تأثير زمرة الكلور على الخواص المختلفة لأصبغة آزو المشتقة من المركب 5،3 –ثنائي كلورو بيرازول

د. خليل الكردي

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

الملخص

تم في هذا البحث تحضير أربعة أصبغة آزو جديدة من تفاعل 5،3–ثنائي متيل بيرازول مع المشتقات المختلفة لكلورو أنيلين (أورتو، ميتا، بارا، أورتو–بارا)، كما تم إجراء دراسة مقارنة للخواص الفيزيائية المختلفة لتلك المركبات، لأنها لا تختلف عن بعضها البعض إلا بموقع زمرة الكلور بالنسبة لزمرة الآزو في الحلقة العطرية وذلك لبيان تأثير موقع تلك الزمرة على الخواص المختلفة لتلك المركبات.

جرى تنقية الأصبغة المحضرة بإعادة التبلور باستخدام مزيج من الإيتانول والماء (1:1)، كما درست بنية تلك الأصبغة وخواصها الفيزيائية والطيفية باستخدام مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (IR) والكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء المتصلة مع كاشف طيف الكتلة (HPLC-Mass).

الكلمات المفتاحية: 5،3–ثنائي متيل بيرازول، مشتقات كلورو أنيلين، أصبغة آزو، تأثير المستبدلات.

Effect of Chloro group on the Different Properties of Azo Dyes Derived from 3،5-Dimethylpyrazole

Khalil Alkurdi

University of Aleppo ، Faculty of Science،Department of chemistry

Abstract

New four azo dyes were prepared by the reaction of 3،5-Dimethylpyrazole with some different Chloroaniline derivatives (ortho، meta and para). Comparative studies was performed on these dyes since، they have resembled structures and contain the same functional groups in different position in the aromatic ring، in order to show the influence of the position of this group on the different properties of this compounds.

These dyes were purified and re-crystallized by using a mixture of ethanol and water (1:1)، their chemical، physical and spectral properties were studied by using different spectroscopic techniques such as (UV-VIS)، (IR)، as well as HPLC-Mass chromatography.

Key words: 3،5-dimethylpyrazole، Chloroaniline deravatives، Azo dyes، Substituents effect.

1- **المقدمة:**

المركبات الحاوية على زمرة آزو (–N=N–) شائعة وواسعة الانتشار في العديد من المجالات حيث تستخدم كأصبغة عضويّة أو كواشف أو محرضات في بعض التفاعلات الجذرية إضافة إلى استخدامها في المجال الطبي كأدوية والعديد من الاستخدامات الأخرى، ذلك كله كان السبب الأهم في زيادة الاهتمام بهذه المواد من حيث الدراسة والإنتاج. تعد أصبغة آزو الأصبغة الأوسع انتشاراً من حيث الاستعمال وذلك بسبب تطبيقاتها الصناعيّة الكثيرة.

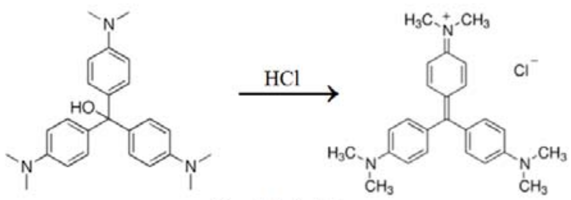
تصنيف أصبغة آزو :

يمكن تصنيف أصبغة آزو من حيث الانحلال في الماء في صنفين: الأول أصبغة آزو الحلولة في الماء أو الأصبغة الشاردية (كاتيونيّة أو أنيونيّة) والثاني الأصبغة غير المنحلة في الماء أو الأصبغة غير الشارديّة (الهدروفوبيّة)، كما يمكن أيضا تصنيفها بحسب عدد زمر الآزو التي تحويها (أحادية الآزو، ثنائية الآزو، ثلاثية الآزو) [1–5].

التصنيف الصناعي:

الأصبغة الأساسية:

الأصبغة الأساسية، والمعروفة أيضًا باسم أصبغة المجموعة الأساسية، هي الملح الناتج عن تفاعل الأسس العطرية مع الحموض (الحموض العضوية وغير العضوية)، وهي عبارة عن أملاح أساسية عضوية ملونة تتكون مجموعتها الأساسية بشكل عام من زمرة أمينية (NH_2) تتحول إلى أملاح ذوابة في الماء NH_2– HCl • قابلة للتشرد، عند تفاعلها مع حمض كلور الماء، ومكوناتها الملونة هي شاردة موجبة لذا فهي تُعرف أيضًا باسم الأصبغة الموجبة وهي تمثل ما يقارب 5% من الأصبغة في الدليل اللوني، تحتوي هذه الأصبغة عمومًا على زمرة أمين أولية، أو ثانوية، أو ثالثية أو حلقة غير متجانسة تحتوي على النيتروجين. قوة تحمل هذه الأصبغة ضعيفة. وبالتالي، فهي نادرًا ما تستخدم الآن لتلوين الألياف، وهي تستخدم بشكل أساسي لتلوين الورق والأشرطة والمواد البيولوجية وما إلى ذلك، كما تستخدم أيضًا كأصبغة حرارية مثل البنفسجة المتبلورة :[1–5]

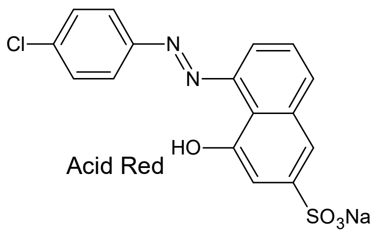


Crystal violet

الأصبغة الحمضية:

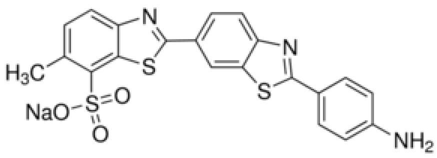
أغلب الأصبغة الحمضية عبارة عن أملاح حمض السلفونيك ويحتوي القليل منها على زمرة الكربونيل. سميت بالأصبغة الحمضية لسببين: الأول أنها كانت تستخدم في الصباغة ضمن أحواض تحتوي على حمض معدني أو عضوي، والثاني أن أغلب هذه الأصبغة عبارة عن أملاح صوديومية لحموض عضوية. الشاردة السالبة لهذه الحموض هي الجزء الفعال في إظهار اللون. تمثل الأصبغة الحمضية النسبة الأكبر من الأصبغة

المنتجة حالياً أي ما يقارب (40%)، وهي تستخدم في صباغة الصوف والحرير والنايلون مثل صباغ الأحمر الحمضي (Acid Red) [5–1]:



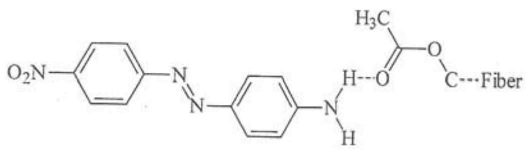
الأصبغة المباشرة :

تعرف الأصبغة المباشرة بالأصبغة التي لا تحتاج إلى مرسخات، وهي تختلف عن الأصبغة الحمضية والأساسية بأنها تتمتع بألفة كبيرة نحو الألياف السيللوزية. أغلبها عبارة عن مركبات آزو تحوي زمرة سلفو، وهي تشبه من حيث البنية الأصبغة الحمضية، وتتميز بأنها رخيصة الثمن وسهلة الاستخدام. تبلغ من الإنتاج الحالي ما يقارب (30%) مثل صباغ البريمولين (primuline) [5–1]:



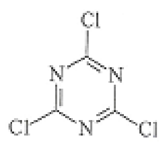
الأصبغة المعلقة:

وهي أصبغة غير ذوابة في الماء لعدم احتوائها على مجموعات تساعد على الذوبان، وإنما تشكل معلقاً في الماء. تشكل هذه الأصبغة المجموعة الثالثة من الإنتاج الحالي، وتستعمل في صباغة ألياف السيللوز، إذ تعمل الرابطة الهيدروجينية على الربط بين زمرة الأمين الأولي الموجودة في بنية الصباغ وزمرة الخلات الموجودة في بنية ألياف خلات السيللوز، لتقوم قوى فاندرفالس فيما بعد على احتباس الصباغ بعد انتشاره ضمن النسيج، مثل صباغ البرتقالي المعلق (Disperse Orange3) [5–1]:



الأصبغة الفعالة:

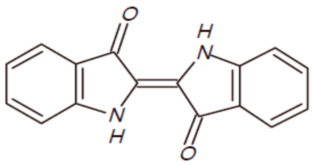
تحوي الأصبغة الفعالة ذرات أو وظائف نشطة يتم حذفها لحظة الصباغة لتشكيل روابط كيميائية مشتركة مع ألياف المواد المصبوغة، فتتثبت عليها بواسطة هذه الروابط. تشكل الأصبغة الفعالة المجموعة الثانية الأكثر إنتاجا سنوياً، وتستخدم في صباغة القطن والصوف والنايلون، ومن أهمها الأصبغة المشتقة من كلور السيانوريك (أصبغة تري ازينيل) ذي الصيغة التالية [5–1]:



أصبغة الأحواض:

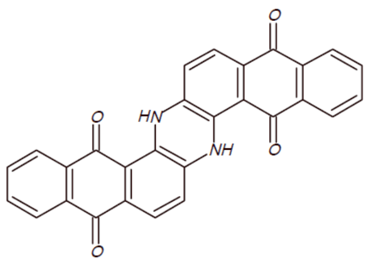
كان لأصبغة الأحواض تاريخ طويل لاستعمالها في عالم النسيج، فقد عرفت منذ العصور القديمة حيث وجدت الأغطية الملونة في قبور المصريين القدماء والتي كانت مصبوغة بالنيلة (Indigo) الذي يعد من أهم أصبغة الأحواض، ثم نمت أصبغة الأحواض نمواً سريعاً لما تمتعت به من أهمية تجارية وكيميائية. تتصف أصبغة الأحواض بعدم انحلالها في الماء، لذا ترجع في وسط قلوي إلى مركبات الليكو (Leuco Compounds)المنحلة في الماء، والتي تتمتع بألفة نحو السيللوز، وبإعادة أكسدة هذه المركبات تتشكل أصبغة ملونة غير ذوابة داخل بنية النسيج. تقسم أصبغة الأحواض إلى قسمين رئيسيين [1-5]:

1- مجموعة النيلة (Indigo) مثل صباغ أزرق النيلة:



Indigo Blue

2- مجموعة الانتراكوينون مثل صباغ الاندانثرن:

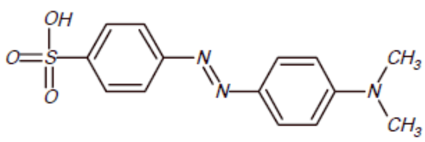


Indanthren

كما يمكن تصنيفها تبعاً لعدد زمر الآزو التي تحويها إلى [1-5]:

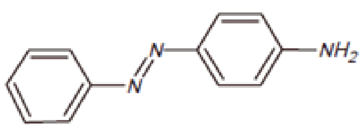
أصبغة أحادية وظيفة الآزو:

وهي إما أصبغة حمضية مثل برتقالي الميتيل (Methyl Orange):



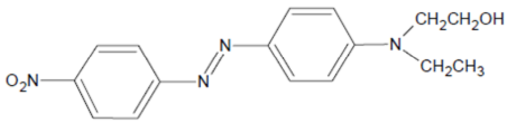
Methyl orange

أو أساسية مثل أصفر الأنيلين (Aniline Yellow):



Aniline Yellow

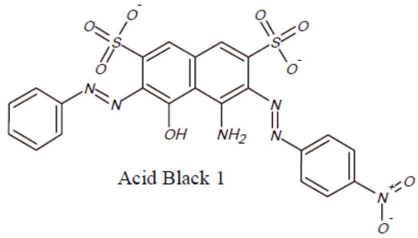
أو معلقة مثل الأحمر المعلق 1 (Disperse Red1) :



Disperse Red 1

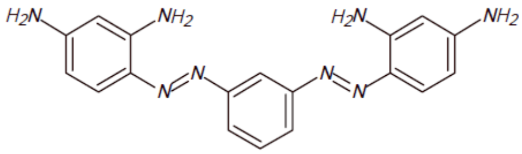
أصبغة ثنائية وظيفة الآزو :

وهي إما حمضية مثل الصباغ الأسود الحمضي 1 (Acid Black1) :



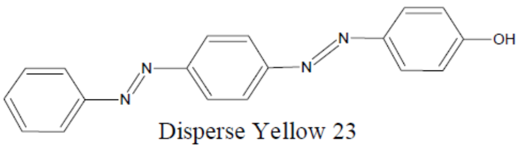
Acid Black 1

وإما أساسية مثل صباغ بني بسمارك (Bismarck Brown) :



Bismarck Brown

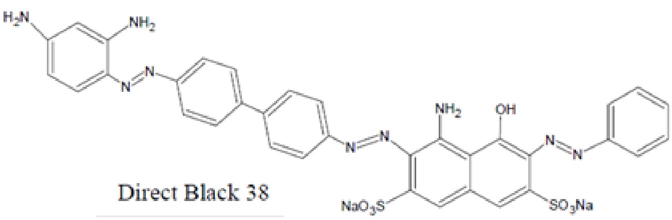
أو معلقة مثل الصباغ الأصفر المشتت 23 (Disperse Yellow 23):



Disperse Yellow 23

أصبغة ثلاثية وظيفة الآزو:

مثل الصباغ الأسود المباشر 38 (Direct Black 38):



Direct Black 38

طرائق تحضير مركبات آزو:

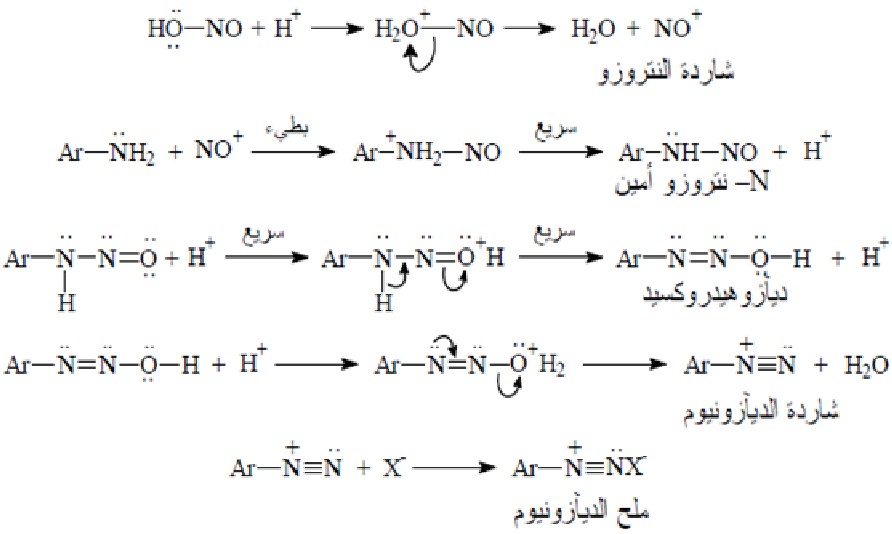
يعد تفاعلا الديأزة والتزاوج التفاعلين الرئيسين في كيمياء أصبغة الآزو [6–8].

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

تفاعل الديأزة:

وهو عملية معالجة الأمين العطري الأولي مع حمض الازوتي لتشكيل ملح الديآزونيوم ($ArN_2^+X^-$)، حيث X زمرة نوكلوفيلية. يبدأ تحضير أملاح الديآزونيوم بحل الأمين العطري الأولي في فائض من الحمض مثل

H_2SO_4)،(HCl)، ثم تضاف كمية مناسبة من محلول نتريت الصوديوم $NaNO_2$ في الماء، ويحافظ على درجة الحرارة دون (5 °C) لأن معظم أملاح الديآزونيوم تتفكك عند درجات حرارة أعلى، تتم تفاعلات الديأزة وفق الآلية التالية [9–10]:



تفاعل التزاوج:

هو تفاعل استبدال إلكتروفيلي في الحلقة العطرية، حيث يزداد مردود التفاعل بشكل كبير بوجود مستبدلات مانحة للإلكترونات في الحلقة العطرية المعرضة للهجوم وذلك باعتبار شاردة الديآزونيوم إلكتروفيل (ArN_2) ضعيف، وغالباً ما تحتوي الحلقات العطرية المستخدمة في تفاعلات التزاوج على مجموعات أمينية أو هيدروكسيلية.

تفضل شاردة الديآزونيوم الهجوم على الموقع بارا بالنسبة للمستبدل الموجه لأورتو وبارا بسبب عدم وجود عوائق فراغية، ولكن إذا كان الموقع بارا مشغولاً فتهاجم الموقع أورتو. تبين الدراسة الحركية أن سرعة تزاوج الفينولات تزداد بازدياد قيمة pH في المجال (5–8)=pH.

الصفات العامة لأصبغة آزو:

أغلب مركبات الآزو صلبة، ذات درجات انصهار مرتفعة وغالباً ما تتفكك قبل أن تتبخر وتتمتع بضغط بخار منخفض جداً.

تؤدي المستبدلات عادة في أي مركب إلى تغيرات تتناول الخواص الفيزيائية للمركب مثل درجة التشرد، الحموضة، الأساسية، العزم القطبي، درجة الانصهار، درجة الغليان[11]، أو الخواص الطيفية مثل الانزياح الكيميائي ^{13}C-NMR، ^{1}H- NMR [12-15]، طول موجة الامتصاص الأعظمي في مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) [16-17].

2– أهمية البحث وأهدافه:

تشكل مركبات الآزو طائفة مهمة من الملونات العضوية التي تتألف على الأقل من كرموفور الآزو (-N=N-) مترافق مع جملة أو أكثر من الجمل العطرية. أصبغة الآزو هي من أكثر المركبات استخداما في مختلف المجالات الصناعية حيث تعود أهميتها إلى سهولة تصنيعها والاحتمالات الهائلة الناتجة عن تنوع هذه المركبات، وإلى ثباتها الجيد عند تعرضها للضوء والرطوبة إضافة إلى ألوانها البراقة المميزة. تتميز تلك

الأصبغة أيضا بثبات جيد تجاه الغسيل، الحرارة، العرق، وبالتالي فقد ارتأينا اصطناع بعض الأصبغة المشتقة من هذا المركب ومن المشتقات المختلفة لكلورو أنيلين (أورتو، ميتا، بارا)، بهدف دراسة تأثير نوع المستبدل وموقعه على الخواص المختلفة لتلك الأصبغة.

تكمن أهمية هذا البحث ودراسات مشابهة له في كونها تشكل رافداً علمياً لتوجيه الأعمال التي تسعى إلى تطوير صناعة أصبغة آزو من الناحية النظرية والصناعية على حد سواء.

3- القسم العملي:

3-1- الأجهزة المستخدمة:

استخدمنا في هذا البحث جهاز قياس الـ (pH) من شركة Hanna، جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal 9100 من شركة Engineering Electrother الإنكليزية، جهاز الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية 1201UV-VIS من شركة Jasco اليابانية، جهاز طيف الأشعة ما تحت الحمراء NEXUS 470 FT-IR من شركة Thermo Nicolet الأمريكية، جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء المتصل بكاشف طيف الكتلة من شركة Shimadzu، حيث تم التحليل وفق الشروط التالية:

LC-MS 2010-EV (ESI) Shimadzu

Eluent: MeOH/Water (50:50)، (Ammonium Acetat Bufer pH4.5)

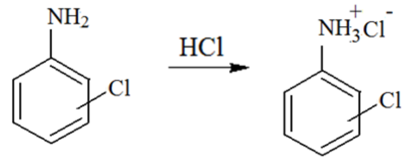
Flow rate: 0.15ml/min، Oven: 30ºC، Colum: 120 ODS 3µm 10X0.21

خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان (502p-2) من شركة PMC الأمريكية. جميع المواد الكيميائية والمحلات المستخدمة من إنتاج شركة Merck وهي من النوع عالي النقاوة.

3-2- طريقة العمل:

المرحلة الأولى: تحضير أملاح مركبات التزاوج:

1- تحول المشتقات المختلفة لكلورو أنيلين (أورتو، ميتا، بارا)، إلى الشكل الملحي الذواب في الماء وذلك بمفاعلة 5mmol (0.638g) منها مع 5mmol (0.2g) من حمض كلور الماء في 25ml من الماء المقطر وفق التفاعل التالي:



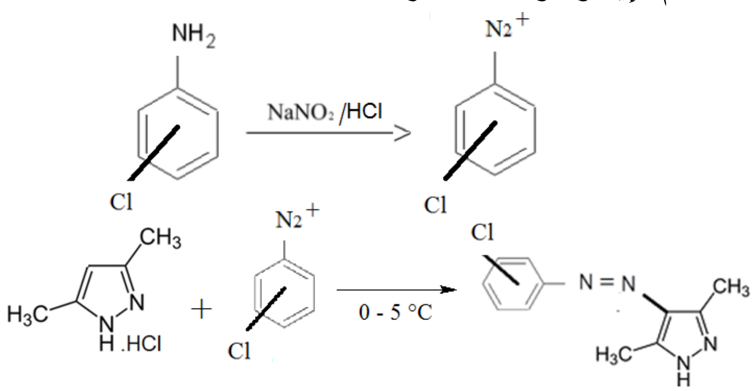
يبرد المحلول بعدها إلى الدرجة 5°C.

2- تحضير 3،5-ثنائي متيل بيرازول هيدروكلوريد:

يحل 5mmol (1.08g) من 3،5-ثنائي متيل بيرازول في 25 مل من الماء المقطر الذي يحتوي على 12.5mmol من حمض كلور الماء. يبرد المزيج بعد ذلك إلى الدرجة 0-5°C باستخدام حمام جليدي. يضاف إلى هذا المحلول 10 مل من الماء البارد الذي يحتوي على 6.25mmol (0.431g) من نتريت الصوديوم. يحرك المزيج مدة 15 دقيقة مع الاستمرار في التبريد.

المرحلة الثانية: تفاعل التزاوج:

يضاف بالتدريج ملح 3،5− ثنائي متيل بيرازول هيدروكلوريد الناتج من المرحلة الأولى إلى المحلول الملحي لـ (أورتو، ميتا، بارا) كلورو أنيلين. تضبط درجة الحموضة (pH) على القيمة 4 بعد الانتهاء من عملية الإضافة باستخدام ماءات الصوديوم. يحرك المزيج مدة 60 دقيقة عند الدرجة 0-5°C ومن ثم يرشح. يغسل الراسب باستخدام 10 مل من الماء المقطر البارد ثم يجفف في الدرجة 40°C. تنقى المركبات المحضرة (1-3) بإعادة التبلور وذلك باستخدام الإيتانول والماء المقطر:



المركبات (1-3)

4-[(x-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole

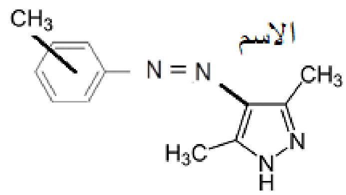
حيث أن X (1،2، 2، or 3 ،4) موقع زمرة الكلور.

طريقة إعادة التبلور:

يحل حوالي 0.5غ من الصباغ في أقل كمية ممكنة من الإيتانول على الساخن. يضاف إلى هذا المحلول تدريجيا عدة نقاط من الماء المقطر الغالي حتى بدء ظهور العكر. يترك المحلول بعد ذلك فترة كافية لانتهاء عملية التبلور (حوالي ساعة). ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالماء المقطر البارد عدة مرات ومن ثم تجفف في الدرجة 40 مئوية.

4− النتائج والمناقشة:

يؤدي التفاعل بين 3،5−ثنائي متيل بيرازول هيدروكلوريد والأملاح المختلفة لكلورو أنيلين إلى الحصول على المركبات التالية (الجدول 1):

المركب	X	الاسم 
1	o-Cl	4-[(2-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole
2	m- Cl	4-[(3-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole
3	P- Cl	4-[(4-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole
4	o, p-Cl	4-[(2، 4-dichlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole

(الجدول 1) المركبات المصنعة

يتم تفاعل الديأزة مع 3،5–ثنائي متيل بيرازول هيدروكلوريد في الموقع (4) من حلقة البيرازول وهو الموقع الوحيد المتاح في هذا المركب. هذا المركب نشط للغاية بالنسبة لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي (الديأزة) بسبب احتوائه على زمرتي متيل مانحة للالكترونات وزمرة الأمين الثانوية التي تؤدي إلى تنشيط حلقة البيرازول نتيجة ترافقها مع الرابطتين المضاعفتين كربون–كربون، أما زمرة الأمين الثالثي فهي مخملة للحلقة نتيجة تأثيرها التحريضي الساحب للالكترونات. تؤدي زمرة الكلور في كلورو أنيلين إلى تناقص ثبات ملح الديآزومنيوم من جهة، إلا أنها تزيد من صفاته الالكتروفيلية بسبب تأثيرها التحريضي الساحب للالكترونات (تأثيران متعاكسان).

تؤدي زمرة الكلور في كلورو أنيلين إلى ظهر شحنة سالبة مجاورة لزمرة الديآزونيوم في المركب ميتا، بينما تقع هذه الشحنة على ذرة الكربون المتصلة بزمرة الديآزونيوم في المركبين أورتو وبارا. أي أن المشتق ميتا أقل هذه المركبات فعالية (ثبات أكبر ولكن فعالية أقل). يزداد مردود التفاعل مع المشتق بارا بالمقارنة مع المشتق أورتو بسبب العائق الفراغي. تتفق هذه الاستنتاجات مع النتائج التجريبية المبينة في (الجدول 2).

يبين الجدول (2) الصيغة الجزيئية، الوزن الجزيئي، اللون، المردود، درجة الانصهار للمركبات المصنعة (4-1).

الجدول (2) الصيغة الجزيئية، الوزن الجزيئي، اللون، المردود، درجة الانصهار للمركبات المصنعة (1-4)

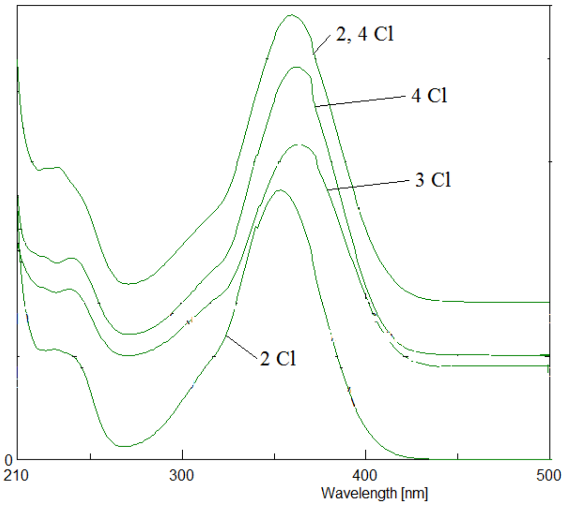
المركب	المستبدل X	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي (mol/g)	اللون	المردود (%)	درجة الانصهار °C
1	o-Cl	$C_{11}H_{11}ClN_4$	234.68	أصفر ترابي	74	151
2	m-Cl			بني فاتح	89	175
3	P-Cl			بني	78	190
4	o, p-Cl	$C_{11}H_{10}Cl_2N_4$	269.13	بني	68	215

يختلف لون الأصبغة المحضرة وكذلك درجة الانصهار باختلاف موقع المستبدل (الجدول 2).

4-1- دراسة طيف UV-Vis:

تم تحديد امتصاصية الأصبغة المحضرة في المجال 210–500 نانومتر.

يبين الشكل (1) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المصنعة (1–4) باستخدام الايتانول كمحل بتركيز (10 ppm) كما يبين الجدول (3) قمم الامتصاص الأعظمي لتلك المركبات:



الشكل (1) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية للمركبات (1−4)

تبدي المركبات الأربعة قمتي امتصاص تقع في المجال ما فوق البنفسجي. لا تختلف قيم (λ_{max}) الملاحظة عن بعضها بعضا بالنسبة للمركبات الأربعة بأكثر من 9 نانومتر. مما يدل على ضعف تأثير موقع زمرة الكلور على موقع طول موجة الامتصاص الأعظمي (الجدول 3):

المركب	المستبدل	قمم الامتصاص الأعظمي (λ_{max})
1	o-Cl	233; 354
2	m-Cl	241; 361
3	P-Cl	241; 363
4	p-Cl،o	232; 360

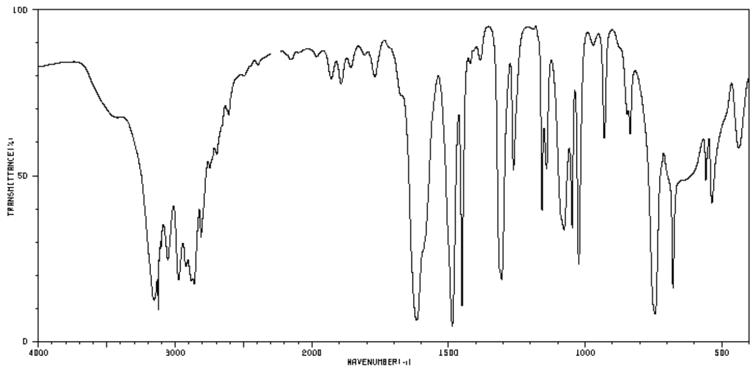
الجدول (3): قيم (λ_{max}) للمركبات المصنعة

4-2- دراسة طيف IR:

تم تسجيل طيوف الأشعة ما تحت الحمراء IR للمركبات الثلاثة في الحالة الصلبة على شكل أقراص باستخدام بروميد البوتاسيوم KBr في المجال $400–4000\ cm^{-1}$. تبين الأشكال (2-4) طيف الأشعة ما تحت الحمراء IR لكل مركب كما يوضح الجدول (4) حزم امتصاص طيف الأشعة ما تحت الحمراء لأهم الزمر في تلك المركبات:

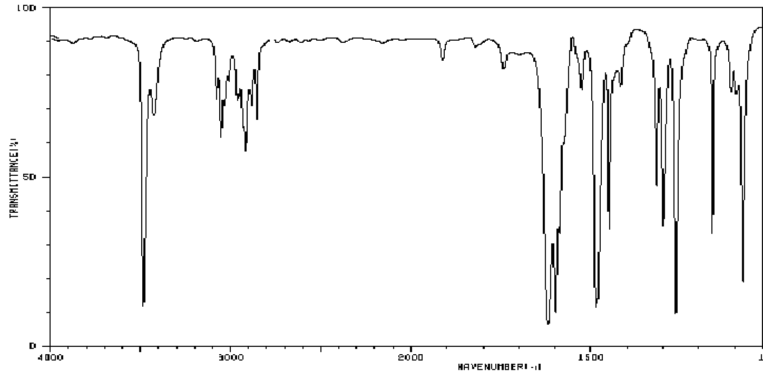
الجدول (4) حزم امتصاص طيف الأشعة ما تحت الحمراء لأهم الزمر المميزة للمركبات المصنعة

المركب	المستبدل Cl	N-H stretch	CH العطرية stretch	CH SP^3 stretch	C=C Aromatic stretch	N-H OOP	C-Cl
1	o-Cl	3500	3124	2975	1643	840	537
2	m-Cl	3493	3095	2960	1676	854	550
3	P-Cl	3402	3066	2916	1691	876	580
4	p-Cl،o	3399	3055	2970	1699	889	647



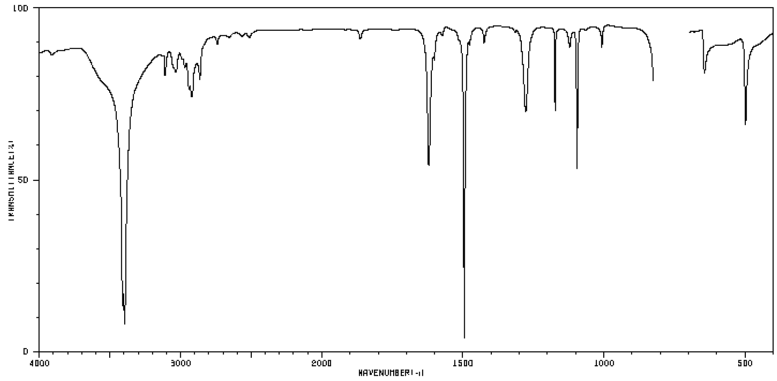
الشكل (2) طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب (1)

4-[(2-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole



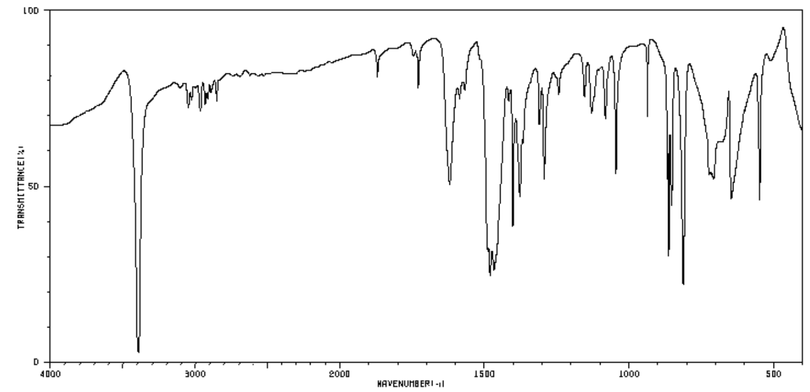
الشكل (3) طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب (2)

4-[(3-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole



الشكل (4) طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب (3)

4-[(4-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole



الشكل (5) طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب (4)

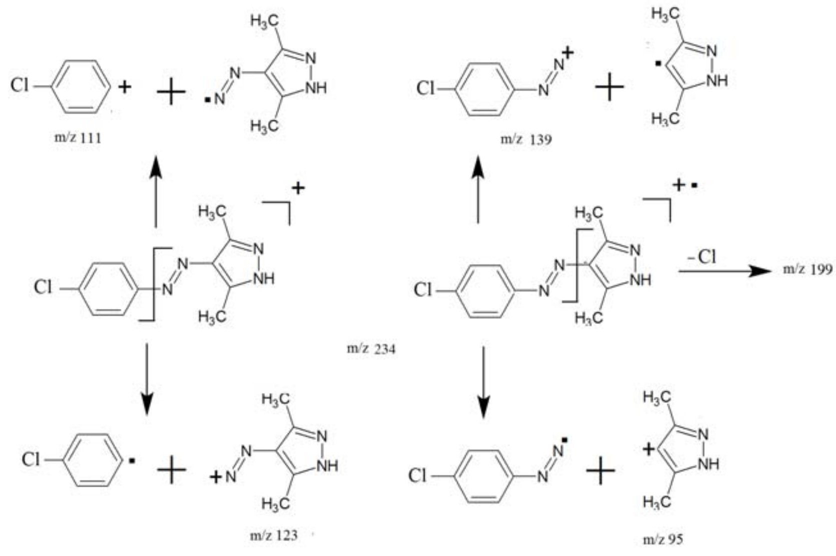
4-[(2، 4-dichlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole

يلاحظ في هذه الأطياف ظهور عصابات الامتصاص المميزة للروابط CH العطرية مما يعطي دليلا واضحا على صحة الصيغ المقترحة للمركبات المصنعة.

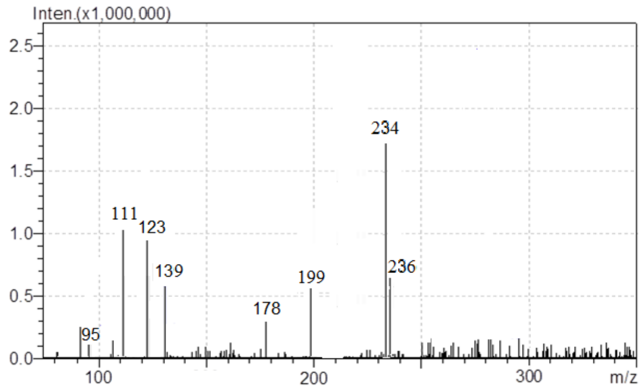
4-3- دراسة طيف الكتلة (HPLC-Mass):

تم تحليل المركبات الثلاثة باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء المتصلة مع كاشف طيف الكتلة (HPLC-Mass) للتأكد من نقاوة المركبات الناتجة وتحديد الوزن الجزيئي لتلك المركبات وفق الشروط التي ذكرت في القسم العملي.

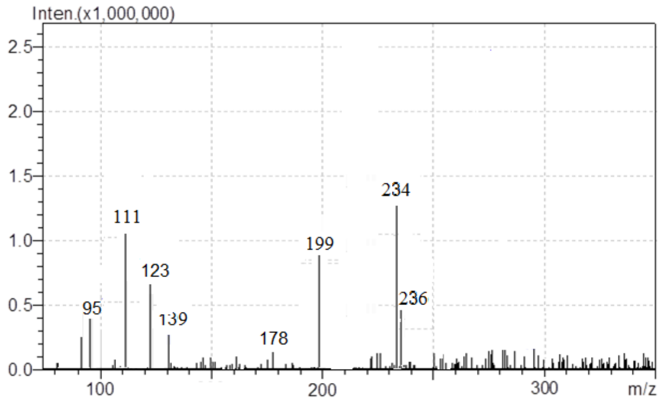
تتصف أطياف هذه المركبات بقمة مميزة للأيون الجزيئ، وشظايا أخرى ناتجة عن تحطم الرابطة كربون – آزوت بحيث تبقى الشحنة الموجبة على زمرة الآزو أو الحلقة العطرية. بما أن هذه الاصبغة غير متناظرة فإن تلك الأطياف معقدة نوعا ما حيث أن تحطم الرابطة كربون – آزوت يمكن أن يتم بطريقتين مختلفتين (a أو b) مما يؤدي إلى شظايا مختلفة. يبين الشكل (5) مخطط تشظي الصباغ (III) والآلية المقترحة لتشكل الشظايا: 234، 199، 139، 123،111،95 :



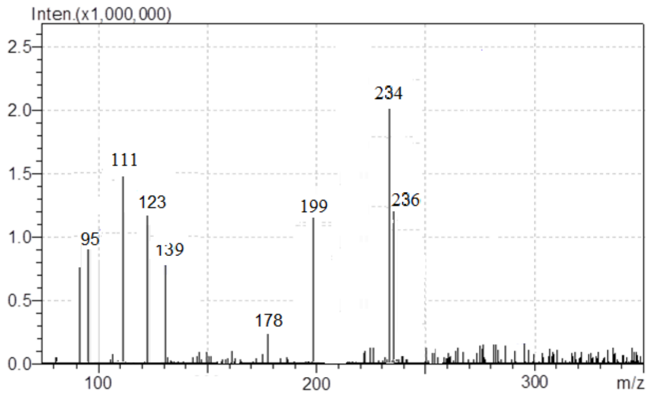
الشكل (5) مخطط تشظي الصباغ (III) والآلية المقترحة لتشكل الشظايا234،199،139،123،111:m/z



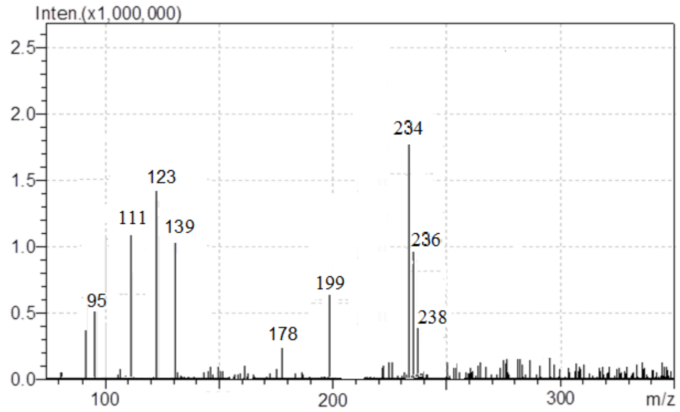
الشكل (6) طيف الكتلة للمركب (1) وهو
4-[(2-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole



الشكل (7) طيف الكتلة للمركب (2) وهو
4-[(3-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole



الشكل (8) طيف الكتلة للمركب (3) وهو
4-[(4-chlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole



الشكل (9) طيف الكتلة للمركب (4) وهو
4-[(2,4-dichlorophenyl)diazenyl]-3،5-dimethyl-1*H*-pyrazole

5- الاستنتاجات:

– تختلف درجة انصهار الأصبغة التي تم اصطناعها باختلاف موقع المستبدل بالنسبة لزمرة الآزو.

– يؤدي تغير موقع المستبدل في الصباغ إلى تغير لون هذه المركبات.

– يتغير مردود الديأزة بحسب الترتيب التالي:

m-CL> p-CL>o-Cl, o.p-Cl

– يتغير موقع القمم وشدة الامتصاص في المجال ما فوق البنفسجي والمرئي لهذه المركبات مع تغير موقع المستبدل.

– يتعلق العدد الموجي لاهتزاز الرابطة كربون – كلور في مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء بطبيعة المستبدل وموقعه بالنسبة لزمرة الآزو.

– تتصف أطياف هذه المركبات بقمة مميزة للأيون الجزيئ، وشظايا أخرى ناتجة عن تحطم الرابطة كربون – آزوت، أو فقدان زمرة الكلور.

References:

1. CHRISTIE.R.M., 2001 – **Color Chemistry**. Royal Society Of Chemistry , Heriot- Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK, 215 p
2. TEDDER J. M., 1970- **The Chemistry of Synthetic Dyes**. In K. Venkataraman (ed.), Vol. III, Academic Press, New York, PP 223-248.
3. Zollinger H., 1961- **Diazo and Azo Chemistry**. transl. from the German by H. E. Nursten, Interscience publishers Inc., New York.
4. ZOLLINGER H., 1991 - **Color Chemistry**, Cap 7. VCH Publishers, Inc, New York.
5. CHRISTIE.R.M., 2001 – **Color Chemistry**. Royal Society Of Chemistry , Heriot- Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK, 215 p.
6. FRIGERIO N. A., 1966 - **The Coupling of Diazonium Salts**. *J. Chem. Educ.*, **43**, 142.
7. TEDDER J. M., 1970- **The Chemistry of Synthetic Dyes**. In K. Venkataraman (ed.), Vol. III, Academic Press, New York, PP 223-248.
8. Zollinger H., 1961- **Diazo and Azo Chemistry**. transl. from the German by H. E. Nursten, Interscience publishers Inc., New York.
9. Zhao Rui. ; And others، 2011،**One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines**، Tsinghua University P.R. China، 3805-3809.
10. Xiaohui J., 2000 **- Dyes-a general servy**, nonknown, 26-32.

11.Alan R. Katritzky، Uko Maran ،Mati Karelson and Victor S. Lobanov، 1997. “**Prediction of Melting Points for the Substituted Benzenes**: A QSPR Approach” Journal of Chemical Information and Computer Sciences، 37 (5)، 913–919

12.Sigitas Tumkeviciusa، Giedrute Mekuskienea، Vladas Gefenasb and Povilas Vainilaviciusa، 2005. “**Substituent effect on proton chemical shifts of amide and azomethine groups of arylidenehydrazides of 5-substituted 2-pyrimidinecarboxylic acids and their aromatic analogs**” CHEMIJA. 16 (1)، 65–68.

13.Natasav. valentic، Zeljko vitnik، Ssergei i. kozhushkov، Armin de meijere ، Gordanas. uscumlic and Ivan o. juranic، 2003. “**Effect of substituents on the 13C -NMR chemical shifts of 3-Chloroene-4-substituted-1،4-pentadienes**. Part I.” J.Serb.Chem.Soc. 68(2) 67–76.

14.Aleksandar d. marinković، Dominik brkić، Jelena s. martinović، Dušan ž. mijin، Mmiloš milčić، Slobodan d. petrović، 2013. “**Substituent Effect on Ir، 1H- and 13C-nmr Spectral Data in N-(substituted phenyl)-2 cyanoacetamides:a Correlation Study**” Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly 19 (1) 67−78.

15.G.F. Fadhila and A.H. Essa، 2009. “**Substituent Effects in the 13C NMR Chemical Shifts of Para-(para-substituted benzylidene amino) benzonitrile and Para-(ortho-substituted benzylideneamino) benzonitrile**” J. Iran. Chem. Soc.، Vol. 6, No.4، 808-811.

Donald L. Pavia، Gary M. Lampman، George S. Kriz، James A. 16.Vyvyan، 2008، “**Introduction to Spectroscopy**” (15th Edition)، Brooks Cole; 4 edition.، 102، 143، 196، 424.

17.P. HRDLOVIC، D. BELLUŠ، 1968. “**Effect of Substituents on Ultraviolet Absorption Spectra of Derivatives of o-Hydroxybenzophenone**” CHEMICKÉ ZVESTI 22، 508—513.