أصبغة شاردية سالبة تملك ألفة قوية تجاه ألياف السللوز مثل البريمولين(Primuline):



Primuline

4- أصبغة الأحواض: Vat Dyes

وتقســـم إلى مجموعتين هما مجموعة الانديغو ومجموعة الانتراكينون. تتصـــف أصـــبغة الأحواض بعدم انحلالها في الماء , لذا تعالج مع عامل مرجع فتتحول إلى مركبات الليكو Leuco compounds المنحلة في الماء وذلك بوجود القلوي ، وتتمتع بألفة نحو الســـيللوز , وبإعادة أكسدة هذه المركبات تتشكل أصبغة ملونة غير ذوابة داخل بنية النسيج مثل الإندانثرين (Endanthreen) .

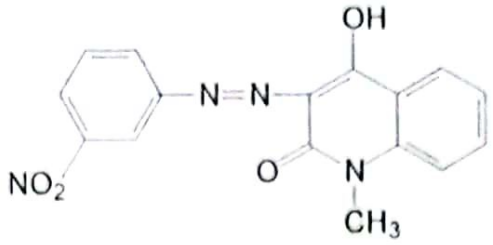


Endanthreen

5- الأصبغة المشتتة: Disperse Dyes

و تشمل الأصبغة التي تكون جزيئاتها خالية من الزمر المساعدة على الذوبان، ولكنها تشكل معلقاً في الماء وتستخدم لصباغة ألياف البولستر وهي في معظمها أصبغة آزو, مثل الأصفر المبعثر 5 (Disperse Yellow 5)

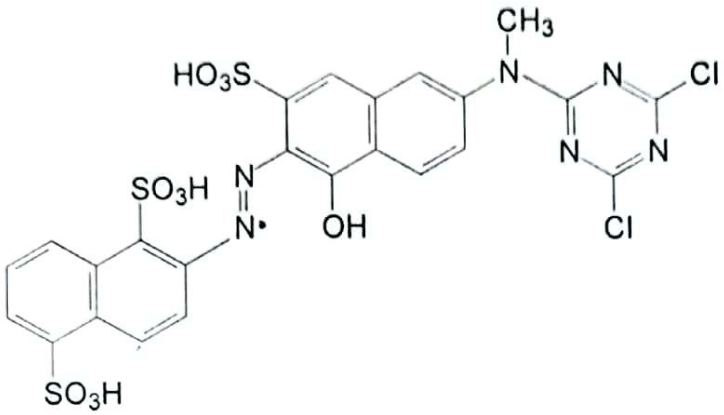
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



(Disperse Yellow 5)

6- الأصبغة الفعالة: Reactive Dyes

وهي التي تملك زمراً قادرة على تشكيل رابطة مشتركة بين ذرة الكربون في جزيئة (أو شاردة) الصباغ وبين ذرة الأكسجين أو الأزوت أو الكبريت لزمر الهيدروكسي أو الأمينو أو الثيول في الليف, مثل البرتقالي الفعال 4 (Reactive Orange 4)



(Reactive Orange 4)

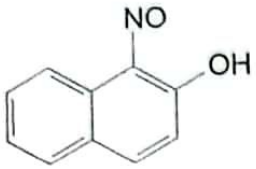
ثانياً- التصنيف الكيميائي:

تصنف الأصبغة كيميائياً وفقاً للزمر الوظيفية التي تحتويها هذه الأصبغة

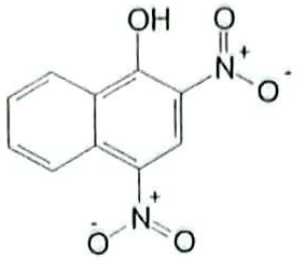
1-أصبغة النترو والنتروزو:

وتحتوي هذه الأصـــبغة على زمرة النترو أو النتروزو في جزيئاتها , مثل أصـــفر مارتيوس (Martius Yellow) أو الغامبين Y (Gambine Y).

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



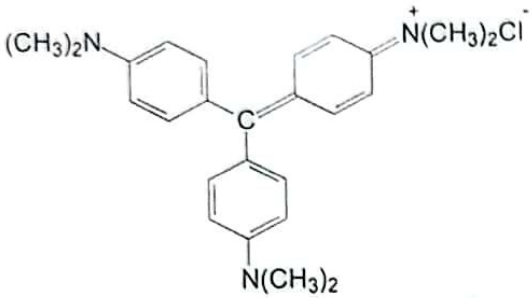
Gambine



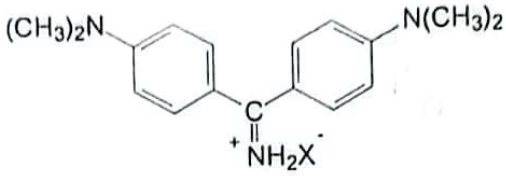
Martius yellow

2- أصبغة ثنائي وثلاثي أريل الميتان:

ومثال عليها: الأورامين (Auramine) و المتبلورة البنفسجية31 (Crystal violet 31)



Crystal violet 31

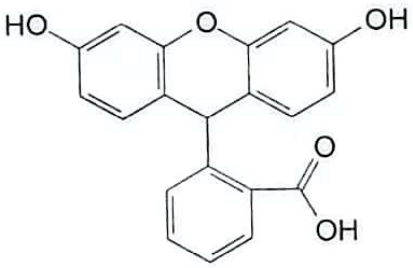


Auramine

3- أصبغة الكزانتين:

وتحضـــر من تكاثف الفِنولات مع بلا ماء حمض الفتالئيك بوجود كاشـــف نازع للماء,

ومنها صباغ الفلوروسين (Fluorescein):

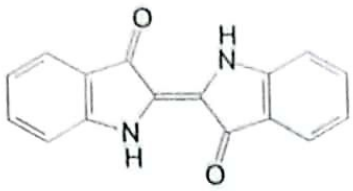


Fluorescein

4- أصبغة الأنديغو:

وهي مشتقة من الإيندول أوالثيونافتين مثل صباغ أزرق الأنديغو (Indigo Blue):

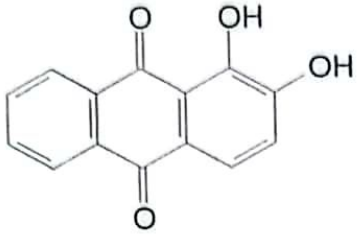
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



Indigo Blue

5- أصبغة الانتراكوينون:

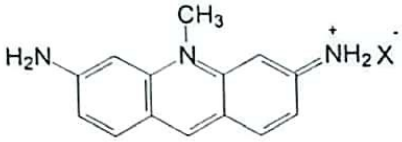
وهي مشتقة من الانتراكوينون مثل صباغ الأليزارين (Alizarine):



Alizarine

6- أصبغة الأكريدين

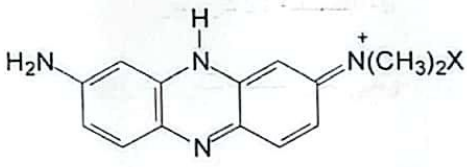
وهي من مشتقات الأكريدين مثل الأكريفلافين (Acriflavine):



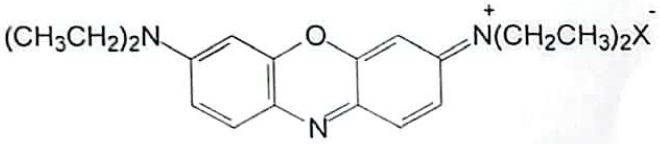
Acriflavine

7- أصبغة الآزين والأوكسازين والثيازين:

وهي من مشتقات البيرازين مثل الأحمرالمعتدل (Neutral Red) ، والأوكسازين مثل الأزرق الأساسي 3 (Basic Blue 3), والثيازين مثل الأزرق الأساسي 9 (Basic Blue 9):



Neutral Red (NR)

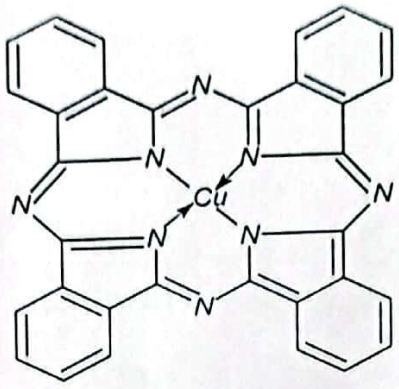


(Basic Blue 3)

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

8- أصبغة الفتالوسيانين:

وهي مشـــتقـة من الفتـالوســـيـانين ومعقـداتـه المعـدنيـة مثـل مونســـترال الأزرق الســـريع (Monstral Fast Blue).



Monstral Fast Blue

9 – أصبغة الآزو:

هي الاصبغة التي تكون فيها الجملة الكروموفورية حاوية على زمرة أو عدة زمر آزو (–N=N–)

❖ تحضير أصبغة الآزو:

يعد تفاعلا الديأزة والازدواج التفاعلين الرئيسين في كيمياء أصبغة الآزو.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

أولاً- تفاعل الديازة: Diazotization Reaction

يعرف تفاعل الديازة بانه عملية معالجة الأمين العطري الأولي مع حمض الأزوتي لتشكيل ملح الديازونيوم، وقد قام Griess باصطناع أول صباغ آزو بعد اكتشافه تفاعل الديازة عام 1858 ، ويعبر عن مركبات الديازونيوم بالصيغة العامة: $ArN_2^+X^-$ ، حيث X زمرة نيكلوفيلية.

تحضر أملاح الديازونيوم العطرية بحل الأمين العطري الأولي في فائض من حمض معدني مثل HCl أو H_2SO_4 ، ثم تضاف الكمية المناسبة من نتريت الصوديوم $NaNO_2$ المنحل في الماء، يحافظ على درجة الحرارة دون 5°C لأن معظم أملاح الديازونيوم تتفكك عند درجات حرارة أعلى، وعادة يستخدم محلول هذه الأملاح بسبب عدم استقرارها من أجل إجراء التفاعلات اللاحقة حيث تتم تفاعلات الديازة وفق الآلية التالية:

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HONO + NaCl$$

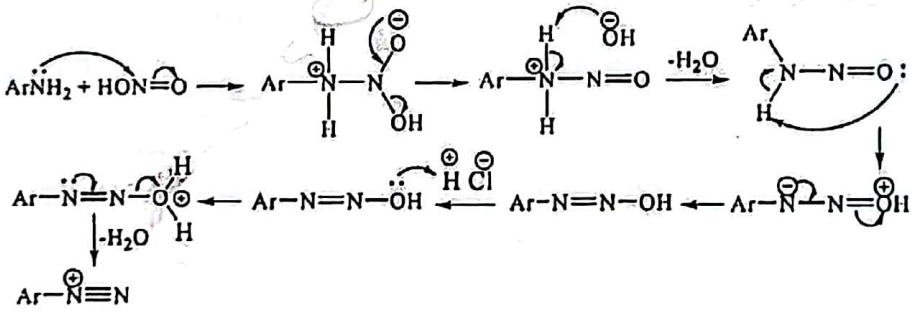
$$ArNH_2 + HONO + HCl \longrightarrow Ar\overset{\oplus}{N}\equiv N\overset{\ominus}{Cl} + 2H_2O$$

يمكن توضيح التفاعل بمعادلة عامة كما يلي

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HX \xrightarrow[(0-5\,C^o)]{cold} Ar-\overset{\oplus}{N}\equiv N\,\overset{\ominus}{X} + NaX + 2H_2O$$

$X = \bar{Cl}, \bar{Br}, \bar{NO_3}, \bar{HSO_4}$

والميكانيكية التالية توضح تفاعل تحضير ملح الديازانيوم:



تكون هذه الأملاح غير مستقرة عند درجات حرارة أعلى من 5 °م، حيث ان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى تفكك الملح حيث تتحول مجموعة $-N^+\equiv N$ الموجودة في ملح الديازونيوم إلى جزيئة غاز النتروجين N_2 .

حيث ان املاح الديازانيوم الاليفاتية (المحضرة من امين اليفاتي) تتفكك عند ارتفاع درجة الحرارة معطية الكحولات المقابلة، بينما املاح الديازانيوم الاروماتية (المحضرة من امين اروماتي) تتفكك عند ارتفاع درجة الحرارة معطية الفينولات المقابلة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

ثانياً- تفاعل الازدواج Coupling Reaction:

تفاعل الازدواج هو تفاعل استبدال إلكتروفيلي عطري، تتفاعل فيه أملاح الديآزونيوم مع الفينولات أو الأمينات العطرية في وسط قلوي، وبما أن شاردة الديآزونيوم هي إلكتروفيل ضعيف فإن مردود التفاعل يزداد بشكل كبير بوجود مستبدلات مانحة للإلكترونات في الحلقة المعرضة للهجوم، وهكذا فإن معظم الحلقات العطرية المستخدمة في تفاعلات التزاوج تحتوي إما على مجموعات أمينية وإما هيدروكسيلية.

❖ **أهمية مركبات الأزو:**

1- تم استخدام مركبات الأزو في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنولوجيا معطية نتائج لها اهمية كبيرة في الحياة.

2- كما استخدمت مركبات الأزو الاحادية في العديد صناعة الاصباغ ومستحضرات التجميل.

3- في مجال الصناعة: فقد كان لها دورًا هامًا صباغة الانسجة وخيوط البولي استر والنايلون والبلاستيك والحرير والمطاط.

4- في الصناعات الغذائية: فقد استعملت كملون حيث استخدمت صبغة الآزو الصفراء في تلوين السمن الصناعي النباتي.

5- وفي مجال الكيمياء التحليلية حيث استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها المتكونة مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية في التحاليل الطيفية وتدعى بالكواشف الطيفية.

6- في مجال الكيمياء الفيزيائية: استخدمت مركبات الآزو في دراسة الامتزاز.

7- في التصوير الفوتوغرافي حيث تعمل هذه الاصباغ على زيادة حساسية أفلام التصوير.

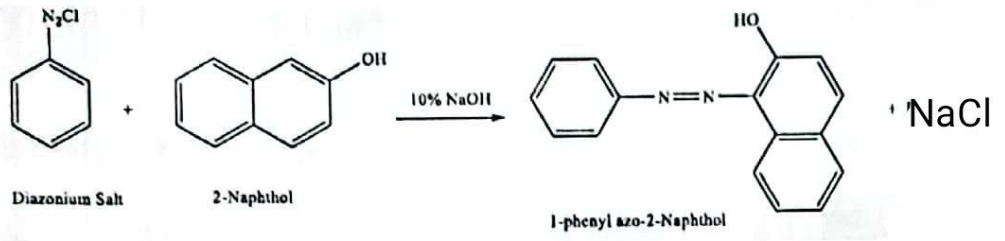
8- في مجال التشخيص العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة الضوئية.

9- في مجال الأدوية فقد أستخدمت كعقاقير مهمة لما لها دور مثبط للجراثيم وفي الطب يعتبر المركب Prontosil أول صبغة آزو تستعمل كمضاد للبكتريا.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

تحضير الصباغ: 1- فينيل آزو -2- نفتول

❖ **المعادلة العامة للتفاعل:**



❖ **طريقة العمل:**

1- تفاعل الديازة (تحضير ملح الديآزونيوم):

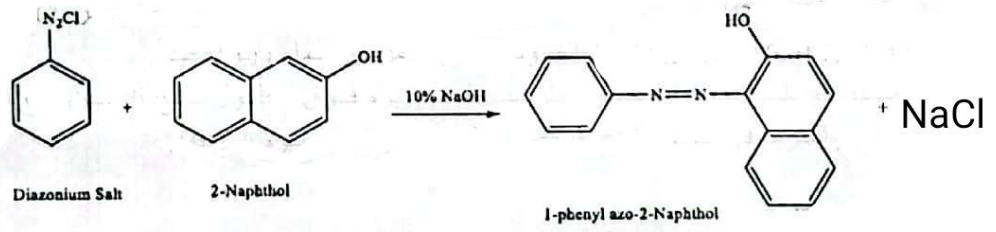
- يحل (0.010 مول) من الأمين العطري (الأنيلين) في مزيج مؤلف من 5 مل من الماء و10 مل من حمض كلور الماء المركز ثم يبرد المزيج إلى درجة حرارة أقل من 5C°.
- يحل (0.014 مول) من نتريت الصوديوم في 10مل من الماء ويبرد جيداً.

نضيف وعلى دفعات محلول نتريت الصوديوم فوق محلول ملح الأمين مع استمرار التحريك والتبريد في حمام جليدي فنحصل على أملاح الديازونيوم الموافقة.

2- تفاعل التزاوج:

- يحضر الملح الصوديومي لمركب التزاوج (β نفتول) حيث يحل 0.01 مول من المركب β نفتول أو 2- نفتول في 5 مل هيدروكسيد الصوديوم ذو التركيز 10%
- يبرد المزيج في حمام جليدي ثم يضاف إليه ملح الديازونيوم (المحضر سابقاً) على دفعات مع استمرار التحريك والتبريد لمدة ساعة واحدة فيتشكل راسب أحمر هو عبارة عن الصباغ 1- فينيل آزو -2- نفتول.
- يرشح الراسب ويجفف ثم يحسب المردود.

❖ **حساب المردود:**



144 248

1.44 X

الوزن النظري X= 2.48 g

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

مكتبة A to Z