اصطناع أصبغة آزو جديدة من تفاعل بعض مركبات 2-أمينو نترو إيتان مع حمض السلفانيليك المديأز

الدكتور خليل الكردي
أستاذ مساعد في قسم الكيمياء
كلية العلوم – جامعة حلب

الدكتور صالح القادري
أستاذ في قسم الكيمياء
كلية العلوم – جامعة حلب

شيماء حيدر سيد رباح
طالبة ماجستير في قسم الكيمياء
كلية العلوم – جامعة القرآن

الملخص

تم الحصول على صباغين جديدين بتزاوج حمض السلفانيليك المديأز مع مقترنين للمركب2-أميلو نترو إيتان، وهما: 2-(4-نتروأنيلينو)-2-(4-ميتوكسي فنيل)-1-نتروإيتان و 2-(4- ميثيل أنيلينو)-2-(4- هيدروكسي فنيل)-1- نتروإيتان.

تم فصل الصباغين: الصباغ (I): 2-N-[1-(4-ميتوكسي فنيل)-2-نترو إيتيل] أمينو -5-نترو آزو بنزن سلفونات الصوديوم، والصباغ (II): 2-هيدروكسي-5- [1-(4- ميثيل فنيل أميلو) -2-نترو] إيتيل آزو بنزن سلفونات الصوديوم وتنقيتهما بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC باستخدام الأطوار المناسبة، ثم تم تعيين ثوابت الخواص الفيزيائية للصباغين النقيين وحددت بنيتهما بواسطة: مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية و المرئية(UV-VIS)، ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (IR)، ومطيافية الطنين المغناطيسي النووي (NMR).

الكلمات المفتاحية: نترو إيثان، أنيلين، بنز الدهيد، أملاح الديازونيوم، أصبغة آزو.

مقدمة:

ظهرت المحاولات الأولى للصباغة على نطاق ضيق منذ آلاف السنين قبل الميلاد. حيث اكتشف في الصين- في عام 2600 قبل الميلاد أول مخطوطة تشير إلى عملية الصباغة باستخدام الأصبغة الطبيعية[3]، كما وجدت أيضاً الملابس الملونة في قبور قدماء المصريين[10]. وتم في العام 1771 أول اصطناع عضوي للأصبغة من قبل العالم Woulf الذي اصطنع حمض البيكريك و صبغ به الحرير باللون الأصفر الساطع [9,6,1].يحتوي الدليل اللوني اليوم على ما يقارب من ثلاثة آلاف مركب كيميائي ملون، يستخدم منها 30 مركباً فقط بمعدل يزيد عن 1000طن سنوياً و لا يصل معدل الاستخدام السنوي لباقي المركبات إلى أكثر من 100 طن [4].

تعد أصبغة الآزو و التي تحوي في جملتها الكروموفورية على زمرة أو عدة زمر (-N=N-) من أهم الأصبغة التي تستخدم في صباغة ألياف النسيج و خاصة القطن و الحرير و الصوف و في الصناعات الأخرى، و هي تمثل (60-70%)من الأصبغة المتداولة المعروفة، حيث يصل عددها في الأسواق إلى نحو 2000 صباغ [8].تتميز أصبغة الآزو بألوانها الزاهية و البراقة، كما تتميز بانخفاض الكلفة اللازمة لاصطناعها و سهولة استعمالها [7]. يعد تفاعل الديازة و التزاوج التفاعلين الرئيسين في كيمياء أصبغة الآزو.[2].

$$Ar\text{–}NH_2 \xrightarrow[\text{Diazotization}]{HNO_2} Ar\text{—}N^{+}\equiv N \xrightarrow[\text{Azo coupling}]{Ar'\text{—}H} Ar\text{—}N{=}N\text{—}Ar'$$

تستخدم المركبات الأمينية العطرية و مركبات النترو في صناعة الأصبغة، و التي تتميز بألوانها الصفراء والبرتقالية و الحمراء الزاهية، كما تتميز بكلفتها المنخفضة و بثباتيتها العالية تجاه العوامل المختلفة [2].

أهمية البحث و أهدافه:

يهدف البحث المقترح إلى اصطناع أصبغة آزو جديدة من مركبات 2 -أمينو النترو إيتان المحضرة على سطح السيليكاجل في الشروط الملائمة، و ذلك استكمالاً للأبحاث السابقة التي درست تحضير أصبغة ثابتة تجاه العوامل المختلفة و ذات ألوان زاهية[7].

وقد تضمن البحث تحضير مركبين من مشتقات 2-أمينو نترو إيتـــان و دبـــازة حمـــض السلفانيليك بالطريقة المعروفة ثم إجراء تفاعل التزاوج بين مشتقي 2-أمينو نترو إيتان كل على حدة مع ملح الديازونيوم، ثم درست بنية الأصبغة الناتجة بمطيافية الأشعة ما فـــوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS)، و مطيافية الأشعة ما تحت الحمـــراء (IR)، ومطيافيـــة الطنين المغناطيسي النووي (NMR).

القسم العملي:

الأجهزة والمواد المستخدمة:

- جهاز قياس درجة الانصهار Melting Point Apparatus من شركة Biocote.
- جهاز طيـــف الامتـــصاص الـــضوئي المرئـــي ومـــا فـــوق البنفـــسجي UV-VIS Spectrometer نموذج UV-630 من شركة Jasco اليابانية.
- جهاز طيف الامتصاص الضوئي ما تحت الحمراء Infrared Spectrometer نموذج FT/IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
- جهاز طيف الطنين المغناطيسي النووي H^1-NMR بتـــردد 400MH مـــن شـــركة Bruker الألمانية.
- جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC) من شركة Hitachi اليابانية مزود بفرن نموذج L-2350 وكاشف نموذج L-2455 وحاقن آلي نموذج L-2200 ومـــضخة نموذج L-2130.
- مبخر دوار نموذجR-210 مزود بحمام مائي نموذجB-491 من شركـــة BUCHI.
- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان من شركة Labkorcainc نموذج GLHPS-G.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة من الزجاج مطلية بالسيليكاجل F_{245} 60 قياس cm 20x20 من إنتاج شركة Merck.
- جميع المواد الكيميائية و المحلات المستخدمة من صنع شركة Merck و هي من النوع النقي.

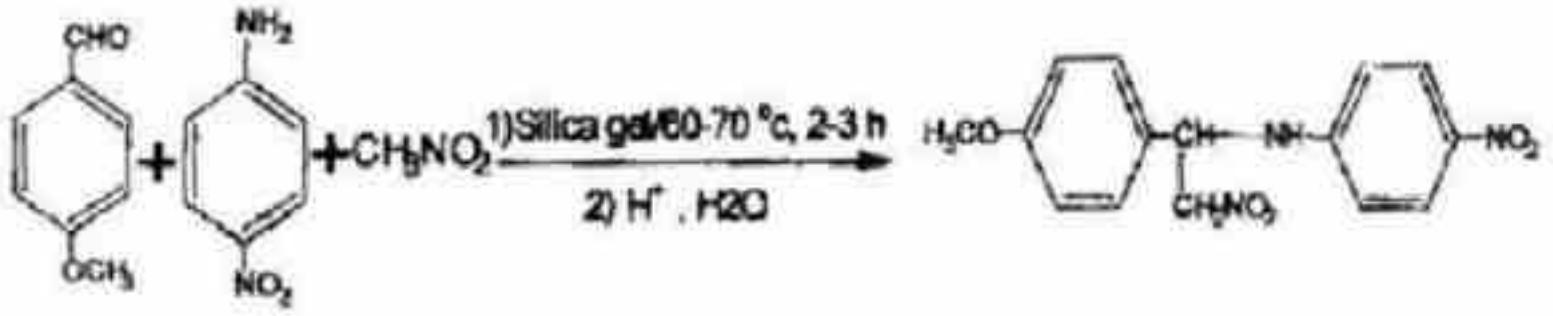
طريقة العمل:

1- تحضير مشتقي 2-أمينو نترو إيتان:

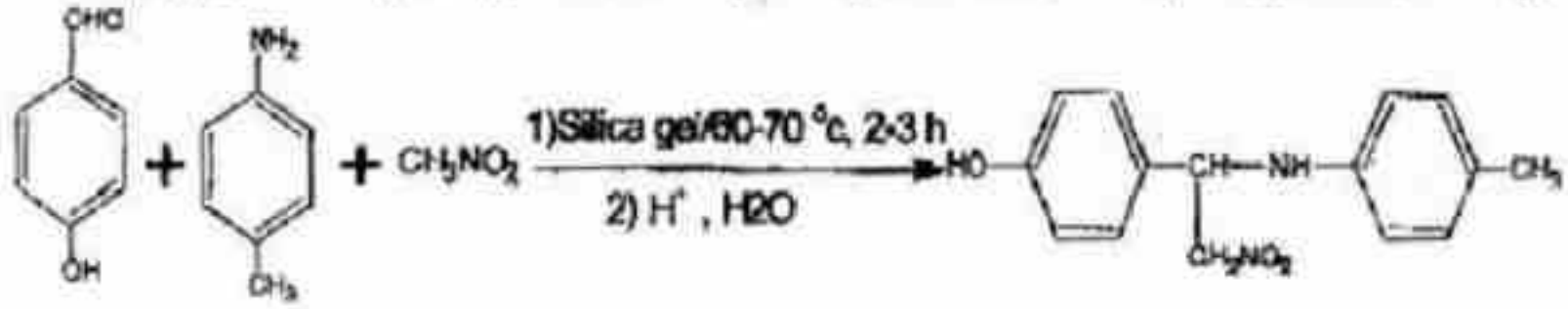
الخطوات العامة لتحضير مشتقات 2-أمينو نترو إيتان:[5]

تم حل (mmol 2.5) من مشتق البنزألدهيد و (mmol2.5) من مشتق الأنيلين في كمية كافية من تترا هيدروفوران (THF) ثم وضعت مع (mmol2.5) من النترو ميثان و (g0.5) من السيليكاجل (mm0.2) في أنبوب للضغط . أُغلق الأنبوب بإحكام، ثم وضع في حمام مائي وتم الحفاظ على درجة الحرارة (60-70 °C) لمدة (2-3) ساعات. تم تتبع سير التفاعل بواسطة تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستخدام الطور المتحرك خلات الإيثيل : هكسان (1 : 4).استخرجت محتويات الأنبوب بعد انتهاء الزمن المحدد بواسطة (ml 30) من خلات الإيثيل، ثم غُسل الناتج بحمض كلور الماء M 1 (ml 20X3) للتخلص من بقايا الأمين العطري، ثم غُسلت الطبقة العضوية بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ (ml 20) ثم بمحلول مشبع لكلوريد الصوديوم NaCl (ml 20) للتخلص من آثار الحموضة.تم تجفيف الطبقة العضوية بكبريتات المغنيزيوم $MgSO_4$ أو كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 اللامائية. ثم بُخر المحل بواسطة المبخر الدوار عند درجة الحرارة (°C78).أعيدت بلورة الناتج باستخدام أسيتو النتريل.و تم التأكد من نقاوة المركبين المحضرين باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC باستخدام الطور المتحرك خلات الإيثيل : هكسان (1 : 4)، وتقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC وفق الشروط المذكورة لاحقاً.

أ) تفاعل تحضير2-(4-نتروأنيلينو)-2-(4-ميتوكسي فنيل)-1-نتروإيتان:



ب) تفاعل تحضير 2-(4- ميتيل أنيلينو)-2-(4-هيدروكسي فنيل)-1- نتروإيتان:

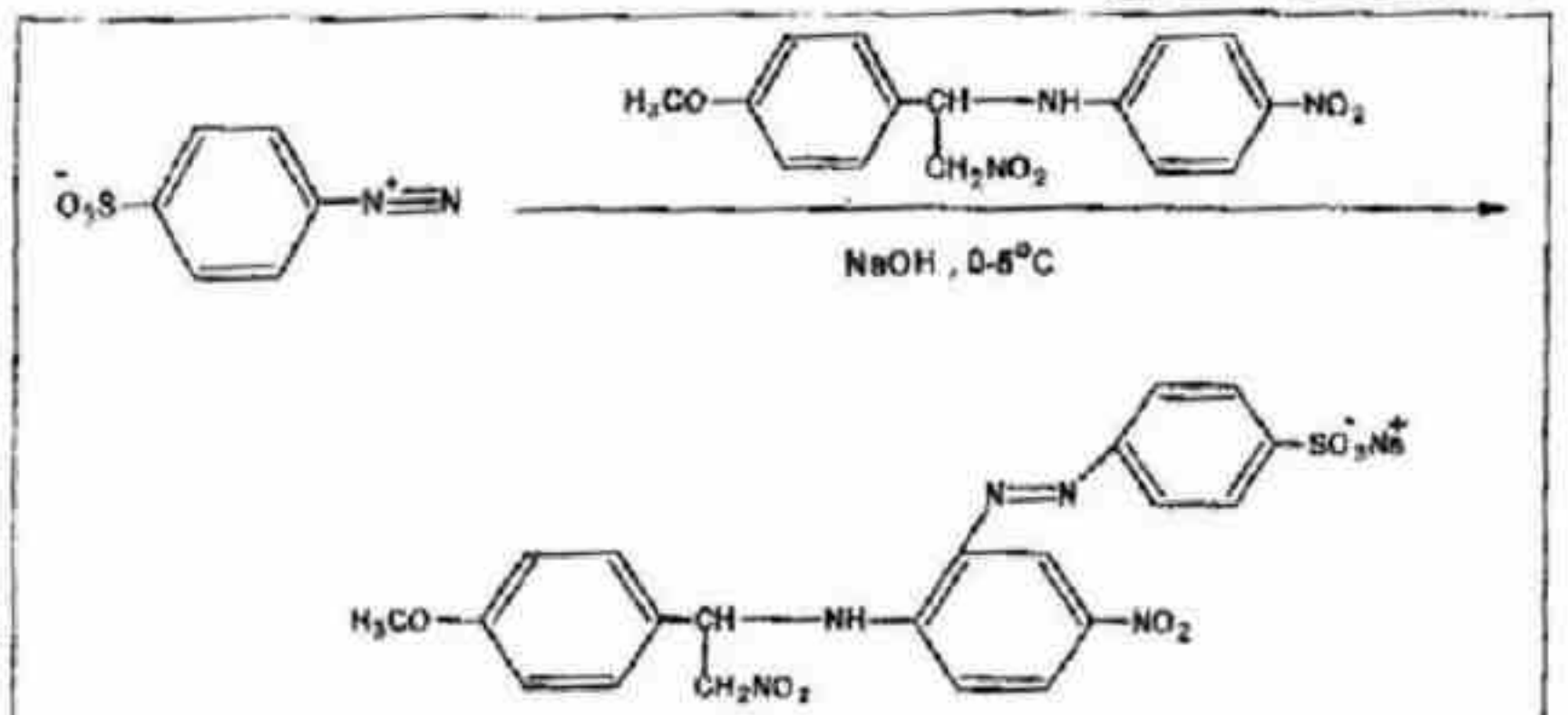


2- تحضير ملح الديآزونيوم:

تمت ديأزة حمض السلفانيليك وفق الطريقة المعروفة[2] باستخدام كمية مناسبة من نتريت الصوديوم و حمض كلور الماء في درجة حرارة منخفضة (0-5 °C)، وفق التفاعل التالي:

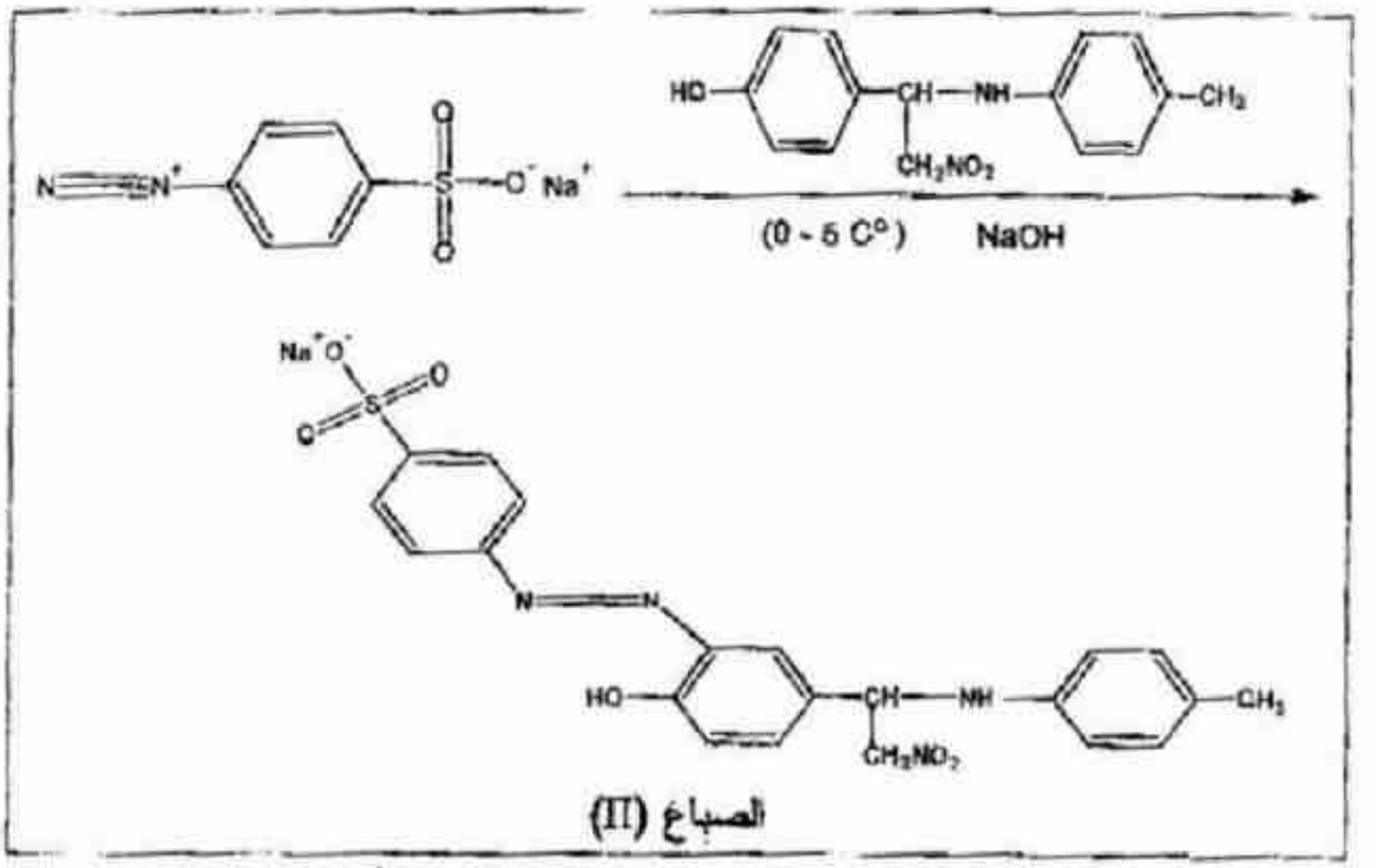
3- مرحلة التزاوج:

تم حل مركب 2-أمينو نترو إيثان بكمية مناسبة من هيدروكسيد الصوديوم(1 M)، ثم أضيف مع التحريك الجيد محلق حمض السلفانيليك المديأز و تمت متابعة التحريك لمدة (30) دقيقة، ثم أضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 M) بالتدريج ومع التحريك الجيد لمدة ساعة لترسيب الصباغ مع المحافظة على درجة حرارة المزيج (0-5 °C).
رُشح الصباغ و غُسل بكمية مناسبة من الماء البارد، ثم أعيدت بلورته من الميثانول. تم التأكد من نقاوة الصباغين المحضرين باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC باستخدام الطور المتحرك إيثانول : تولوين (20 : 80).يظهر المخططان (1)و (2) تفاعلي تزاوج المركب 2-(4-نتروأنيلينو)-2-(4-ميتوكسي فنيل)-1-نتروإيتان و المركب 2-(4-ميتيل أنيلينو)-2-(4-هيدروكسي فنيل)-1- نتروإيتان كل على حدة مع حمض السلفانيليك المديأز، و كان الناتج الصباغ (I): 2-N [1-(4-ميتوكسي فنيل)-2-نترو إيثيل] أمينو -5-نترو آزو بنزن سلفونات الصوديوم، والصباغ (II): 2-هيدروكسي-5- [1-(4- ميتيل فنيل أمينو) -2-نترو] إيثيل آزو بنزن سلفونات الصوديوم.



الصباغ (I)

المخطط (1): تفاعل تزاوج حمض السلفانيليك المديأز مع المركب
2-(4-نتروأنيلينو)-2-(4-ميتوكسي فنيل)-1-نتروإيتان

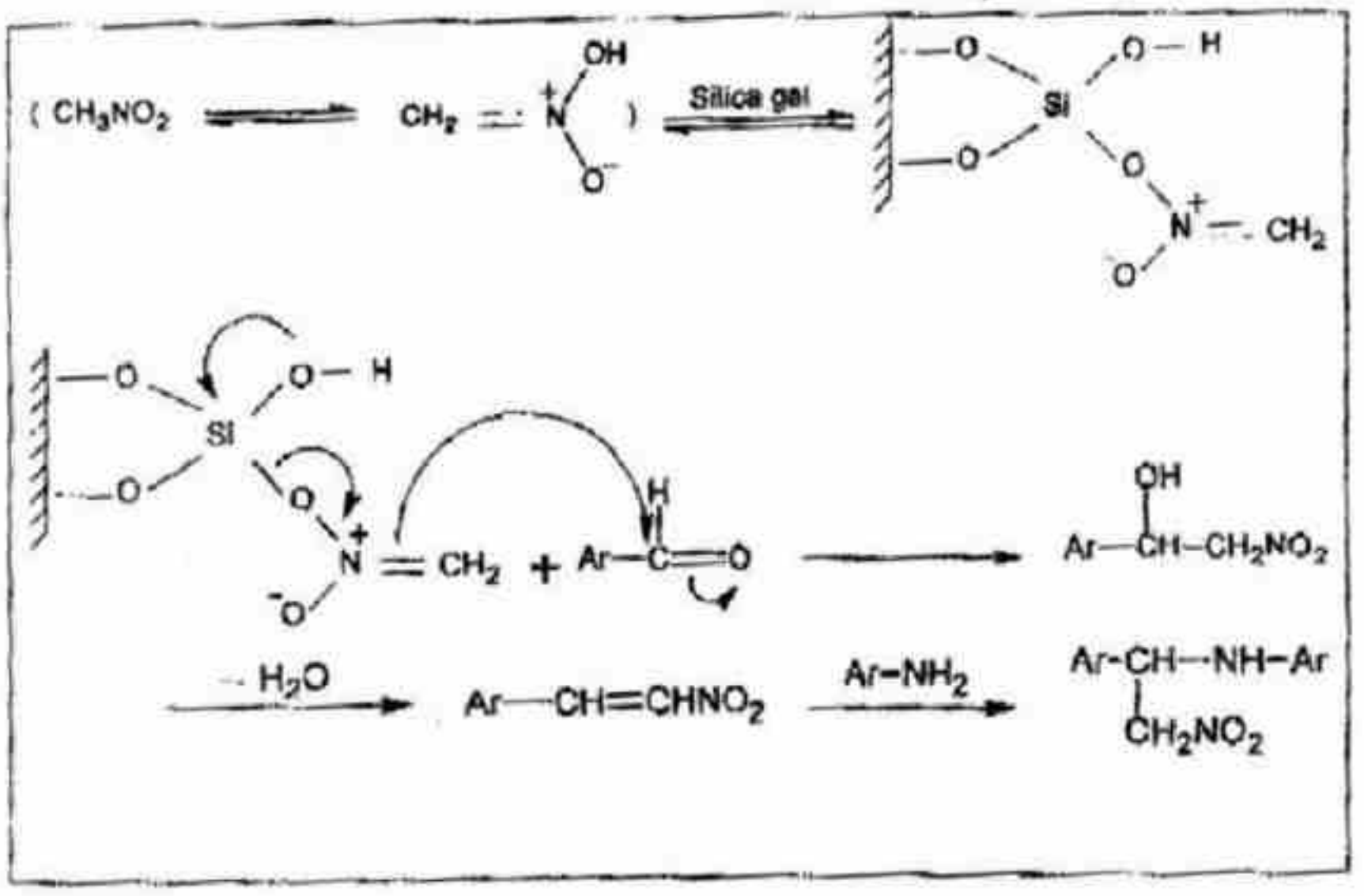


الصباغ (II)

المخطط (2): تفاعل تزاوج حمض السلفانيليك المديأز مع المركب
2-(4- ميثيل أنيلينو)-2-(4-هيدروكسي فنيل)-1- نتروإيتان

النتائج و المناقشة:

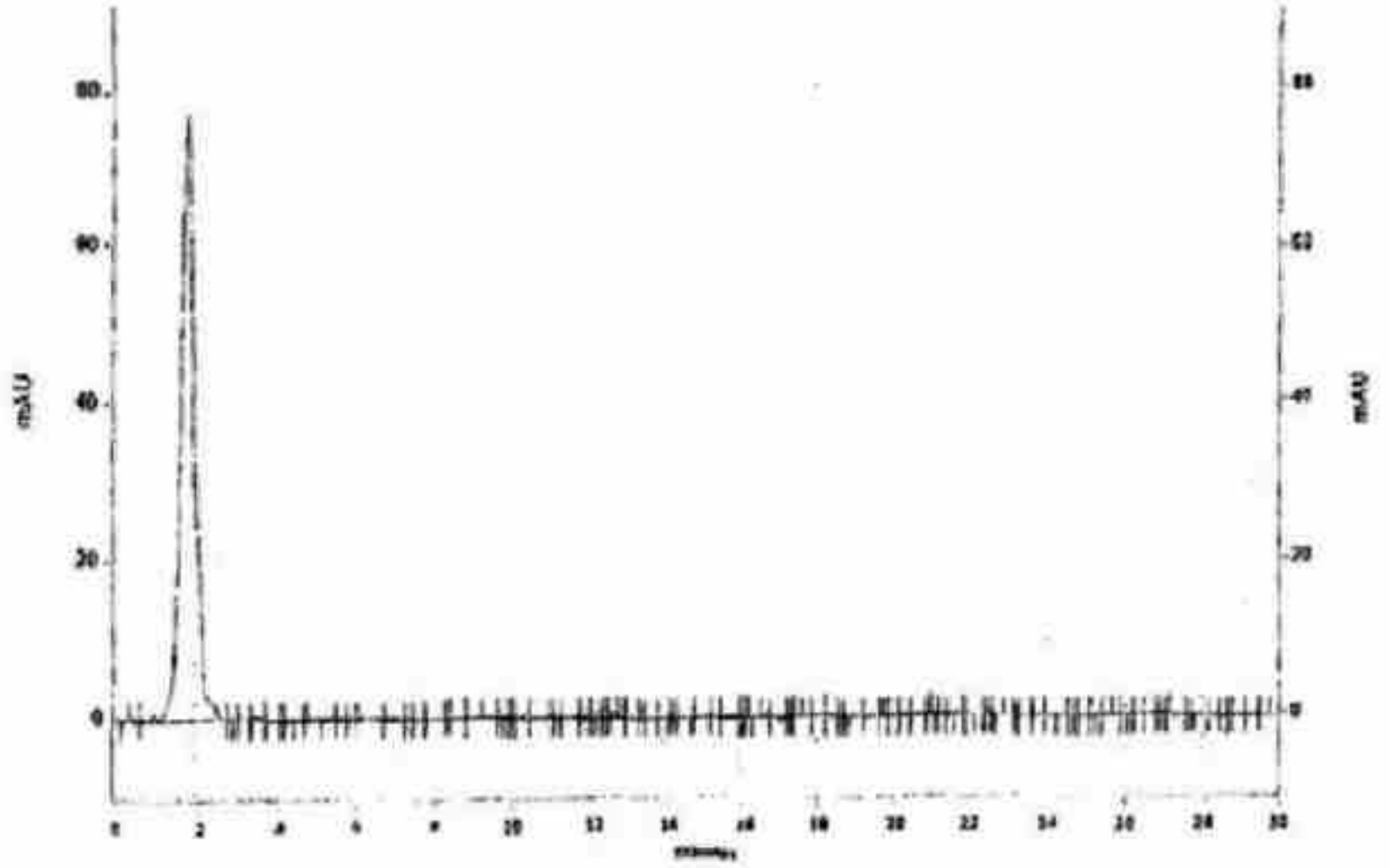
يظهر المخطط (3) الآلية المقترحة لتفاعل تحضير مشتقات 2-أمينو نترو إيتان، إذ يتم في الخطوة الأولى تكاثف الألدهيد مع مركب النترو المحفز على سطح السيليكاجل لينتج فيما بعد النترو ستايرن الذي يتفاعل مع الأمين العطري، ليلج مشتق 2-أمينو نترو إيتان [5].



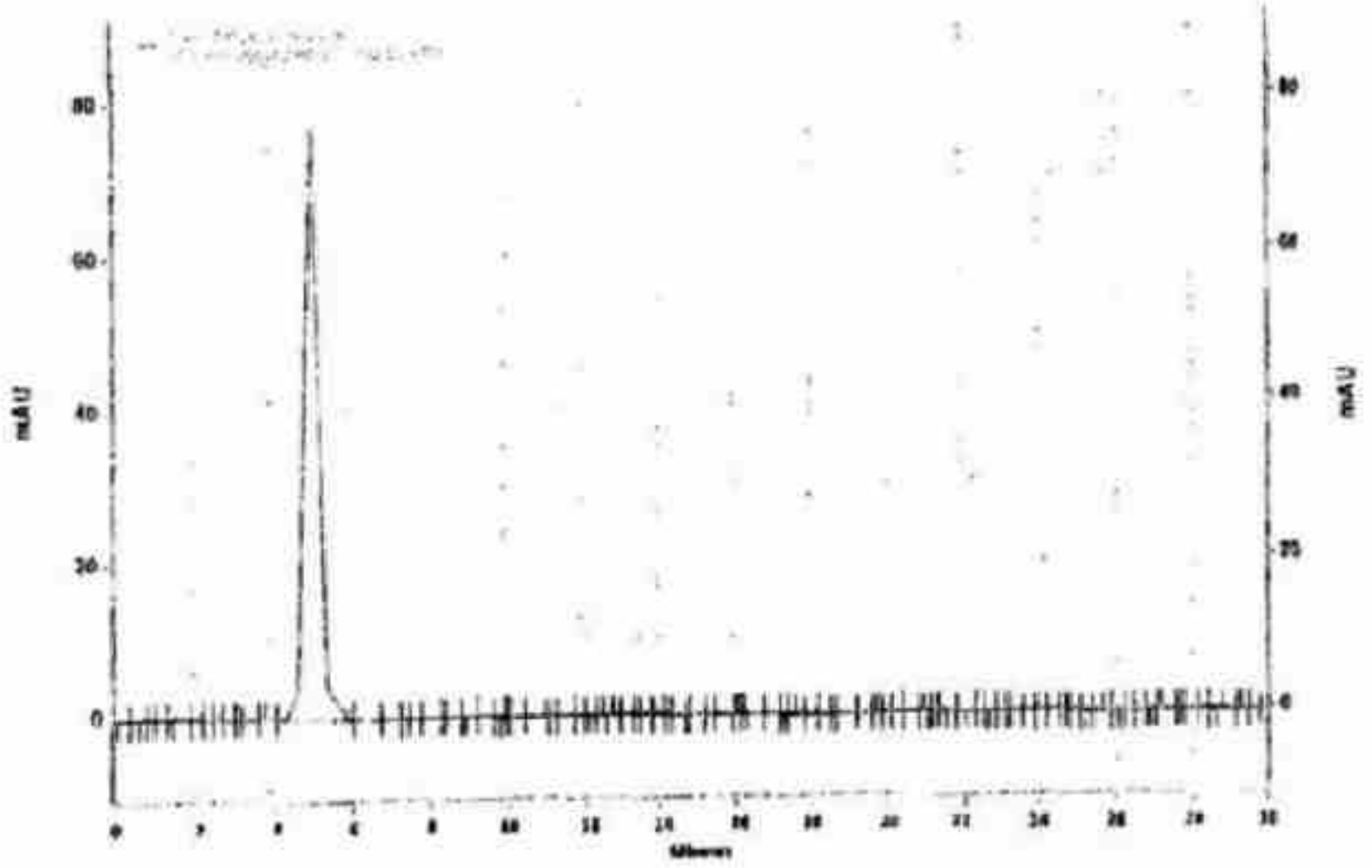
المخطط (3): الآلية المقترحة لتحضير مشتقات 2-أمينو نترو إيتان

تم التأكد من نقاوة الصباغين المحضرين باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC وفق الشروط التالية:

العمود الكروماتوغرافي: من نوع C18، ODS(250X4.6)mm 5µm packing، الكاشف: UV 400 nm ، التدفق: 1ml/min، درجة حرارة العمود: 30 C°، حجم الحقنة: 20 µl، الطور المتحرك: للصباغ (I) ميثانول : ماء (50:50)، أما الصباغ (II)تم استخدام الطور أسيتونتريل : تيتراهيدروفوران (5:95)، فكان زمن الاحتفاظ للصباغ (I) هو: min3.81، وزمن الاحتفاظ للصباغ(II) هو:min 5.23 .ويظهر الشكلان (1) و (2) زمني الاحتفاظ للصباغين (I) و (II) ونقاوة كل منهما.



الشكل (1):كروماتوغرام الصباغ (I) باستخدام تقانية HPLC



الشكل (2):كروماتوغرام الصباغ (II) باستخدام تقانية HPLC

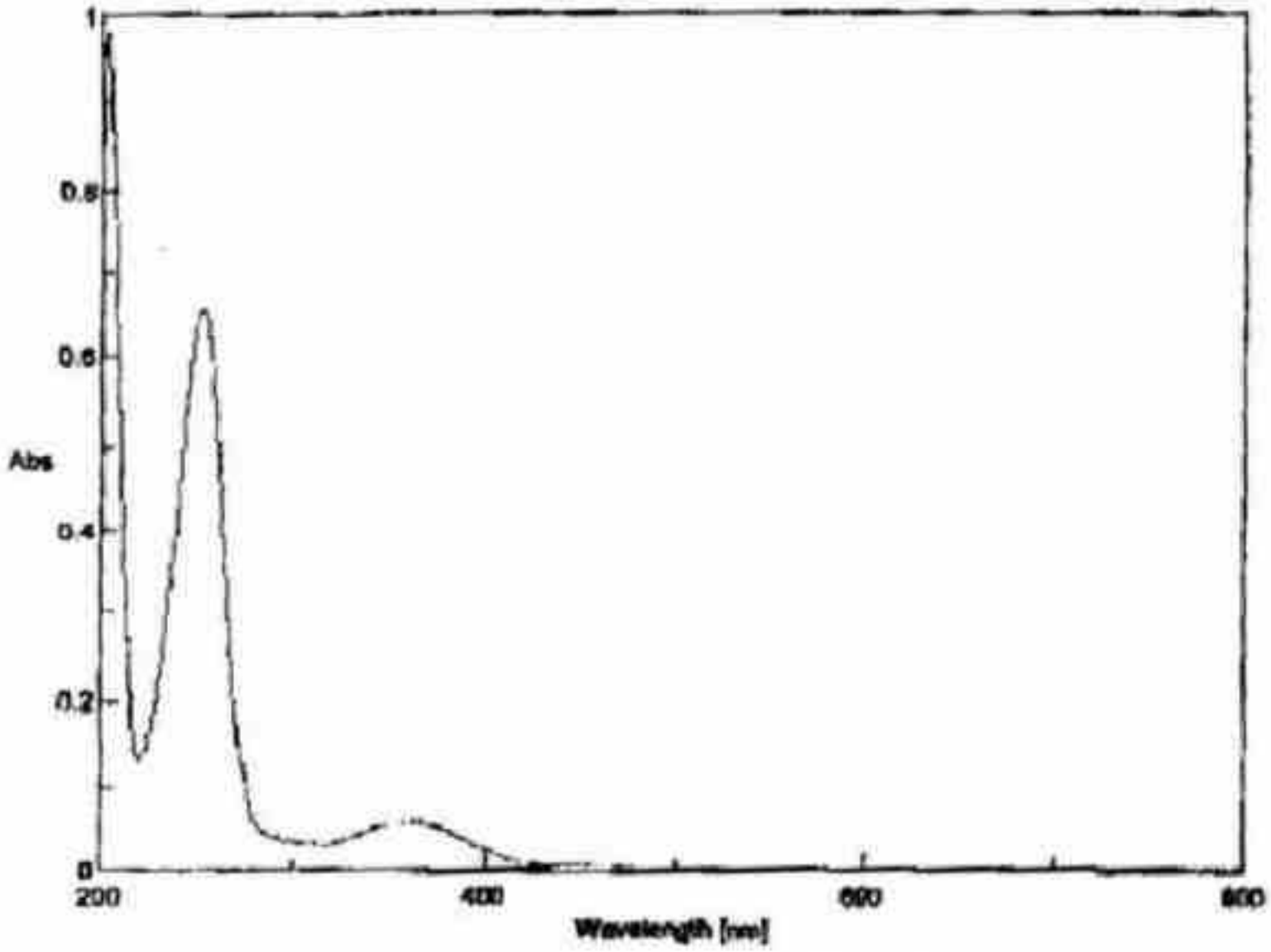
يبين الجدول (1) الخواص الفيزيائية للصباغ (I) وهو: 2-N-[1-(4-ميتوكسي فنيل) -2-نترو إيثيل] أمينو-5-نترو آزو بنزن سلفونات الصوديوم.

الجدول (1) : بعض الخواص الفيزيائية للصباغ(I)

الوزن الجزيئي g/mol	523
درجة الانصهار C°	128 – 129
المردود %	92
لون الصباغ في الميتانول	برتقالي

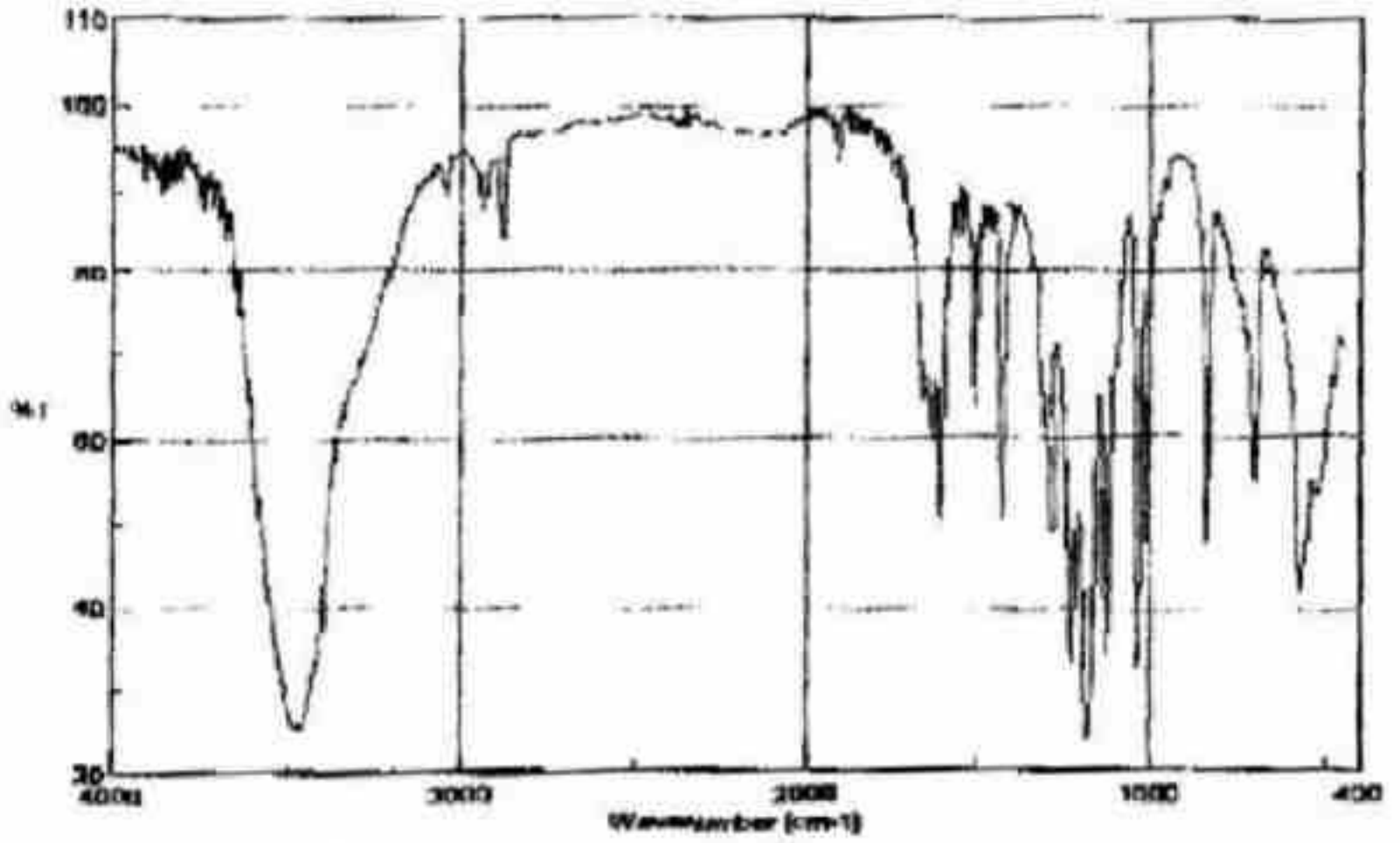
أظهر طيف الامتصاص الضوئي في المجال المرئي و ما فوق البنفسجي الوارد في الشكل (3) لمحلول (0.01%w/v) من الصباغ في الميثانول قمم امتصاص عظمى مميزة عند الأطوال الموجية:

λ_{max} = 364 nm و λ_{max} = 253 nm



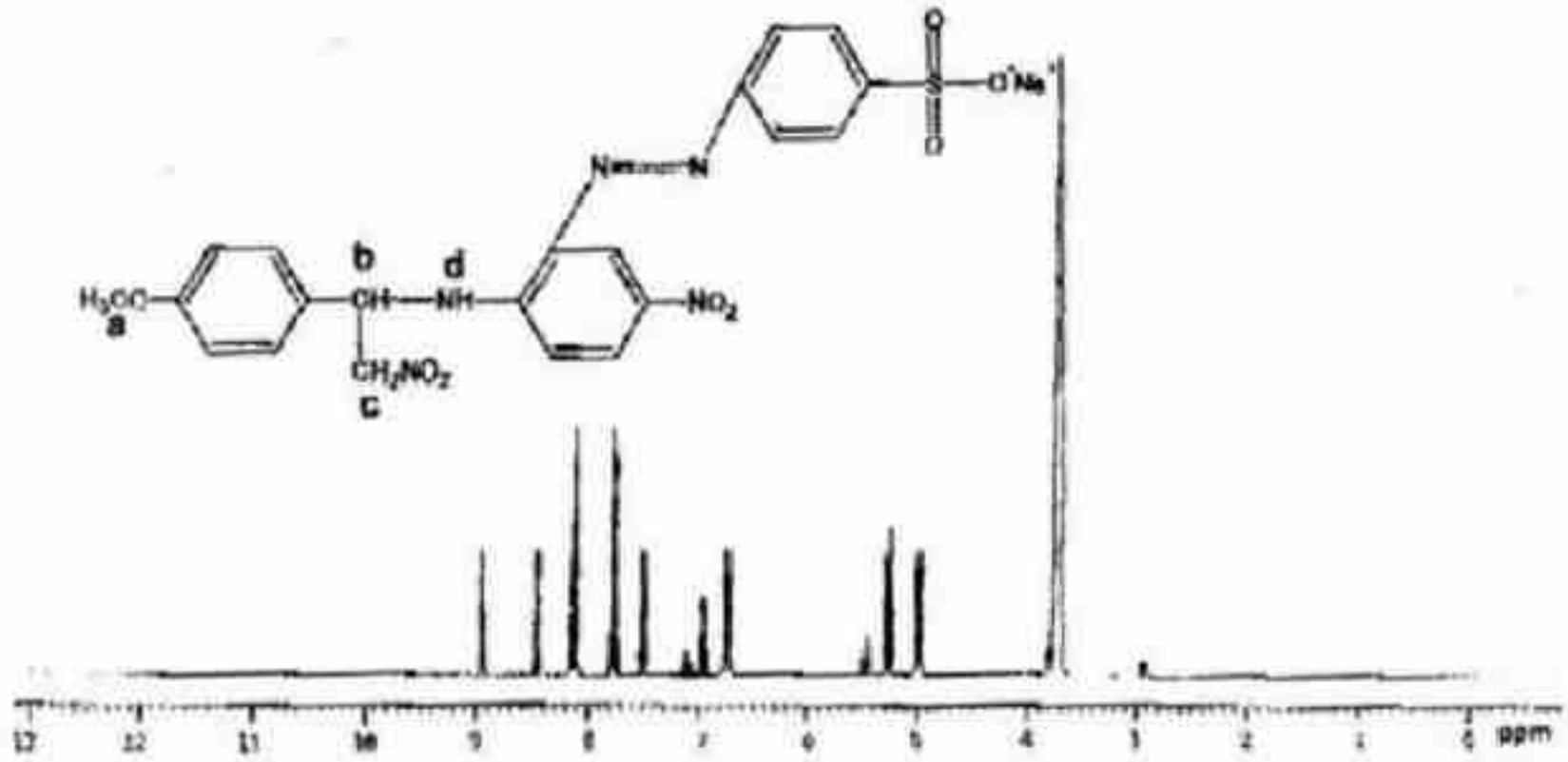
الشكل (3): طيف الأشعة المرئية و ما فوق البنفسجية للصباغ (I)

أظهر طيف الأشعة ما تحت الحمراء الوارد في الشكل (4) للصباغ (I)، وجـود قمـة امتصاص عند العدد الموجي (cm^{-1}3480) تعود إلـى امتطـاط الرابطـة N-H، ووجـود مجموعة قمم امتصاص قرب العدد الموجي (cm^{-1}1600) تعـود إلـى امتطـاط الـروابط C = C العطرية، وإشـارات تـدل علـى الانحنـاء خـارج المـستوي فـي المجـال (cm^{-1}900 - 700)، ووجود قمة امتصاص عند العدد المـوجي (cm^{-1}1500) تعـود إلـى امتطاط الرابطة N=N، ووجود قمتي امتصاص عند العـددين المـوجي (cm^{-1}1510) و (cm^{-1}1250) تعود إلى الزمرة NO_2، ووجود قمتي امتصاص عند العددين الموجيين (cm^{-1} 1400) و (cm^{-1}1200) تعودان إلى الزمرة SO_3^-، و قمتي امتـصاص عنـد العـددين الموجيين (cm^{-1}1100) و (cm^{-1}1300) تعودان إلى امتطاط الـرابطتين الايتـريتين H_3C-O-Ar.



الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء للصباغ (I)

يظهر الشكل (5) طيف الطنين المغناطيسي النووي لمحـلول الـصباغ (I)فـي (MeOD) . ويبين الجدول (2) الإزياحات الكيميائية لبروتونات هذا الصباغ.



الشكل (5): طيف الطنين المغناطيسي النووي للصباغ(I)في (MeOD)

الجدول (2) الإزياحات الكيميائية لبروتونات الصباغ (I)

البروتون	الانزياح الكيميائي	عدد ذرات الهيدروجين	شكل الإشارة
H_a	3.73	3	أحادية
H_b	5,29	1	ثلاثية
Hc	5.50	2	ثنائية
Hd	7.11	1	أحادية عريضة
بروتونات الحلقة العطرية	892–6.61	11	متعددة

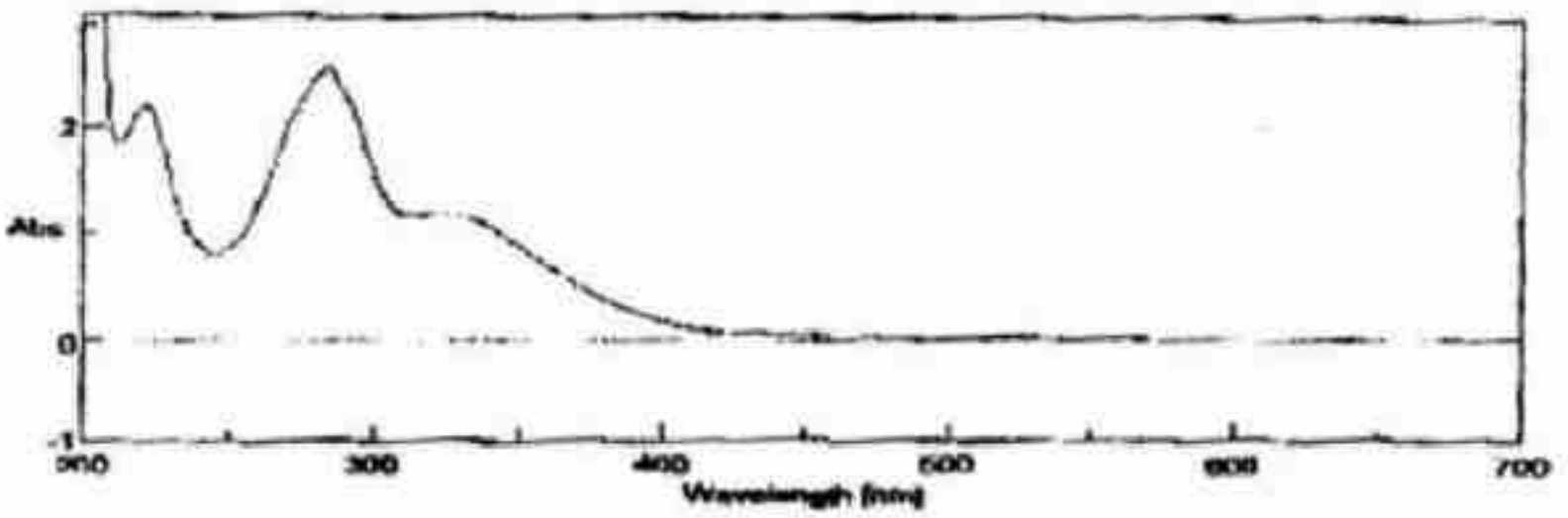
ويبين الجدول (3) الخواص الفيزيائية للصباغ (II) وهو: والصباغ (II): 2-هيدروكسي -5-[1-(4- ميثيل فنيل أمينو) -2-نترو] إيتيل آزو بنزن سلفونات الصوديوم.

الجدول (3) : بعض الخواص الفيزيائية للصباغ(II)

الوزن الجزيئي g/mol	464
درجة الانصهار C°	134 - 135
المردود %	78
لون الصباغ في الميتانول	بني محمر

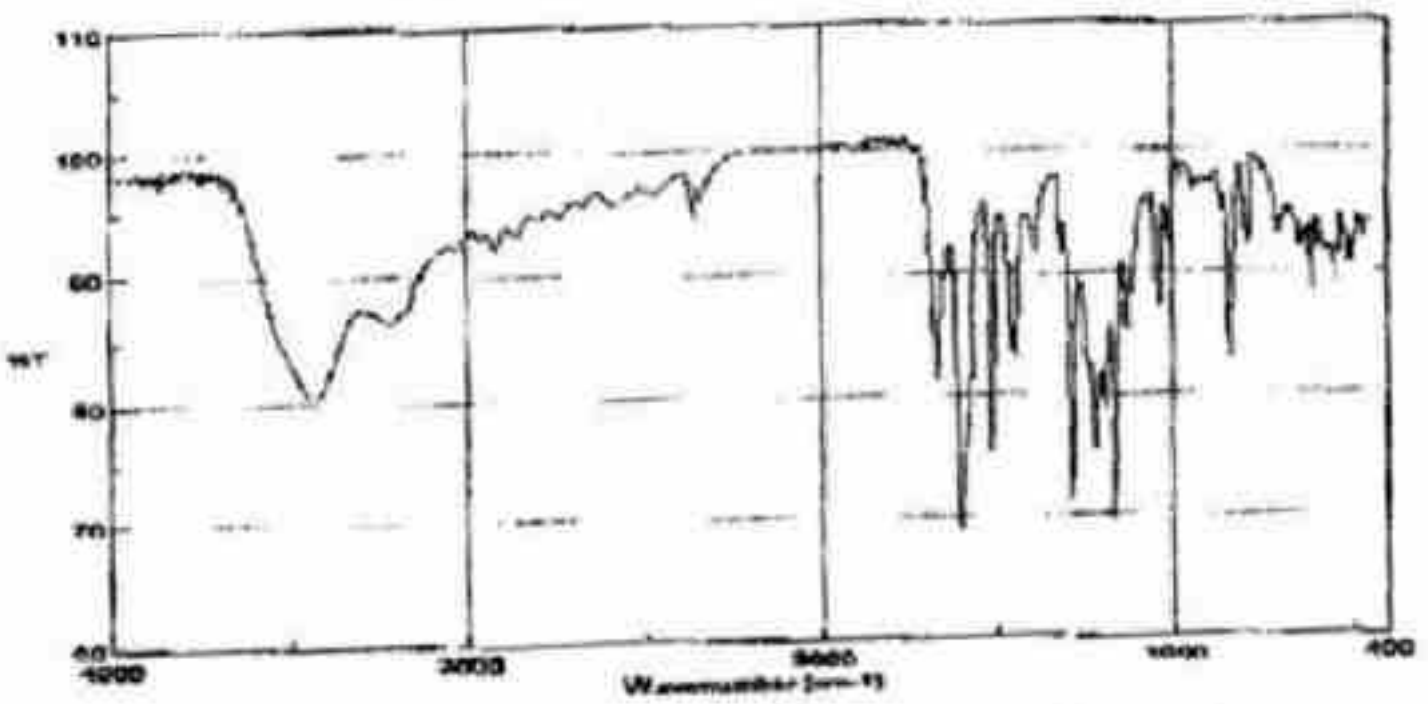
أظهر طيف الامتصاص الضوئي اي المجال المرئي و ما فوق البنفسجي الوارد في الشكل (6) لمحلول (0.01%w/v) من الصباغ في الميثانول قمم امتصاص عظمى مميزة عند الأطوال الموجية:

λ_{max} = 225 nm و λ_{max} = 288 nm و λ_{max} = 335 nm



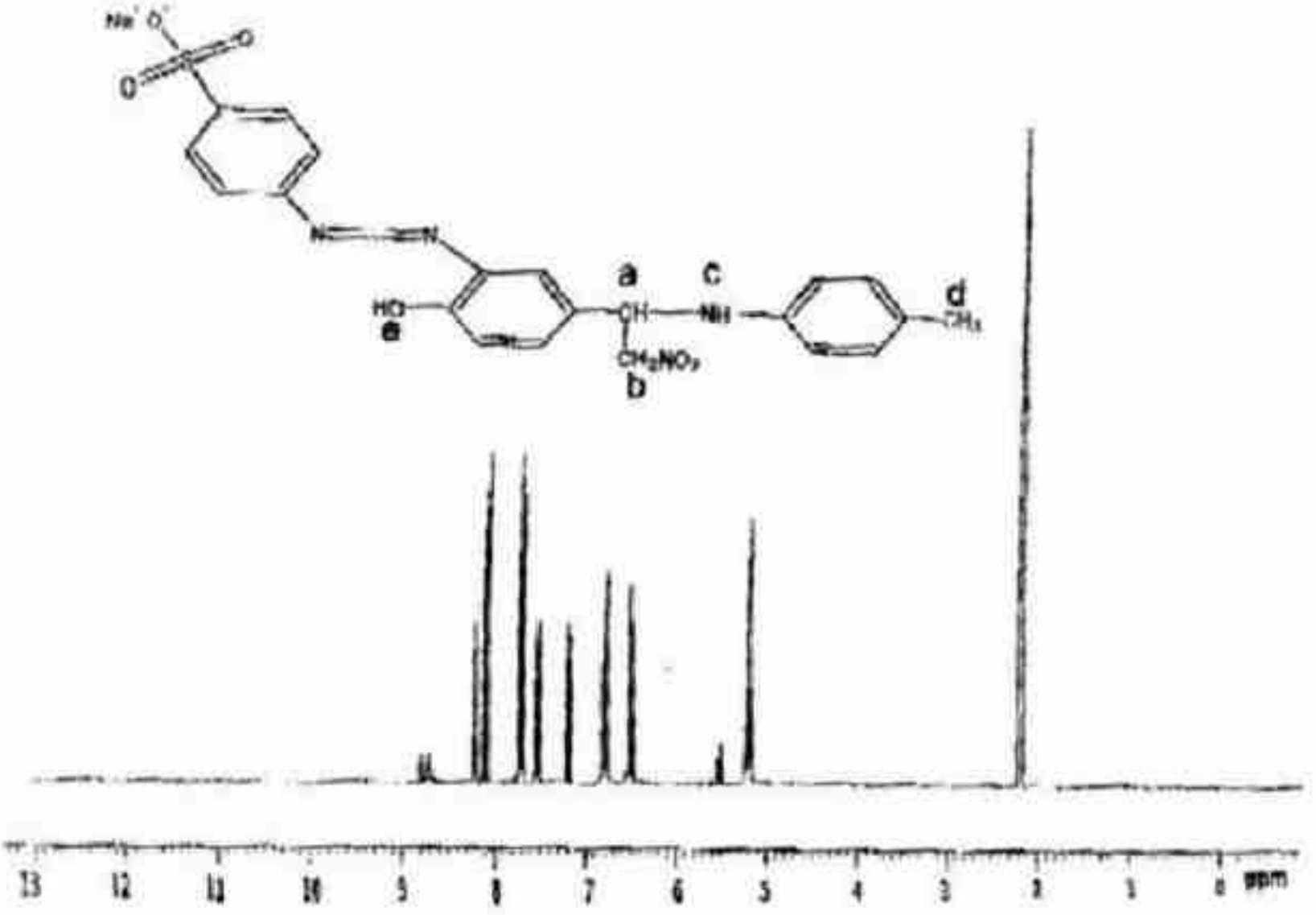
الشكل (6) يبين طيف الأشعة المرئية و ما فوق البنفسجية للصباغ (II)

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء الوارد في الشكل (6) للصباغ (II)، وجود قمة امتصاص على شكل حزمة عريضة عند العدد الموجي (cm^{-1}3600 – 3100) تعود إلى امتطاط الرابطة OH– و N-H ، ووجود قمة امتصاص عند العدد الموجي (cm^{-1}1600) تعود إلى امتطاط الرابطة C = C العطرية، وإشارات تدل على الانحناء خارج المستوي في المجال (cm^{-1}900 – 700) ، ووجود قمة امتصاص عند العدد الموجي (cm^{-1}1490) تعود إلى امتطاط الرابطة N=N، ووجود قمتي امتصاص عند العددين الموجيين (cm^{-1}1500) و(cm^{-1}1200) تعودان إلى الزمرة NO_2 و وجود قمتي امتصاص عند العددين الموجيين(cm^{-1}1350) و (cm^{-1}1160) تعودان إلى الزمرة SO_3^-.



الشكل (6): يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للصباغ (II)

يظهر الشكل (7) طيف الطنين المغناطيسي النووي لمحلول الصباغ (II) في (MeOD). ويبين الجدول (4) الإزياحات الكيميائية لبروتونات هذا الصباغ.



الشكل (7) يبين طيف الطنين المغناطيسي النووي للصباغ(II)في (MeOD)

الجدول (4) الإزياحات الكيميائية لبروتونات الصباغ(II)

البروتون	الازياح الكيميائي	عدد ذرات الهيدروجين	شكل الإشارة
H_a	5.18	1	ثلاثية
H_b	5.50	2	ثنائية
H_c	8.80	1	أحادية عريضة
H_d	2.18	3	أحادية
H_e	8.85	1	أحادية صغيرة
بروتونات الحلقة العطرية	8.28- 6.51	8	متعددة

References

1. BASSMAJEI M.S., 1990- Thesis: Physico-Chemical Studies on Some Azo Dyes Derived from 4-Amino-3-hydroxy-1-naphtalenesulfonic Acid. Aleppo University.
2. CHRISTIE,R.M., 2001 – Color Chemistry. Royal Society Of Chemistry , Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK, 215 p.
3. DRIESSEN, K., The Earliest Dyes . http://www. Quilthistory.com/
4. FASTON J.R., 1995- The dye maker's view, in Color in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor.Society of Dyers and Colorists, Bradford, England. p 9-21.
5. MAHASNEH A.S.,2006-, Z. Naturforsch ,61b ,6.
6. VENKATARAMAN K., 1952- The Chemistry of Synthetic Dyes.1st ed., Academic Press. New York, Vol. I, 704P.
7. WELHAM A., 2000 - The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour., 116 ,140-143.
8. WISTAR; BARTLETT, 1941- J. Am. Chem. Soc., 63, 413.
9. WOROSHZOW N. N.,1966 – Grundlagen Der Synthese Von Zwischen Produkten Und Farbstoffen. Akademie Verlag., Berlin,Germany.
10. النجاوي لمحمد فؤاد ،1982 – تكنولوجيا تجهيز الأقمشة القطنية، القاهرة.