الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

دراسة تأثير تغير مواقع المعوضات على بعض الخصائص الطيفية لصبغة الازو [sodium (E)-7-amino-3-((2-(hydrogenarsonato)phenyl) diazenyl)-3-hydroxynaphthalene -1-sulfonate] الجديدة ومقارنتها مع صبغة ازو أخرى محضرة مسبقا [sodium (Z)-4-amino-2-((2-(hydrogenarsonato)phenyl)diazenyl)-4-hydroxynaphthalene -2-sulfonate]

هادي ثامر أعبيد

المديرية العامة للتربية في ذي قار

E-mail: hadi2071981@gmail.com

الخلاصة:

تضمنت هذه الدراسة تحضير صبغة آزوية جديدة (D1) مشتقة من مركب اورثو- حامض الارسنليك مع ١- امينو- ٢- نفثول -٤- حامض السلفونيك بطريقة الدسترة والازدواج. شخصت الصبغة الجديدة المحضرة بواسطة تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) وطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis Spectroscopy) وتحليل الدقيق للعناصر (CHN) ليتم بعدها مقارنتها مع قيم ماشخصت به الصبغة المحضرة مسبقا (D2) (الحجيمي ,٢٠١١) بالتقنيات أنفة الذكر. وقد تمت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني في أطياف الامتصاص الإلكترونية للصبغات المحضرة في المنطقة المرئية بمدى من الأطوال الموجية nm (600-350) وباستعمال محلول منظم ذي قيم أس هيدروجيني مختلفة ومن هذه الأطياف تم حساب ثابت تأين مجموعة الهيدروكسيل وثابت برتنة النيتروجين باستخدام طريقة منتصف الارتفاع , كما و تم في هذا البحث دراسة تأثير المذيبات العضوية مختلفة القطبية على الامتصاص المرئي وتأثيرها على انزياح قمم الامتصاص (λ_{max}) ومعامل الامتصاص المولاري (ε_{max}) ومقارنتها مع الصبغة المحضرة مسبقا.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الطيفية , ١- امينو- ٢- نفثول -٤- حامض السلفونيك , صبغات الآزو

Study the effect of changing positions on some of the spectral properties of the new Azo dye *[sodium (E)-7-amino-3-((2-(hydrogenarsonato) phenyl) diazenyl)-3-hydroxynaphthalene -1-sulfonate]* and compare it with other Azo dye prepared in advance *[sodium (Z)-4-amino-2-((2-(hydrogenarsonato) phenyl) diazenyl)-4-hydroxynaphthalene -2-sulfonate]*

Hadi T. Obaid
The general directorate for education Thi Qar

Abstract:

This study included preparation of a new azo dye (D1) derived from Ortho-arsanilic acid 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid using diazotization and coupling method. The fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technique, ultraviolet–visible spectroscopy and CHN elemental analysis were used to identified and study the spectroscopic properties for a new azo dye. The obtained results were compared with previous results for another Azo dye (D2) by using same techniques above. Moreover, the pH effect on absorption spectra was studied by using various buffer solutions (different pH) in the visible region range between 350 nm to 600 nm. In addition, this study was involved calculation of the ionization and protonation constants using the half height method. Furthermore, this research paper investigated the effect of different polar organic solvents on visible absorption, absorption peaks (λ_{max}) and absorption coefficient Molars (ε_{max}).

Key words:- Spectral properties study, 1-amino -2- naphthol-4 -sulphonic acid , Azo dyes.

المقدمة:

تعد أصباغ الآزو إحدى أهم أصناف المركبات العضوية الملونة والتي تحتوي على حامل اللون (−N=N−) ,ولهذه الاصباغ استخدامات وتطبيقات واسعة في مجالات متعددة كصباغة الانسجة ,او كعوامل طبية (Yazdanbakhsh & Yousefi, 2012) ففي مجال الأدوية استخدمت هذه المركبات كعقاقير مهمة لما لها من دور تثبيطي للعديد من الجراثيم المرضية (Bondock et al., 2006).

يعرف المصطلح المستخدم لقياس قوة الحامض أو القاعدة بثابت التأين (Ionization Constant) وقد استخدمت طرائق مختلفة لتعين قيم ثوابت التأين للمركبات الكيميائية منها الطرق المجهادية والطرق التوصيلية والطرق الطيفية أو بدراسة قيم ثوابت التأين وأمكن حصر التطبيقات المهمة في إمكانية معرفة التوازن في المواد التوتومرية وتعين التركيب الكيميائي للمواد المعزولة حديثا وكذلك هي مهمة في الدراسات الطيفية للعديد من المركبات العضوية إذ إن الأصناف الأيونية المختلفة تمتلك أطياف مختلفة (عبد الرسول, ٢٠٠٠). أن اختيار المذيب المناسب مهم جداً إذ انه يؤثر على طيف الامتصاص في المنطقتين المرئية والفوق بنفسجية حيث يعمل المذيب القطبي على خفض طاقة الجزئية المذابة وتسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم إلى إزاحة الطول ألموجي الذي يحدث عنده الامتصاص الناتج من الانتقال ($n\rightarrow\pi^*$) إلى طول موجي اقل وهذا ما يطلق علية بالإزاحة الزرقاء (Hypsochromic or Blue Shift), في حين يحدث العكس عادة وليس دائماً بالنسبة إلى الانتقال ($\pi\rightarrow\pi^*$) إذ تسبب الزيادة في قطبية المذيب إلى انزياح قمة الامتصاص إلى طول موجي أطول وهذا ما يطلق علية بالإزاحة الحمراء (Bathochromic or Red Shift) (الزامل, ١٩٩٨ ; الحيدري ,١٩٩٢). ففي دراسة طيفية أجريت لمعرفة تأثير المذيبات العضوية المختلفة القطبية على الأطياف الالكترونية لبعض صبغات الازو الجديدة المشتقة من المركب (2− anilinoethanol) باستخدام المذيبات (اسيتونترايل, كلوروفورم , ميثانول, ثنائي مثل سلفوكساید, ثنائي مثل فورماميد) ووجد ان حزم الامتصاص الناتجة من الانتقالات ($n\rightarrow\pi^*$) تعاني إزاحات مختلفة في قمم الامتصاص وأُعزي مثل هذا السلوك إلى خصائص ونوع الانتقال الالكتروني الخاص بالمذيب المستخدم التي تكون واضحة في منطقة الامتصاص المرئي (Yazdanbakhsh & Giahi ,2009). وبينت دراسة طيفية أخرى أجريت على بعض صبغات الازو المشتقة من (4−aminoacetophenone and p−anisidine) في مدى (300−600) نانوميتر في مذيبات مختلفة ووجد أن الأطوال الموجية القصوى تتأثر وتعتمد بشكل كبير على طبيعة المذيب (Mohammadi,& Yazdanbakhsh, 2012).وتظهر دراسة طيفية أجريت على صبغات ازو جديدة مشتقة من (5−arylazo−6− hydroxy−4−phenyl−3−cyano−2−pyridone) في مدى (290−560) نانوميتر تأثير اختلاف المعوضات ونوع المذيب على تغير مواقع الأطوال الموجية العظمى لمشتقات هذه الصبغة (Alimmari et al., 2012).

الجزء العملي :−

أ− المواد الكيميائية

استخدمت في هذه الدراسة مواد كيميائية عالية النقاوة وهي اورثو− حامض الارسنليك (BDH Co.) , ١− امينو− ٢− نفثول −٤− حامض السلفونيك و٦− امينو− ١− نفثول −٣− حامض السلفونيك (HIMEDIA Co.) , نتريت الصوديوم (Fluka Co.) , ميثانول

(HAYMAN Co.) , هيدروكسيد الصوديوم , ثنائي مثل سلفوكساید (Merck Co.) , ايثانول , ثنائي مثل فورم أمايد , اسيتون , حامض الهيدروكلوريك , 1-4 دايوكسان (BDH Co.) .

ب- الاجهزة وطرق التحليل

أجريت عملية تحليل العناصر الدقيق للصبغات المدروسة بجهاز Heraus CHN Pro apparatus في كلية الكيمياء- جامعة تربية مدرس- طهران-ايران. كما قيست اطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للصبغات باستخدام جهاز من نوع PD-303UV.VS- Spectrophotometer((Japan)) في مختبرات قسم الكيمياء- كلية التربية – جامعة البصرة باستخدام خلية من الكوارتز طول مسارها الضوئي (١) سم.استخدم جهاز من نوع (Oakion pH 2100 Series) في مختبرات قسم الكيمياء- كلية التربية – جامعة البصرة. كما سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء في المنطقة المحصورة بين (400-4000) سم$^{-1}$ باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IR-8400S.Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) Shimadzu (Japan) في مختبرات قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البصرة وباستعمال تقنية أقراص KBr .واستعمل ايضا جهاز قياس درجة الانصهار صنع شركة (Buchi B190K) في مختبرات قسم الكيمياء – كلية التربية – جامعة البصرة لمعرفة درجة انصهار المواد المحضرة والتأكد من درجة نقاوتها.

ج- تحضير الصبغة الآزو

تم تحضير صبغة الآزو D_1 الجديدة بإتباع طريقة الدستزة والازدواج (Briar et al., 1989) في التحضير وتتلخص بالخطوات الآتية:

١- أذيب (1.5194غم ,0.007 مول) من حامض الارسنليك في (2.45) مل من حامض الهيدروكلوريك المركز وإضافة بضع قطرات من الماء الخالي من الايونات ويوضع في حمام ثلجي إلى أن تصل الحرارة دون 5 م° .

٢- أذيب 0.56 غم من نتريت الصوديوم في (3) مل من الماء الخالي من الايونات ويوضع في حمام ثلجي.

٣- حضر ملح الدايزونيوم بإضافة محلول نتريت الصوديوم المحضر في الخطوة (2) على شكل قطرات إلى المحلول البارد المحضر في الخطوة (1) مع التحريك المستمر مع الحفاظ على درجة الحرارة دون 5 م°.

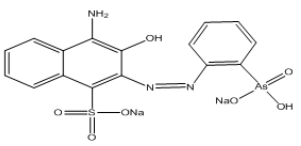
٤- أذيب (1.6748 غم، 0.007 مول) من ١- امينو- ٢- نفثول -٤- حامض السلفونيك في الماء المقطر وإضافة (2.1 غم) من هيدروكسيد الصوديوم مذابة في (100) مل ماء خالي من الايونات ويبرد المحلول دون 5 م° في حمام ثلجي .

5- أضيف ملح الدايزونيوم المحضر في الخطوة (3) ببطء مع التحريك المستمر للمحلول القاعدي للمركب المحضر في الخطوة (4) وتحريك المزيج في حمام ثلجي لمدة (5) دقائق ، تم متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) , وبعد تكون الصبغة تترك في الثلاجة لمدة (24) ساعة.

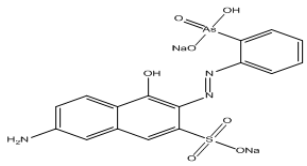
6- تم أعادة بلورة (D_1) باستخدام الايثانول للحصول على صبغة ازو نقية , ثم قيست درجة انصهارها لنجد انها تتحلل حرارياً (Decomposition Of thermal) بدرجة أعلى من 300 C°.

تم تشخيص الصبغة الجديدة (D_1) باستخدام تقنيات (UV-Vis spectra –IR- spectra – CHN analysis. اما الصبغة (D_2) فهي محضرة مسبقا (الحجيمي ,٢٠١١). ومن خلال ذلك يكون لها الصيغ التركيبية التالية :

الصيغة التركيبية للصبغتين :



D1



D2

د- تحضير المحاليل

١- محاليل الصبغات

تم تحضير (50 مل) لكل من محاليل صبغات الازو بتركيز (10^{-3} مولاري) وذلك بإذابة الأوزان (0.0256)غم من الصبغات (D_1 و D_2) على التوالي باستعمال الكحول المثيلي لكل منهما ثم نكمل إلى الحجم المطلوب.

٢-المحاليل المنظمة

٢-١. محلول الخلات المنظم (Lames & Prichard ,1985)

يعطي هذا النوع من المحلول المنظم دالة الحامضية تتراوح بين (0.65-5.2) ويحضر بمزج (25مل) من خلات الصوديوم بتركيز (1 مولاري) مع الحجم المناسب من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (١مولاري) للوصول إلى الدالة الحامضية المطلوبة.

2-2. المحلول المنظم الجامع (Lames & Prichard,1985)

يعطي هذا المحلول المنظم دالة حامضية تتراوح بين (2-12) ويحضر بمعايرة (50 مل) من المزيج الحامضي (0.04 مولاري) لكل من (حامض الفسفوريك وحامض الخليك وحامض البوريك) مع الحجم المناسب من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.2 مولاري).

٣- محلول حامض الهيدروكلوريك

حضر (1لتر)من هذا المحلول وبتركيز (0.1 مولاري) وذلك بأخذ حجم (8.7) مل من الحامض المركز وأكمل بالماء بالماء الخالي من الايونات للحجم المطلوب.

٤- محلول هيدروكسيد الصوديوم

حضر (1لتر) من هذه المحلول وبتركيز (0.1 مولاري) وذلك بإذابة (4)غم من المادة بالماء الخالي من الايونات وأكمل الى الحجم المطلوب.

هـ- أطياف امتصاص الأشعة المرئية في محاليل منظمة مختلفة الدالة الحامضية وحساب ثوابت التأين:

لبيان تأثير المحلول المنظم في الصبغات الحامضية والقاعدية وتعيين النقاط الايزوبستية وحساب ثابت تأين مجموعة الهيدروكسيل وثابت برتنة ذرة النتروجين في الصبغتين (١- امينو- ٢- نفثول -٤- حامض السلفونيك ازو حامض الارسنليك) و (6- امينو- 1-نفثول -3- حامض السلفونيك ازو حامض الارسنليك) تم تحضر سلسلة من المحاليل المنظمة مختلفة الدالة الحامضية للمدى من (0.7 - 12) يكون تركيز كل صبغة فيها (6×10^{-5} مولاري) باستعمال المحلول المنظم الجامع ومحلول الخلات المنظمة وسجلت أطياف الامتصاص لهذه المحاليل ضمن مدى من الأطوال الموجية (350-600) نانوميتر ثم استعملت طريقة منتصف الارتفاع Half Height Method باستعمال المحلول المنظم محلولاً مرجعاً.

و - أطياف الامتصاص المرئية في مذيبات عضوية مختلفة القطبية

تم دراسة أطياف الامتصاص المرئي للصبغات الازوية وذلك بتحضير محلول الصبغات بتركيز (6×10^{-5}) في مذيبات مختلفة القطبية تشمل ((الايثانول ،الميثانول, الاسيتون، 1-4 دايوكسان، ثنائي مثيل فورمامايد (DMF)، ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO)) وسجلت أطيافها في المنطقة المرئية بمدى من الاطوال الموجية (360-600) نانوميتر وفي درجة حرارة الغرفة مستخدمين المذيب المعني محلولا مرجعا.

النتائج والمناقشة:-

يبين الشكل(١) و الجدول (١) ألوان ودرجات انصهار ومحاليل التنقية والطول الموجي الأعظم والحصيلة وتحليل العناصر الدقيق والذي نستنتج منه ان الصبغة (D_1) سهلة التحضير والتنقية ومستقرة في درجة حرارة الغرفة . كما يوضح الشكل(٢) والجدول (٢) أطياف الأشعة تحت الحمراء و يلاحظ من الأطياف ظهور أهم الحزم المتوقعة للصبغة (D_1) الجديدة ومقارنتها مع حزم (D_2) المحضرة مسبقا كحزم الاهتزاز الاتساعي لمجموعة (O-H) التي تظهر واضحة في الموقع (3446.56 , 3475.49) سم$^{-1}$ و حزم الاهتزاز الاتساعي للآصرة (C=C) الاروماتية التي تظهرعند المواقع (1527.52 , 1564.16) سم$^{-1}$ و حزم الاهتزاز الاتساع لآصرة مجموعة الازو (N = N) التي تظهرعند المواقع (1473.51, 1487.01) سم$^{-1}$و حزم الاهتزاز الاتساعي للآصرة (C-H) الاروماتية التي تظهر عند المواقع (3060.00, 3081.56) سم$^{-1}$ للصبغات (D_2,D_1) على التوالي ; (Stuart 2004 Pavia et al., 2013).

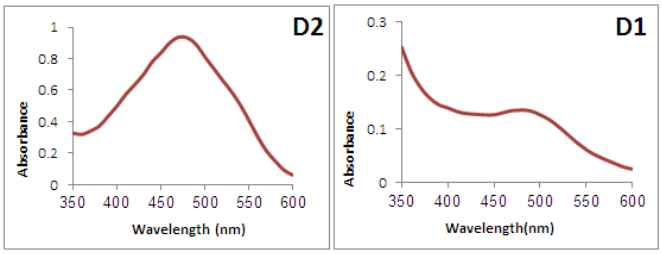
جدول (١) قيم الخواص التحليلية والفيزيائية للصبغة الجديدة والمحضرة

Azo dye Compounds	Color	M.P c°	Purification	λmax (nm)	Yield (%)	Calculated (Found)(%)		
						C	H	N
D1 الجديدة	Red	up 300 Decomposition Of thermal	EtOH	480 MeOH	83	37.59 (37.33)	2.37 (2.68)	8.22 (7.93)
D2 المحضرة مسبقا	Red	up 300 Decomposition Of thermal	EtOH/MeOH 1:2	470 MeOH	89	37.59 (37.49)	2.37 (2.94)	8.22 (8.55)

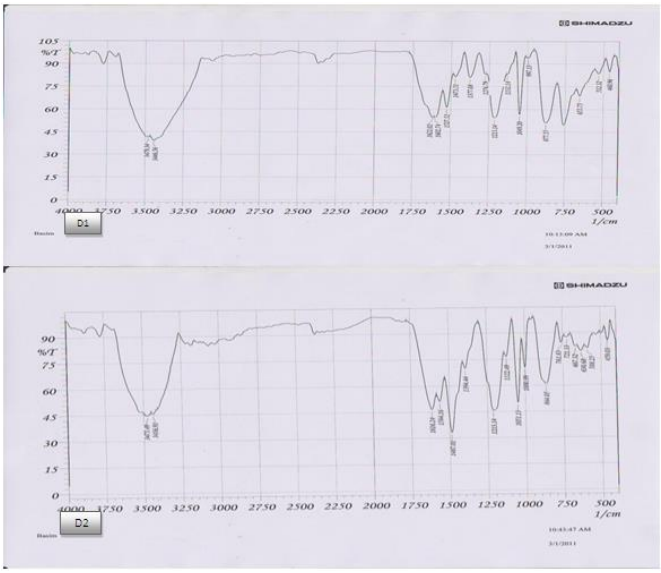
جدول (٢) يبين اهم حزم IR للصبغة الجديدة والمحضرة مسبقا

Azo dye compounds	Wave numbers (cm^{-1})			
	υ O-H	υ C=C	υ N=N	υ C-H
D1 الجديدة	3446.56 (s.b)	1527.52 (m.sh)	1473.51 (w)	3060.00 (w)
D2 المحضرة مسبقا	3475.49 (s.b)	1564.16 (s.sh)	1487.01 (s.sh)	3081.59 (w)

b:broad s:strong , sh:sharp, m:medium, w:weak



الشكل (١) اطياف الامتصاص المرئي للصبغتين D1, D2 في مذيباتهما



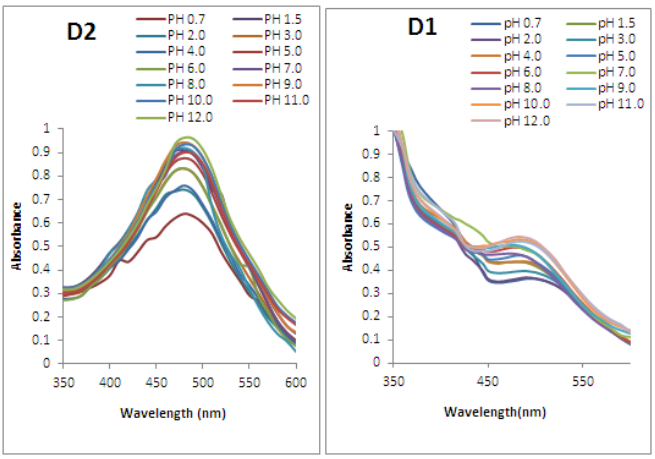
شكل (٢) أطياف تحت الحمراء للصبغتين D2,D1 على التوالي

أطياف الامتصاص المرئية في المحاليل المنظمة مختلفة الدالة الحامضية:

قيست أطياف امتصاص صبغتي الازو (D_1 و D_2) باستعمال مدى من الأطوال الموجية (350–600) نانوميتر بمدى من الدالة الحامضية (0.7–12) وذلك من خلال المحلولين المنظمين الجامع و الخلات، ويوضح الشكل(٣) أطياف امتصاص الصبغتين المحضرة في المحاليل المنظمة ذات قيم الدالة الحامضية المختلفة، فقد تميزت أطياف الصبغة (D_1) بوجود قمة امتصاص واحدة ضمن منطقة الطيف المدروسة عند الطول الموجي (480) نانوميتر بوجود الدالة الحامضية (12) ولوحظ في طيف الامتصاص لهذه الصبغة في المحاليل المنظمة المختلفة الدالة الحامضية وجود نقطة آيزوبستية مميزة واحدة عند الطول ألموجي (425) نانوميتر كما تميزت أطياف الامتصاص للصبغة (D_2) بوجود قمة واحدة عند الطول ألموجي الأعظم (480) نانوميتر بوجود الدالة الحامضية (12), ولوحظ ازدياد في قيم الامتصاص مع ازدياد قيمة الدالة الحامضية ويعزى هذا إلى تحول الصيغة المبرتنة (الصيغة الحامضية) للصبغة الى الصيغة السالبة (الصيغة القاعدية).كما يلاحظ عدم وجود اى نقطة آيزوبستية ضمن مدى الأطوال الموجية المدروسة.

$$H_2R \rightleftharpoons H^+ + HR^-$$

$$HR^- \rightleftharpoons H^+ + R^{-2}$$



شكل(٣) أطياف الامتصاص المرئي للصبغتين D1,D2 في محاليل مختلفة الدالة الحامضية

حساب ثوابت التأين والبرتنة

بالاعتماد على البيانات المستحصلة من خلال دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على أطياف صبغتي الازو المدروسة تم حساب ثوابت التأين البرتنة وقد استعملت طريقة منتصف الارتفاع لحساب هذه الثوابت:-

طريقة منحني منتصف الارتفاع Half- height of the curve method

في هذه الطريقة يتم اختيار الاطوال الموجية العظمى من الشكل (٣) ثم يتم رسم منحني امتصاص الصبغة المعنية مع قيمة الدالة الحامضية عند الطول ألموجي الأعظم ومن هذا المنحنى يتم الحصول على قيمة أعلى امتصاص (A_{max}) الذي يمثل التحول التام لإحدى صيغ الصبغة الأخرى وقيمة أدنى امتصاص (A_{min}) وتكون قيمة pk مساوية لقيمة pH التي تتواجد عندها كلتا صيغتي هذه الصبغة بكميات متكافئة لذا فأن قيمة الدالة الحامضية المقابلة لمنتصف ارتفاع منحنى

الامتصاص – الدالة الحامضية كما في الشكل (٤) تمثل قيمة ثابت التأين أو البرتنة كما موضح في المعادلة الآتية (Ali, 1984).

$$pk = pH \ (at \ A_{1/2}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

وحددت قيمة ($A_{1/2}$) من المعادلة الآتية:

$$A_{1/2} = (A_{max} + A_{min}) / 2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

جدول (٣) قيم ثوابت التأين والبرتنة للصبغات الازوية

Dye	pKa_2^*	$A_{1/2}$	pKa_1^{**}	$A_{1/2}$	pKp_2^{***}	$A_{1/2}$	pKp_1^{****}	$A_{1/2}$	λ_{max} (nm)
D_1 الجديدة	11.50	0.53	9.00	0.51	4.00	0.44	1.25	0.37	480 pH=12
D_2 المحضرة مسبقا	11.50	0.92	7.60	0.91	4.50	0.82	2.50	0.79	480 pH=12

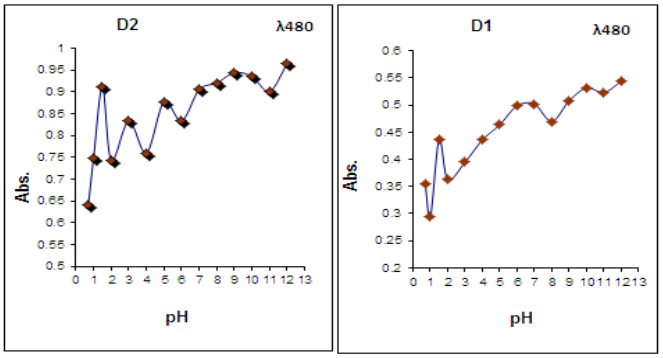
* ثابت تأين هيدروكسيل مجموعة الارسنليك في الصبغتين (D_2,D_1).

** ثابت تأين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية في الصبغتين(D_2,D_1).

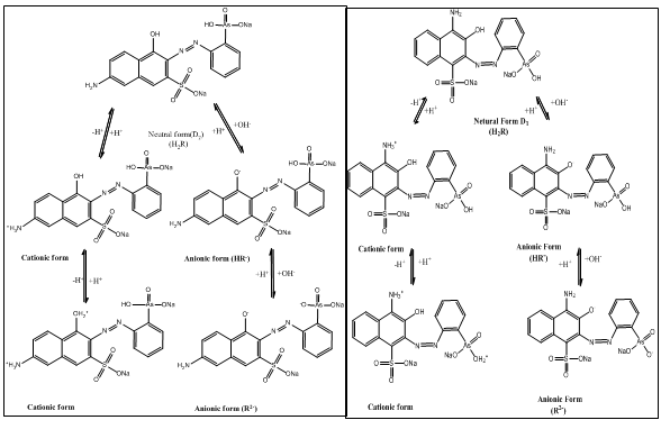
*** ثابت برتنة هيدروسيل مجموعة الارسنليك في الصبغة(D_1) ومجموعة الهيدروكسيل الفينولية في الصبغة (D_2).

**** ثابت البرتنة لمجموعة الامين في الصبغتين (D_2, D_1).

يظهر من الجدول (٣) ان قيمة ثابت البرتنة لمجموعة الامين (pKp_1) في الصبغة (D_2) هي ضعف قيمة ثابت البرتنة لمجموعة الامين في الصبغة (D_1) الجديدة , كما وان ثابت تأين (pKa_1) مجموعة الهيدروكسيل الفينولية للصبغة (D_1) الجديدة اعلى من ثابت تأين (pKa_1) مجموعة الهيدروكسيل الفينولية للصبغة (D_2), واظهر ثابت تأين (pKa_2) هيدروكسيل مجموعة الارسنليك للصبغتين (D_2,D_1) تشابها بالقيم. ومن خلال دراسة أطياف الامتصاص المرئية في المحاليل المنظمة مختلفة الدالة الحامضية و حساب ثوابت التأين و البرتنة يمكن ان نقترح احتمالات التوازن الحاصلة بين الصيغة السالبة والموجبة للصبغات المتعادلة (D_2,D_1)وذلك بحدوث عمليتي التأين و البرتنة كما موضح في المخطط (١).



شكل (٤) منحنيات الامتصاص – الدالة الحامضية للصبغتين D_2 , D_1 عند الاطول الموجية العظمى



مخطط (١) عمليتي البرتنة والتأين للصبغتين D_2 , D_1 على التوالي

تأثير المذيب Solvent Effect

تمت هذه الدراسة في مدى من الأطوال الموجية (350–600) نانوميتر ويوضح الجدول (٥) والشكل (٥) أهم حزم الامتصاص لكل من صبغتي الازو المحضرتين (D_1,D_2) في مذيبات مختلفة القطبية , وطالما أن معظم الخصائص الطيفية لهذه الصبغات تتعرض لتأثير جزيئات المذيب المحيطة بها, ومن ثم فان المذيب قد يؤدي إلى تغير في الخصائص الطيفية لها ,إذ يلاحظ أن أطياف الامتصاص في مذيبات مختلفة القطبية تتأثر بما يسمى بالتمذوب (Solvation) أو تأثير العزل الكهربائي (D) ويعبر عن التمذوب أو تأثير ثابت العزل الكهربائي بتطبيق علاقة (Gati and Szaly) و تعطى المعادلة التالية: (Ali, 1984).

$$\Delta\nu = [(a-b)(n^2-1/2n^2+1)]+b(D-1/D+1)$$

حيث تمثل $\Delta\nu$ التغير بالتردد, n معامل الانكسار للوسط a , b ثوابت تأخذ القيم 4858,1217سم$^{-1}$ على التوالي.ومن هذه العلاقة نستطيع أن نستنتج فيما إذا كانت العلاقة ناتجة عن التغير في طاقة التمذوب او عن تأثير ثابت العزل الصرف. ويصور أكثر دقة فان الدالة f(D) تؤدي إلى علاقة خطية حينما يكون ثابت العزل الكهربائي هو المؤثر الوحيد الذي يتحكم بإزاحة الحزمة ،ويبين الجدول(4) قيم الدالة f(D) .

$$f(D) = 2(D-1)/(2D+1)$$

جدول (٤) قيم دالة f(D)

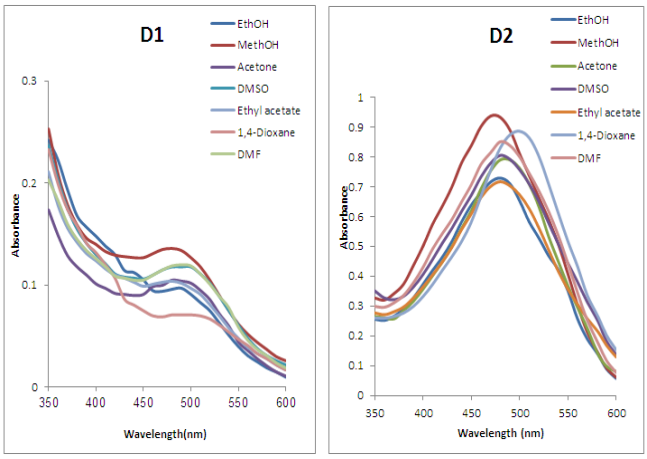
الرمز	المذيب	D^* 25C^O	f(D)**
X	1,4-Dioxane	2.30	0.464
T	Ethyl Acetate	6.02	0.776
A	Acetone	21.00	0.930
E	Methanol	24.55	0.940
C	Ethanol	32.70	0.955
D	DMF	36.71	0.960
S	DMSO	46.68	0.968

*Dielectric Constant ** f (D) =2(D-1) / (2D+1)

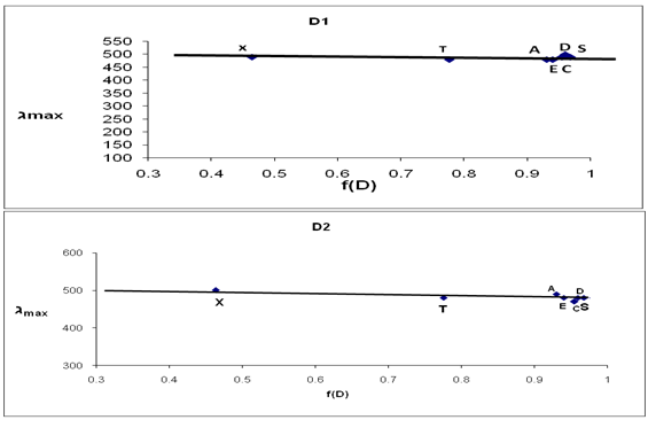
جدول(٥) الأطول الموجية العظمى ومعامل الامتصاص المولاري للصبغات المحضرة بمذيبات مختلفة القطبية

الرمز	المذيب	D_1 $\pi \rightarrow \pi^*$ azo		D_2 $\pi \rightarrow \pi^*$ azo	
		λ_{max} (nm)	$\varepsilon_{max\times10^4}$ L.mol^{-1}.cm^{-1}	λ_{max} (nm)	$\varepsilon_{max\times10^4}$ L.mol^{-1}.cm^{-1}
X	1,4-Dioxane	490	0.1183	500	1.477
T	Ethyl Acetate	480	0.1733	480	1.195
A	Acetone	480	0.1750	490	1.317
E	Methanol	480	0.2267	470	1.562
C	Ethanol	490	0.1618	480	1.215
D	DMF	500	0.1983	480	1.418
S	DMSO	490	0.1966	480	1.342

يوضح الشكل (٥) ان الصبغة D_1 المحضرة تظهر لها قمم امتصاص عند الطول ألموجي الأعظم بمدى (480–500) نانوميتر والذي يمكن أن تعزى للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ مجموعة الازو, ويلاحظ عدم ظهور قمم أخرى عدا المذكورة أنفاً ضمن مدى الأطوال الموجية المستخدمة (350–600) نانوميتر وهذا يدل على عدم تواجد الصبغة D_1 بصيغة الهيدرازون ضمن منطقة الطيف المدروسة. و يلاحظ ايضا بالنسبة للمذيبات (DMSO و DMF و 1,4–Dioxane) وهي قطبية ضعيفة غير بروتونية وان قمم الامتصاص للصبغة D1 الناتجة عنها تزاح نحو أطوال موجية أطول (انزياح احمر Bathochromic or Red Shift), كما يلاحظ عدم وجود انحراف في قمم الامتصاص لصبغة D_1 المحضرة نحو اطوال موجية اقصر (الانزياح الأزرق Hypsochromic or Blue Shift) في المذيبات مختلفة القطبية المستخدمة . ويوضح الشكل (6) العلاقة الخطية او القريبة منها في جميع المذيبات وان هذه العلاقة الخطية تعزى إلى أن ثابت العزل الكهربائي للمذيب هو العامل الرئيس الذي يتحكم بإزاحة حزمة امتصاص الصبغة (D_1) أما في حالة الصبغة D_2 الشكل(5) فتظهر لها قمة عند الطول ألموجي الأعظم بمدى (470–500) نانوميتر الذي يمكن أن تعزى للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ مجموعة الازو, ويلاحظ عدم ظهور قمم أخرى عدا المذكورة أنفاً ضمن مدى الأطوال الموجية المستخدمة(350–600)نانوميتر وهذا يدل على عدم تواجد الصبغة D_2 بصيغة الهيدرازون ضمن منطقة الطيف المدروسة. كما يلاحظ وجود انحراف في قمم الامتصاص لصبغة D_2 المحضرة نحو اطوال موجية اقصر عند زيادة قطبية المذيب (الانزياح الأزرق Hypsochromic or Blue Shift) الذي يمكن ان نلاحظه بوضوح بوجود الميثانول كمذيب , اما بوجود المذيبات (DMSO , DMF, Acetone , Ethyl Acetate , Ethanol , 1,4–Dioxane) فان قمم الامتصاص الناتجة عنها تزاح نحو أطوال موجية اطول (انزياح احمر Bathochromic or Red Shift) . ويوضح الشكل (٦) العلاقة الخطية أو القريبة منها لجميع المذيبات المستخدمة وهذه العلاقة الخطية تعزى إلى أن ثابت العزل الكهربائي للمذيب هو العامل الرئيس الذي يتحكم بإزاحة حزمة امتصاص الصبغة (D_2) . يلاحظ في الصبغتين اعلاه الجديدة والمحضرة مسبقا ان اطيافها في المذيبات المختلفة القطبية المستخدمة في الدراسة وجود بعض الاختلافات كما مبين في الجدول (٥) اهمها معامل الامتصاص المولاري (ε_{max}) للصبغة D_1 الجديدة اقل بكثير من معامل الامتصاص المولاري (ε_{max}) للصبغة D_2 المحضرة مسبقا، أي أن الشدة اللونية للصبغة الجديد اقل بكثير من الشدة اللونية للصبغة المحضرة مسبقا.



شكل(٥) أطياف الامتصاص المرئي للصبغتين D1,D2 في مذيبات مختلفة القطبية



شكل(٦) العلاقة بين الأطوال الموجية القصوى للصبغتين والدالة الخاصة بثابت العزل الكهربائي لمذيبات مختلفة القطبية

الاستنتاجات :-

أظهرت الدراسة :

١- تميز أطياف الصبغة (D_1) بوجود قمة امتصاص واحدة ضمن منطقة الطيف المدروسة عند الطول الموجي (480) نانوميتر بوجود الدالة الحامضية (12) ووجود نقطة آيزوبستية مميزة واحدة عند الطول ألموجي (425) نانوميتر , اما الصبغة (D_2) فتميزت بوجود قمة واحدة عند الطول ألموجي الأعظم (480) نانوميتر بوجود الدالة الحامضية (12), كما يلاحظ عدم وجود اى نقطة آيزوبستية ضمن مدى. ٢- قيم ثابت البرتنة لمجموعة الامين (pKp_1) في الصبغة (D_2) هي ضعف قيمة ثابت البرتنة لمجموعة الامين في الصبغة (D_1) الجديدة , كما وان ثابت تأين (pKa_1) مجموعة الهيدروكسيل الفينولية للصبغة (D_1) الجديدة اعلى من ثابت تأين (pKa_1) مجموعة الهيدروكسيل الفينولية للصبغة (D_2) , واظهر ثابت تأين (pKa_2) هيدروكسيل مجموعة الارسنليك للصبغتين (D_2,D_1) تشابها بالقيم.

٣- ان ثابت العزل الكهربائي للمذيب هو العامل الرئيس الذي يتحكم بإزاحة حزمة امتصاص الصبغتين في مذيبات مختلفة القطبية.

٤- ان معامل الامتصاص المولاري (ε_{max}) للصبغة D_1 الجديدة الذي يكون اقل بكثير من معامل الامتصاص المولاري (ε_{max}) للصبغة D_2 المحضرة مسبقا، أي أن الشدة اللونية للصبغة الجديد اقل بكثير من الشدة اللونية للصبغة المحضرة مسبقا.

المصادر :

الحجيمي : هادي ثامر اعبيد (٢٠١١) . تحضير مشتقتين جديدتين من صبغتي الآزو ودراسة معقداتها طيفياً مع ايونات الحديد(III) والكروم (III) و الفنادايل(IV). رسالة ماجستير. كلية التربية للعلوم الصرفة , جامعة البصرة.

الحيدري :ع.ع. (١٩٩٢) .أسس التحليل الآلي. كلية التربية ابن الهيثم, جامعة بغداد, ص ١٦٢.

الزامل: إ.ز. (١٩٩٨) .الكيمياء التحليلية , التحليل الآلي . مطبعة دار ألخريجي للنشر , الرياض, جامعة الملك سعد.

عبدالرسول : خولة سلمان (٢٠٠٠) . دراسة طيفية لصبغتين آزوتين مشتقتين من الليمينول ومعقداتهما مع الالمنيوم والزئبق الثنائي. رسالة ماجستير. كلية التربية للعلوم الصرفة , جامعة البصرة.

Alimmari, A.; Mijin, D.; Vukicevic, R.; Bozic1,B.; Valentic , N.; Vitnik, V.; Vitnik, Z. and Uccumlic, G. (2012). Synthesis, structure and solvatochromic properties of some novel 5-arylazo-6-hydroxy-4- phenyl-3-cyano-2-pyridone dyes Chemistry Central Journal, 6,71.

Ali, A.A. (1984). Analytical Applications Involving Iodide Ion and 8-Quinolinol Azo Derivatives. Ph.D. Thesis, College of science, Cairo University , Egypt.

Briar S.F.; Anony J.H.; Peter W.G.S; Austin R.T. (1989). Vogel's textbook of practical organic chemistry. 5th ed. Wily & Sons .New York , USA : 920 - 922.

Eondock , S.; Tarhoni,A.; Fadda, A. A. (2006) Utility of cyanoacetic acid hydrazide in heterocyclic synthesis.ARKIVOV ,ix:113-156

Lames A. M. ; Prichard F. E. (1985). Practical physical chemistry.3thed.London ,UK :491.

Mohammadi, A. and Yazdanbakhsh, M. R. (2012) .Synthesis and evaluation of changes induced by solvent and substituent in electronic absorption spectra of some azo disperse dyes Spectrochimica Acta Part, A 89, 238– 242.

Pavia D.L ; Lampman C.M . ; Kriz G.S.; Vyvyan J.R. (2013). Introduction to Spectroscopy, 5th ed. Cengage Learning, Inc. Boston, USA: 64-66

Stuart B. (2004). Infrared Spectroscopy Fundamentals and Application .Wily & Sons. New York , USA : 82.

Yazdanbakhsh, M.R. and Giahi, M. (2009). Synthesis and solvatochromic properties of some new disperse azo dyes derived from 2-anilinoethanol. Journal of Molecular Liquids, 144 :145–148.

Yazdanbakhsh, M.R. and Yousefi, H. (2012). Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some new azo dyes derived from 4,6-dihydroxypyrimidine. Journal of Molecular Liquids, 169 :21–26.