



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
الجامعة القادسية
كلية العلوم
قسم الكيمياء

" بحث تخرج بعنوان "
" تحضير وتشخيص صبغة ازو للبنزيمادازول ذو
التأثيرات الدوائية العلاجية ومعقداتها مع
الكوبلت II و النيكل II



وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

اعداد الطالبة
ظلال علي كزار
تحت اشراف
د. حسن شميران

القادسية

العام الدراسي ٢٠١٧ / ٢٠١٨

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

" وَكُلُّ شَيْءٍ عِنْدَهُ بِمِقْدَارٍ ... "

صدق الله العظيم

سورة الرعد / آية 8

سورة الرعد / آية " 8 "؛

الهدوء

الى .. منارة العلم والمتعلمين .. سيد الخلق وإمام المرسلين النبي الأمي
سيدنا محمد (صلى الله عليه وسلم)

الى .. من وضعونا في الدرب ..

الى .. اليد الممدودة بالسخاء

الى .. من سعوا وشقوا لننعم بالراحة والهناء (آبائنا)

الى .. الأبتسامة التي لاتنطق إلا دموع الفرح ..

الى .. الحب في ارقى معانيه

الى .. من انتظرن هذة اللحظة (أمهاتنا)

شكر وتقدير ...

الشكر أولاً لله سبحانه وتعالى

الذي أعانني على أتمام هذا البحث

وأقدم بفائق الشكر والتقدير الى الدكتور الفاضل

(حسن شمران) لما ابداه من جهد وعناء وارشاد

وتوجيه لي حتى انهيت هذا البحث ..

كما اتقدم بالشكر الى جميع اعضاء الهيئة

التدريسية في قسم الكيمياء ...

الباحثة

المقدمة

مركبات الازو هي المركبات التي تحتوي على مجموعة الازو الفعالة $R-N=N-R$ حيث R هي المجموعة الكيل أو الاريل و تكون ذات استقرارية عالية مع المجاميع الاروماتية.

اهم الاستعمالات مركبات الازو هو استعمالها كأصباغ (Dyes) والتي تعتبر مواد ملونة تستطيع ان ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها ألوانها زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأوكسجين والحوامض والقواعد كما تستخدم كملونات غذائية و دلائل في التسحيح الكيميائي أن الأصباغ الازو أكبر مجموعة من الاصباغ المحضرة صناعيا وتختلف في ألوانها باختلاف تراكيبيها من حيث عدد مجاميع الازو و طبيعة المجاميع المعوضة عليها . كما تستخدم في مجالات التخليق العضوي و كواشف في قياس الشدة الضوئية في عملية التحليل اللاعضوي كذلك تستخدم بوصفها دلائل في عمليات التسحيح من نوع (حامض - قاعدة)مثل صيغة المثيل البرتقالي والمثيل الاحمر كما تستخدم في تنقية وسحب أيونات المعادن الثقيلة من المياه الملوثة ..

كما يستخدم كمضادات حيائية و مسكنات للام مثل phenazo Pyridine

الذي تستخدم كمسكن فعال و انتقائي للمسالك البولية والكلية .

فهرست المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
1	الصفات الحامضية – القاعدية اصباغ الازو	1-1 2-1
4	تصنيف اصباغ الازو	3-1
8	تأثير المجاميع المعوضة في اصباغ الازو التناسق في اصباغ الازو	4-1 5-1
9	طرق تحضير اصباغ الازو	6-1
10	ميكانيكات تكوين اصباغ الازو	7-1
11	أهمية اصباغ الازو الصناعة	8-1 1-8-1
12	الدلائل	2-8-1
14	التآكل أنواع التآكل	3-8-1 1-3-8-1
15	تقنيات السيطرة على التآكل المنبئات صفات المادة المثبطة	2-3-8-1 3-3-8-1 4-3-8-1

16	ميكانيكات التثبيت	5-3-8-1
17	اصباغ الازو كمانعات للتآكل	6-3-8-1
19	املاح الديازونيوم	9-1
20	تحضير املاح الديازونيوم	10-1
21	التقدير الطيفي للنحاس	11-1
26	الجزء العملي	
27	تحضير صبغة الازول 2 - امينو بنزاميدازول	
28	تحضير معقد النيكل (II)	
29	المناقشة	
30	طيف UV للصبغة	
31	طيف الاشعة تحت الحمراء للصبغة	

الخلاصة

مركبات الازو هي المركبات التي تحتوي على المجموعة
الفعالة (الازو) والتي تعطىها كثير من خواصها.
لهذه الأصباغ استخدامات كثيرة منها:-

-صناعية كاصباغ للانسجة

-ملونات للمواد الغذائية

-كواشف في الكيمياء التحليلية وغيرها

في بحثنا هذا تم تحضير صبغة ازو للبنزيمادازول ذات
التأثيرات الدوائية العلاجية.

كما تم تحضير معقد النيكل لهذه الصبغة مع ملاحظة عدم
تفاعل الصبغة مع ملح الكوبلت.

تم تشخيص الصبغة والمعقد بمطيافية الأشعة تحت الحمراء
وطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

١ - ١ الصفات الحامضية - القاعدية Acid – Base Properties :-

يتم قياس قوة الحامضية أو القاعدية لكاشف معين باستخدام ثابت التأيين Ionization Constant وهناك طرائق عدة لتعيين قيم ثوابت التأيين للمركبات الكيميائية ومن هذه الطرائق هي الطرائق التوصيلية والطيفية والمجهادية. تتميز المركبات العضوية التي تستخدم كدلائل حامض - قاعدة بكونها تمتلك مركزاً قابلاً للتأيين مرتبطاً بصورة مباشرة لجزيئة المركب اذ تعاني هذه المركبات تغيراً في لونها أثناء عملية التأيين (6,5,3) وعادة تستخدم هذه المركبات في تقدير المواد كميّاً من خلال ألوانها (7) وتزداد أهمية بعض هذه المركبات في حالة امتلاكها لصفات كروموفورية مما يجعلها تستخدم كدلائل فلزية Metallic Indicators والتي لها القدرة على تكوين المعقدات مع عدد من الايونات الموجبة (8,9) .

١ - ٢ أصباغ الازو Azo Dyes :-

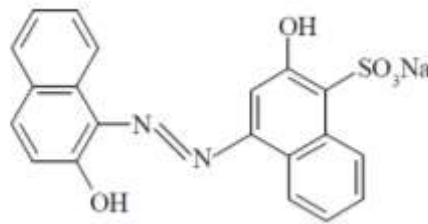
تعد الأصباغ من المركبات الملونة التي باستطاعتها ان ترتبط بطريقة ما بالمادة المراد صباغتها وتكسبها الوانا زاهية وان البعض منها لا تتأثر بالغسل ، الضوء ، الاوكسجين او الحوامض والقواعد.

تتميز الاصباغ بكونها ذات اهمية كبيرة واستعملت لتلوين الاقمشة ولصبغ انواع مختلفة من الانسجة .وفي الوقت نفسه، لها تاثير سلبي كونها تعد ملوثات مائية ويمكن التخلص منها بطرق عدة مثل طريقة الامتزاز .

اهتم الكثير من الباحثين بالأصباغ بشكل كبير وخصوصاً بالعلاقة بين لون المادة وتركيبها ففي عام 1868 م اوضح العالم Eraeb وجماعته ان من العوامل الاساسية في ظهور اللون هو وجود مجاميع غير مشبعة في الجزيئة (10) ومن بين الاصباغ التي نالت الجزء الاكبر من اهتمام الباحثين هي اصباغ الازو، التي هي عبارة عن مركبات عضوية تمتلك الواناً خاصة عند امتصاصها الضوء من الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية تعطي الوان في المنطقة المرئية بسبب عدد الاواصر المزدوجة وبسبب عملية التعاقب ما بين الاواصر في المركب Conjugated double bond (11). تتكون هذه الاصباغ من مجموعتين متجانستين او غير متجانستين ترتبطان عن

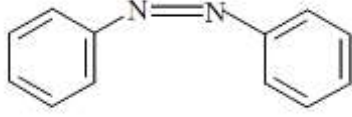
طريق تفاعلات الازدواج Coupling reactions اذ ان قابلية الازدواج في مثل هذه المركبات تزاح نحو طول موجي أعلى يصل الى المنطقة المرئية بين (400 - 800 نانومتر) .

ويعود سبب تسميتها باصباغ الازو الى وجود مجموعة الازو (-N=N-) اذ يتم ارتباط ذرات النتروجين بذرات الكربون ذات التهجين SP^2 وتتميز اصباغ الازو بكونها من المركبات المهمة وانها اكبر مجموعة ضمن المركبات العضوية الملونة والمحضرة صناعيا ولها المقدرة على تلوين الالياف (11-13) وهناك اصناف عديدة من الاصباغ المنتجة صناعيا وان الاغلبية منها كان من اصباغ الازو اذ تتراوح بين 70% من المجموع الكلي للاصباغ المنتجة (14,15) وان هناك اكثر من 3000 صنف من اصباغ الازو ذات تراكيب مختلفة (15) ان هذا التصنيف قد تميز في الاقل بمجموعة (-N=N-) واحدة بين الحلقات الاروماتية وبصورة عامة فانها عندما تمتلك مجموعة (-SO₃H) فانها تؤدي الى زيادة ذوبانيتها، اما بالنسبة الى المجموعة الاكوكسوكروم مثل (-NR₂, -NHR, -NH₂, -OH, -COOH) فانها تؤدي الى زيادة ذوبانية الصبغة اضافة الى ارتباطها بسهولة بالالياف (9)، وتمتاز الاصباغ بقدرتها على الحفاظ على تركيبها الكيميائي واللون (4,6) ومن اهم الصبغات الازوية المعروفة هي الصبغة الزرقاء الحامضية (14).



4-(2'-Hydroxy Naphthalene Azo)-2-Hydroxy Naphthalene Sulfonic Acid Sodium Salt

لقد اكتشفت مركبات الازو الاروماتية عام (1858م) وذلك من خلال عدم تحرر النتروجين عند مفاعلة الامينات الاروماتية مع حامض النتروز اذا كان المحلول باردا . واستدل ذلك على تكوين املاح الديازونيوم ، ان مركب الازوبنزين يعد من ابسط الصبغ الازوية (11) .



Azo benzene

وتعد الاصباغ من المركبات المسرطنة وتؤثر بشكل سلبي على الجلد والجهاز المناعي للانسان بسبب التأثيرات التي تسببها اصباغ الازو وصعوبة معالجتها (10) .
ان من اهم الشروط التي يجب ان تتوفر في المادة الكيميائية حتى تكون صبغة هو احتواءها على مجموعتين احدهما حاملة للون والاخرى يطلق عليها المجموعة المساعدة ليس كل مركب كيميائي يمكن ان يطلق عليه صبغة الا اذا احتوى على هذه المجموعات وكذلك احتواءه على اواصر مزدوجة متعاقبة (7) . ان للمجموعة المساعدة اهمية كبيرة منها :-

(١) تغميق لون المركب الحاوي على المجموعة الحاملة للون أي الزيادة في ثباتية الصبغة.

(٢) كيفية الارتباط بالنسيج و ذلك من خلال أي نوع من الاواصر الكيميائية.

و تقسم المجموعة المساعدة الى ثلاثة اقسام هي:

(١) المجاميع المساعدة الموجبة: وهي المسؤولة عن استقرار الشحنة الموجبة (+) في النواة الاصلية غير المشبعة مثل (OH , CH3O) .

(٢) المجاميع المساعدة السالبة: وهي المسؤولة عن استقرار الشحنة السالبة (-) في النواة الاصلية غير المشبعة مثل (CO , C=N, N=N , NO₂) .

(٣) المجاميع المساعدة الامفوتيرية: مثل جذور الاريل والفاينيل والاثيلين (12) .

ان اصباغ الازو الاروماتية استعملت بشكل واسع بسبب استقراريتها العالية ويرجع

السبب في ذلك الى وجود صيغ الرنين في هذا النوع من المركبات (5.8) .

ومن انواع الاصباغ المهمة هي الاصباغ الفعالة والتي تستخدم في صباغة

النسيج ولها القدرة على تكوين اواصر تساهمية مع مجموعة الهيدروكسيل او مجموعة

الامين على الالياف.

ان الاصرة التساهمية القوية من المتوقع ان تعطي خواصاً ممتازة وثابتة عند الغسيل و ان كفاءة التفاعلات لصبغة النسيج تختلف بين (50 - 90%). وتعتمد على شدة الصبغة ونوعيتها (١٠) .

ان الاصباغ الطبيعية تكون غير ثابتة تجاه العوامل المختلفة لذلك فقد تم تحضير عدد من الاصباغ وقد اعتمدت طبيعة الاصباغ على مدى امتصاصيتها للضوء وثباتها تجاه الالياف المراد صباغتها اذ تعتمد الصباغة على نوعية الالياف.
(15, 11)

ان الالوان في المركبات العضوية الغير مشبعة تتحدد بعدد الاواصر المزدوجة المتبادلة Conjugated Double bond في المركب ، ان قابلية امتصاص الاشعة في هذا النوع من المركبات تزاح الى اطوال موجية اعلى اضافة الى احتواء المركب الكيميائي على مجاميع فيها اواصر مزدوجة او ثلاثية مثل (C=S , C=C , N=N , COOH , C=O , N=O, C=N) وغيرها من المجاميع (12)، ايضا يحصل انزياح الامتصاص الى طول موجي اعلى وتسمى هذه الظاهرة بالازاحة الحمراء (Bathochromic Shift)(9).

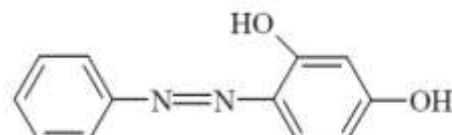
١ - ٣ تصنيف اصباغ الازو :-

تصنف اصباغ الازو على اساس عدد مجاميع الازو التي تحتويها الى:

(١) الاصباغ احادية الازو :-

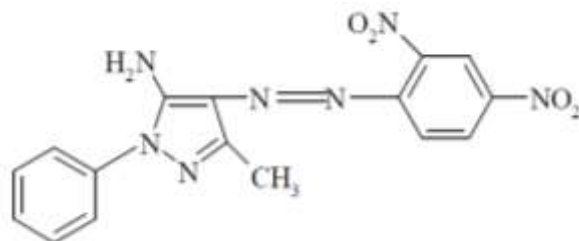
تحتوي هذه المركبات على مجموعة واحدة من الازو (-N=N-) ويتضمن هذا النوع مجموعات غير ذائبة مثل (-CO₂H , -SO₃H , -SO₂NH₂) ويقسم هذا النوع الى :

- **الاصباغ المذابة :** وتتكون هذه الاصباغ من ازدواج مركب حاوي على مجموعة الازو مع مركب N-methyl-p-sulphonic acid aniline اذ يعطي صبغة المثل البرتقالية المذابة. اضافة الى ذلك تتكون هذه الاصباغ من مركبات الفينول مثل صبغة الفينول البرتقالية.

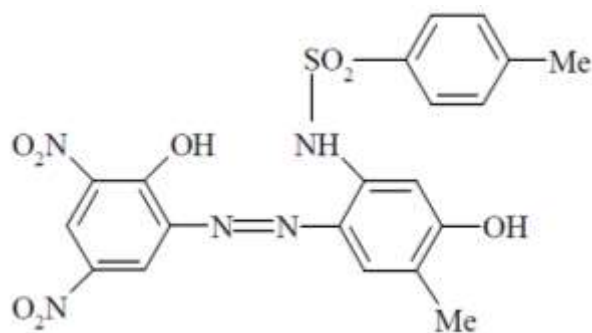


صبغة الفينول البرتقالية

- **الاصباغ الموجبة والاساسية**: تتميز هذه الاصباغ بضعف ثباتيتها وان لهذه الصبغات الكثير من الاستعمالات والتطبيقات المختلفة مثل الصبغة الصفراء اذ تتكون من ازواج مركب (2,4 - ثنائي نيتروانيلين) مع مركب (امينو-3-مethyl-1-فنيل-2-بيرازولين) اذ يتكون ملح مزدوج .

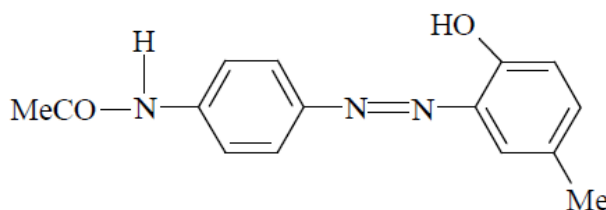


- **الإصباغ الفائقة**: هناك عدد قليلا من هذا النوع من الاصباغ وتمتاز بوجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع (اورثو) نسبة الى مجموعة الازو وكمثال على هذه الاصباغ هي الصبغة الحمراء ، اذ توجد فيها مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الامين .



4-(2'-Hydroxy- 3', 5'-di nitro Phenyl Azo)-2-Methyl-5-Toluene Sulfonamide Phenol

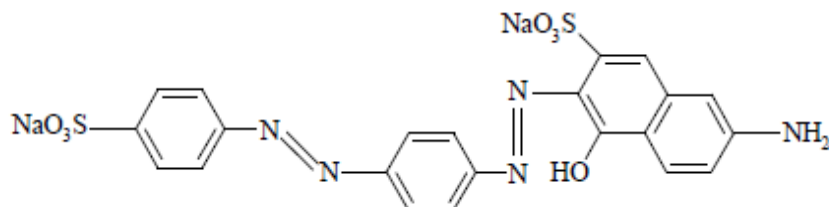
- **الاصباغ المنتشرة**: لقد سميت هذه الاصباغ منتشرة وذلك لسهولة انتشارها على سطح الالياف المراد صباغتها، وقد يحتوي هذا النوع من الاصباغ على مجموعة واحدة من الازو او مجموعتين و تستعمل هذه الاصباغ في عملية الصباغة والطباعة ولكن ليس بشكل كبير ومنها الصبغة الصفراء المنتشرة وتركيبها هو : (2)



2-(4'-Acetamide Phenyl)Azo-4-Methyl Phenol

٢) الاصباغ ثنائية الازو :-

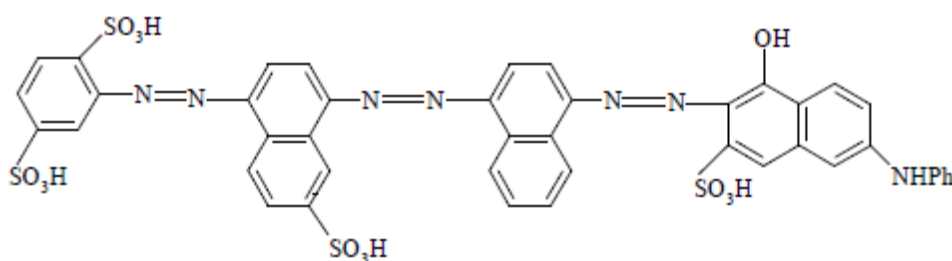
يحتوي هذا النوع من الاصباغ على مجموعتين ازو وذلك حسب اقتراح العالم (Winther) (11) مثل صبغة الاحمر المباشرة (14) التي تمتلك التركيب التالي :



2-(1',4' -(4'' -Sulfonic Acid Sodium Salt phenyl) diazophenyl)-3-Sulfonic Acid Sodium Salt-6-Amino Naphthol

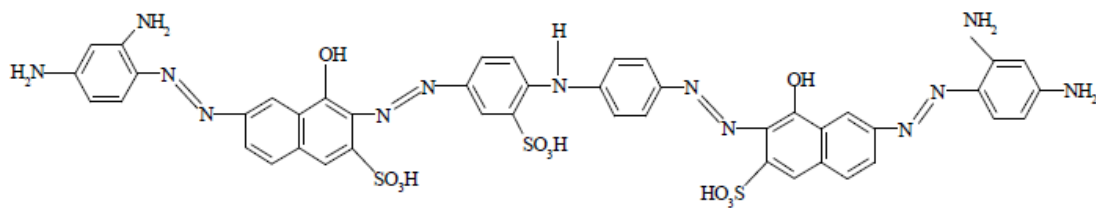
٣) الاصباغ ثلاثية الازو

تحتوي هذه الاصباغ على ثلاثة مجاميع من الازو ويكون بعضها من الاصباغ المباشرة ولها استعمالات عديدة ومهمة في المجال الصناعي ومنها الصبغة الزرقاء المباشرة.



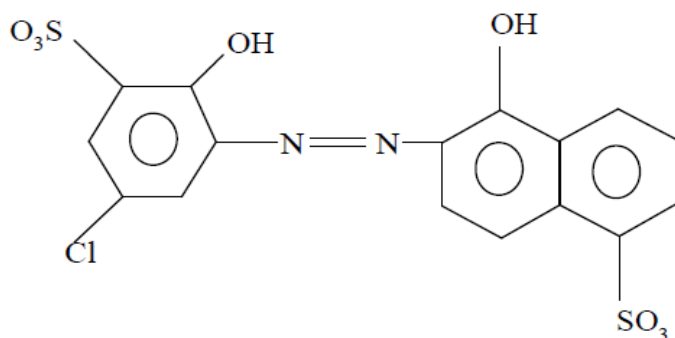
٤) الاصباغ متعددة الازو

تمتاز هذه الاصباغ باحتوائها على اربع مجاميع او اكثر من الازو (-N=N-) وهي متكونة من الاصباغ المباشرة واصباغ اخرى. اما بالنسبة الى الوانها فهي تتدرج بصورة رئيسة من الاسود الى البني الغامق وبعضها يمتلك اللون الاحمر. ان هذا النوع من الاصباغ هي مركبات معقدة وكمثال عليه (6) :



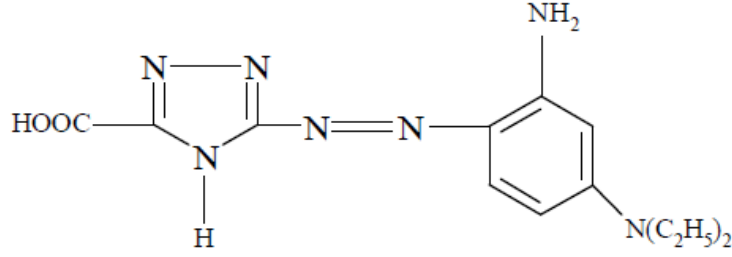
Black polyazo dye

ويمكن تصنيف اصباغ الازو الى اصباغ ازو اليفاتية عندما ترتبط مجموعتان اليفاتية بذرتي نتروجين مجموعة الازو (-N=N-) وهي قليلة الانتشار والاستعمال وذلك يرجع الى عدم استقرارها وتفككها السريع الى الهيدروكاربون ونتروجين وقد تكون المجموعتين اروماتية وتسمى اصباغ ازو اروماتية اذ يعد هذا النوع هو الاكثر اهمية وانتشارا. وهناك اصباغ ازو متجانسة Homocyclic azo compound وذلك لعدم احتوائها على ذرات هجينة مثل (S,N) في الحلقات الواقعة على طرفي مجموعة الازو الجسرية مثل الكاشف Mordant Blue 9 المبينة صيغته كالآتي:



5'-Sulfo-1'-Naphthol-3-Sulfo-5-Chloro Azo Phenol (Mordant Blue 9)

اما بالنسبة الى اصباغ الازو الغير متجانسة الحلقة Hetero cyclic compound فسميت بهذا الاسم لاحتواء احدى حلقاتها او كليهما احيانا على ذرات هجينة (S,N) ومن امثلتها (5).



2-(5'-Carboxy-1',3',4'-Triazolyl Azo)-5-di ethyl Amino Aniline (CTZAN)

١ - ٤ تأثير المجاميع المعوضة في اصباغ الازو :

ان من اهم العوامل التي تتاثر بها طبيعة صبغات الازو هي نوعية المجاميع المعوضة على الحلقات المتصلة بمجموعة الازو وعددها، فعلى سبيل المثال ان زيادة عدد مجاميع الكرموفورية او زيادة الوزن الجزيئي يؤثر على اللون بعض صبغات الازو اذ تتحول من اللون الاصفر الى اللون الاحمر فالبنفسجي ثم الاخضر، و تكون بنفسجية اللون اذا احتوت على حلقات نفتالين فقط، اما اذا احتوت على مجاميع نايترو يكون لونها اصفر، اما بالنسبة الى مجموعة السلفونيك لا تؤثر في طبيعة لونها بل تؤثر في اذابتها بالماء وتجعلها حامضية اذ ان تغير المجاميع المعوضة على الكاشف يؤثر في انتقائية الكاشف العضوي وتفاعلاته مع الايونات الفلزية الأخرى.

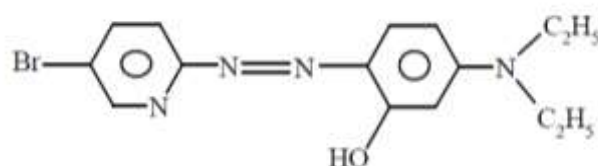
١ - ٥ التناسق في اصباغ الازو :

تكون اصباغ الازو عبارة عن ليكاندات ضعيفة عندما يكون التناسق عن طريق مجموعة الازو فقط ، اما في الحالة التي تكون فيها مجموعة الازو جزءا من الحلقة الكليتيية فانها تكون معقدات مستقرة فضلا عن وجود بعض المجاميع المعوضة على الحلقات الاروماتية اذ تتوزع هذه المجاميع على الحلقة في مواقع مختلفة. ولقد بينت دراسات عدة ان وجود المجاميع الحامضية مثل (-SO₃H , -CO₂H) تعطي اهمية كبيرة في عملية التناسق كونها تؤدي الى تكوين حلقات خماسية او سداسية اكثر استقرارا عن طريق فقدان البروتون المرتبط بهذه المعوضات التي توجد في الموقع اورثو. وكمثال

على ذلك فان فقدان هذا البروتون يؤدي الى تقليل الشحنة التي يحملها معقد النحاس
(II) مع الليكاند

2-[5'-Bromo- 2'-Pyridylazo]-5-diethylaminophenol

المبينة صيغته ادناه (١٥ - 14) .



١ - ٦ طرق تحضير اصباغ الازو :

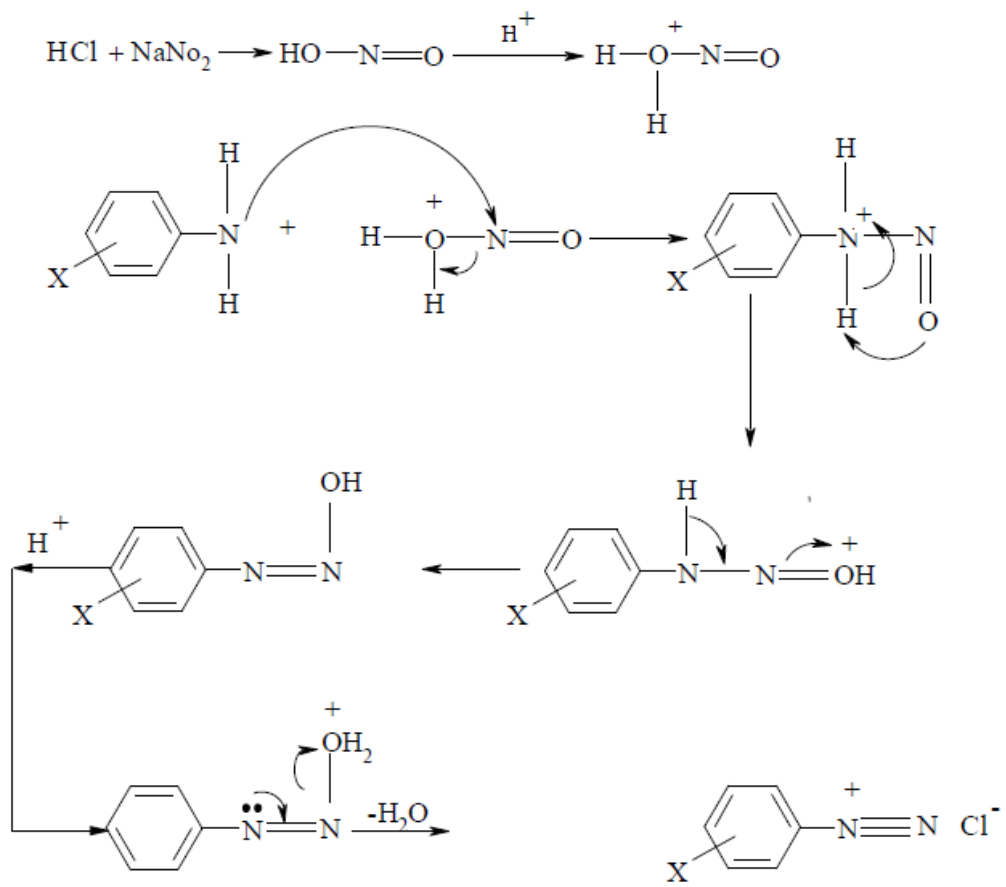
تحضر اصباغ الازو بطريقتين :-

(١) الطريقة المباشرة : وتتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات النايترابينزين بوجود
خلات الصوديوم او الخارصين وتستعمل هذه الطريقة في تصنيع مركبات الازو
بنزين المتناظرة (١٢) .

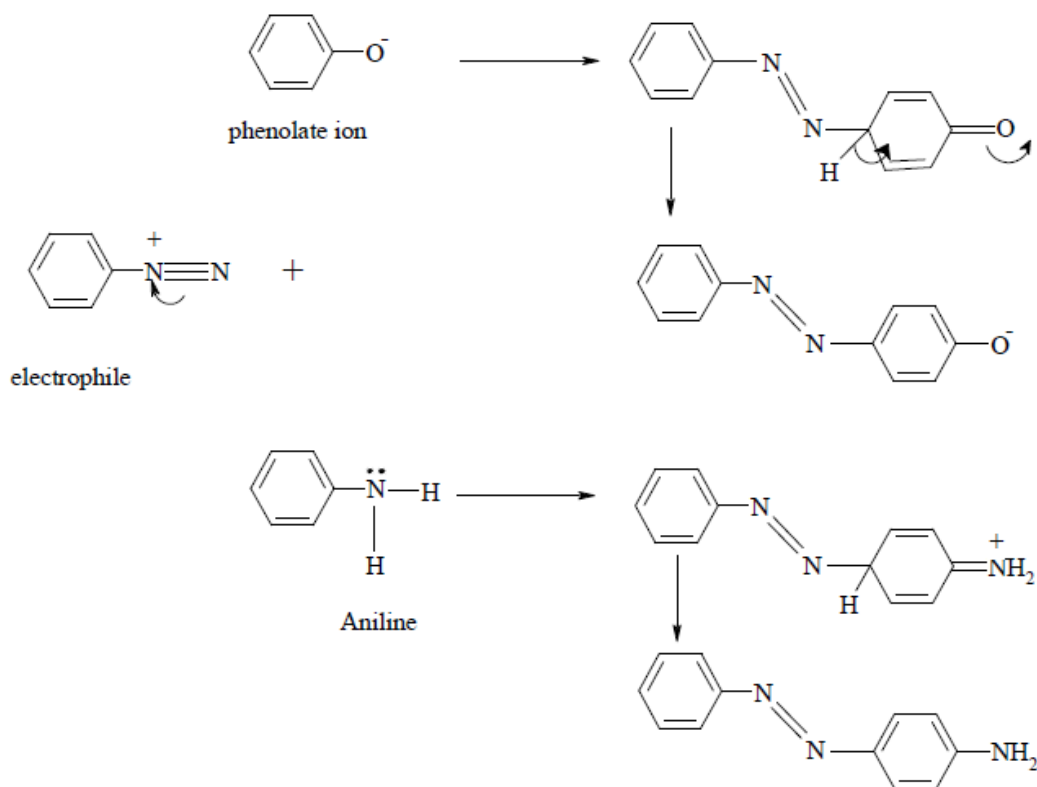
(٢) الطريقة غير المباشرة : وتتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات النايترورز عن طريق
تفاعل الدستزة Daizotization(I) الذي يتضمن تفاعل نترت الصوديوم مع
حامض الهيدروكلوريك او الكبريتيك في محلول بارد مكونا حامض النترورز والذي
يتفاعل بدوره مع الامين الاروماتي لتكوين ملح الديازونيوم Diazonium Salt
الذي يمتلك صفات الالكتروفيلية قوية تمكنه من الازدواج (II) Coupling وبشكل
سريع بالمركبات ذات الكثافة الالكترونية العالية. وان اقتران هذه الاملاح بالامينات
او الفينولات سيؤدي الى تكوين مركبات الازو (١٠، ٩) .

ان ظروف تفاعل الازدواج تختلف باختلاف المركبات المزوجة مع هذه الاملاح
فمثلا تحدث عملية الازدواج في محيط حامضي ضعيف اذا كان التفاعل مع الامينات
اما التفاعل مع الفينولات فيكون في وسط قاعدي ضعيف (٨) .

١ - ٧ ميكانيات تكوين اصباغ الازو (٦) :-



" Diazotization Process "

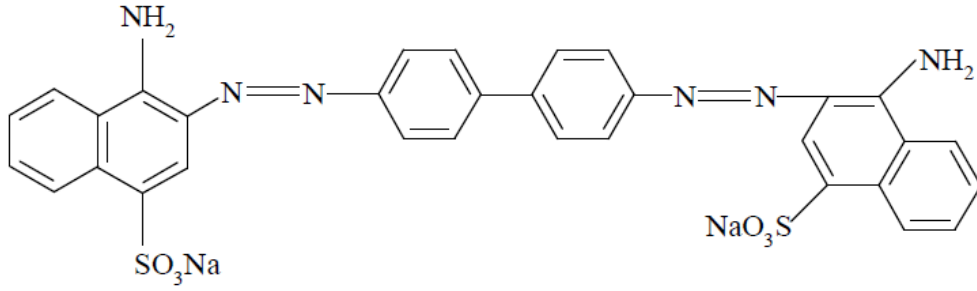


" Coupling Reaction "

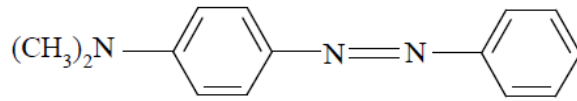
١ - ٨ أهمية أصباغ الازو :-

١ - ٨ - ١ الصناعة :-

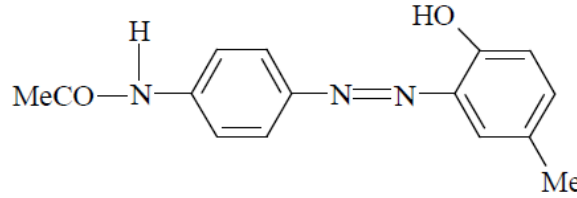
تعتبر اصباغ الازو من الاصناف المهمة لتخليق و تلوين المركبات العضوية وذات الاستخدام الواسع في الصناعة مثل تلوين الانسجة والقطن والطعام ومستحضرات التجميل اضافة الى مصانع الالياف التي هي المستهلك الاكبر لهذه الصبغات (13.7) وايضا تدخل اصباغ الازو في مجال التصوير الفوتوغرافي⁽¹⁴⁾. ومن الصبغات المهمة التي تستخدم كمضاد حيوي اضافة الى استخدامها في صباغة القطن واليااف السليلوز هي صبغة Congo Red⁽¹⁵⁾.



اضافة الى صبغة الازو (بارا-ثنائي مثيل امينو) ازو بنزين التي تعتبر من ملونات المواد الغذائية كالسمن النباتي (4 ، 5) .



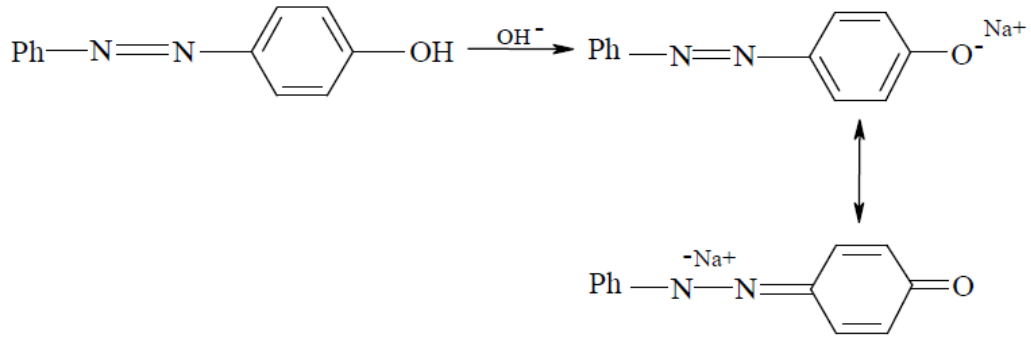
لصبغات الازو اهمية كبيرة في الطباعة مثل صبغة الازو الصفراء (3) .



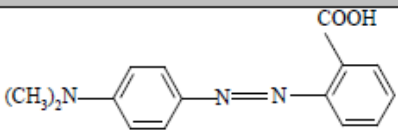
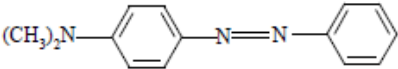
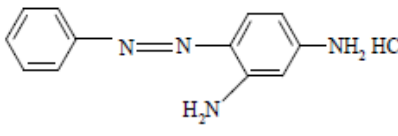
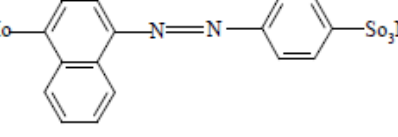
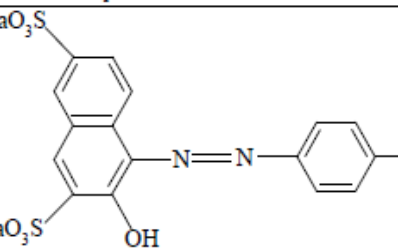
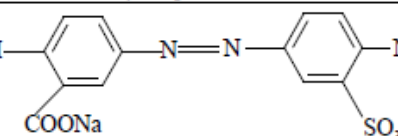
١ - ٨ - ٢ الدلائل :-

تبرز اهمية اصباغ الازو باعتبارها اكثر الصبغات الشائعة كدلائل (9) ومن اهم صبغات الازو التي تصلح كدلائل هي عدد من صبغات-5 فنيل ازو-8-كوبنولينول المعوضة (10) ، اذ وجد ان جميع هذه المركبات تستخدم كدلائل حامض - قاعدة والتي هي عبارة عن قواعد او حوامض عضوية تعطي وميضاً او يتغير لونها عند دالة حامضية (pH) معينة عند اضافة حامض او قاعدة، وتسمى دلائل pH indicators (11) .

وكمثال اخر على هذا النوع من الدلائل هو المركب بارا-هيدروكسي-ازو بنزين فعند اضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم الى المحلول الكحولي للمركب اعلاه نلاحظ تغير اللون من الاصفر الى الاحمر ويرجع سبب هذا التغير الى تراكيب الرزنانس لايون الفينوكسيد وكما هو موضح في المعادلة الاتية (12 ، 13) :-



الجدول (1) يوضح بعض صبغات الازو التي يمكن استخدامها كدلائل حامض - قاعدة (5)

التغير باللون (حامضي - قاعدي)	مدى الـ pH	الدليل
احمر - اصفر	6.2-4.2	 Methyl red
احمر - اصفر	4-2.9	 Methyl Yellow
برتقالي - اصفر	7.0-4.0	 Chry Soidine
(اصفر - اخضر) - وردي	8.9-7.6	 Tropaeolin OOO
(برتقالي-اصفر) - بنفسجي	12.1-10	 β-Naphthol violet
(اصفر خافت- بني) - احمر	12.1-10.1	 Alizarin Yellow Rs

١ - ٨ - ٣ التآكل :-

يعرف التآكل على انه تلف المعادن ومواد البناء الاخرى او فقدان في خواصها الفيزيائية والكيميائية لتفاعلها مع وسط خارجي مؤثر (2) او يعرف على انه تفاعلات اكسدة واختزال غير متجانسه اذ يتأكسد سطح المعدن ويختزل المحيط (3) ، وان معظم انواع التآكل تحدث نتيجة للتفاعلات الكهروكيميائية (12) والتي تتميز بمرور تيار كهربائي بين مناطق معينة تدعى الانود او القطب الموجب ومناطق اخرى سالبة تدعى الكاثود او القطب السالب (13) .

ان البيئة المحيطة بالمعدن من العوامل الرئيسية المؤثرة في التآكل (14) ، ومما يجدر الاشارة اليه هو ان الوسط المستعمل في العمليات الصناعية و النشاطات البشرية هو الوسط المائي لذلك نلاحظ ان عمليات التآكل جميعا تبدأ من سطح المعدن من خلال تأين المعدن (12) .

١ - ٨ - ٣ انواع التآكل :-

يمكن تقسيم التآكل الى الانواع الاتية اعتمادا على شكل الناتج وطبيعته والتي تسبب تلف السطوح الداخلية والخارجية للمعدن وهي :-

- ١) التآكل العام او المنتظم (12) .
- ٢) التآكل التصدعي (6) .
- ٣) التآكل الكلفاني (7) .
- ٤) التآكل النقري (11) .
- ٥) التآكل الاختياري الانتقائي (14) .
- ٦) التآكل الاجهادي (10) .
- ٧) التآكل بين الحبيبي (9 ، 6) .
- ٨) التآكل البكتيري (4) .

١ - ٨ - ٣ - ٢ تقنيات السيطرة على التآكل :-

هناك طرائق عديدة للسيطرة على التآكل او الحد من سرعة حدوثه وتعتمد اختيار الطريقة المناسبة على تحديد سبب التآكل وكلفة هذه الطريقة .وقد تشمل هذه الطرائق وسائل التدخل الخارجي بتطبيق وسائل كهروكيميائية محددة لحماية المواد وهذه التقنيات تشمل (1, 8, 14) :-

- ١) التقنيات والطرائق المعتمدة على استعمال انظمة الحماية الكاثودية والانودية.
- ٢) التقنيات المعتمدة على استخدام الطلائع الكيميائية.
- ٣) التقنيات والطرائق المعتمدة على التصميم الهندسية المناسبة.
- ٤) التقنيات المعتمدة على استخدام المثبطات (مثبطات التآكل).
- ٥) التقنيات المعتمدة على استخدام المواد المعدنية الملائمة في تصنيع المعدات.

١ - ٨ - ٣ - ٣ المثبطات :-

تعرف المثبطات على انها مواد كيميائية عضوية او لاعضوية تضاف باقل كمية ممكنة تصل الى اجزاء بالمليون لتكون فعالة في اعاقه استمرار عملية التآكل في المعادن المتآكلة او هي مواد تضاف للوسط الذي يسبب تآكل المعدن للتقليل من معدل التآكل اذ تقوم باعاقه التفاعل الانودي فيدعى المثبط في هذه الحالة بالمثبط الانودي او يقوم باعاقه التفاعل الكاثودي فيدعى بالمثبط الكاثودي او قد يعمل على كلا التفاعلين فيدعى بالمثبط المختلط (5).

١ - ٨ - ٣ - ٤ صفات المادة المثبطة :-

لكي تكون المادة مناسبة لتثبيط التآكل الحاصل في المعادن يجب ان يمتلك صفات تركيبية وبيئية واستعمالية خاصة منها (12) :-

- ١) ان لا يشوه المظهر الخارجي للجسم او المعدن المطلي به او يؤثر على لونه.
- ٢) المدى الفعال للمثبط (pH=2-8) .
- ٣) يجب ان يمتاز المثبط او يكون اصرة كيميائية مع المعدن .
- ٤) يجب ان لا يكون ضارا للمستعمل .

٥) ان يكون فعالا في المناطق الانودية والكاثودية بمعنى انه يمتلك القدرة على ايقاف تفاعلات الانود والكاثود.

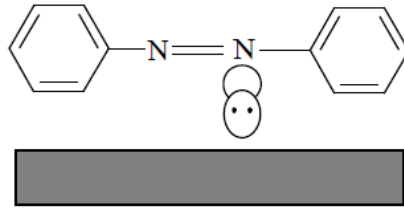
٦) يجب ان يكون المثبط مناسب اقتصاديا عند استعماله بصورة واسعة.

٧) يجب ان يكون المثبط مقبولا بيئيا، غير سام وغير مؤثر في حياة الانسان والاحياء الاخرى.

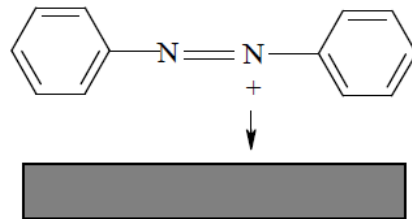
١ - ٨ - ٣ - ٥ ميكانيكات التثبيط :-

يمكن تفسير ميكانيكات التثبيط باستخدام بعض المركبات العضوية مثل اصباغ الازو كمثبطات لتآكل المعادن وذلك من خلال الاحتمالات الآتية:

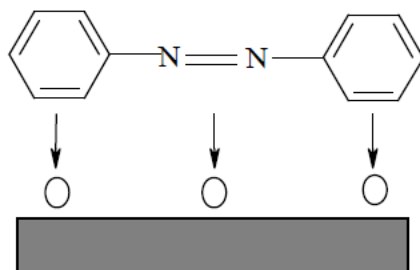
١) حصول تداخل بين المزدوج الالكتروني الحر الموجود على ذرة النتروجين لمجموعة الازو (-N=N-) مع اوربيتال فارغ لذرة الفلز الموجود على سطح المعدن مما يساعد على التصاق جزيئات اصباغ الازو بالسطح مما يقلل وصول المواد المسببة للتآكل للسطح وبالتالي تؤدي الى تقليل عملية التآكل (10)



٢) تلتصق جزيئات المثبط على سطح المعدن بهيئة شحنات موجبة التي يمكن ان تتفاعل ألكتروليتاتيكيا مع الشحنات السالبة لسطح المعدن مكونة طبقة واقية على سطح المعدن التي تقلل وصول المواد المسببة للتآكل إلى سطح المعدن (11)



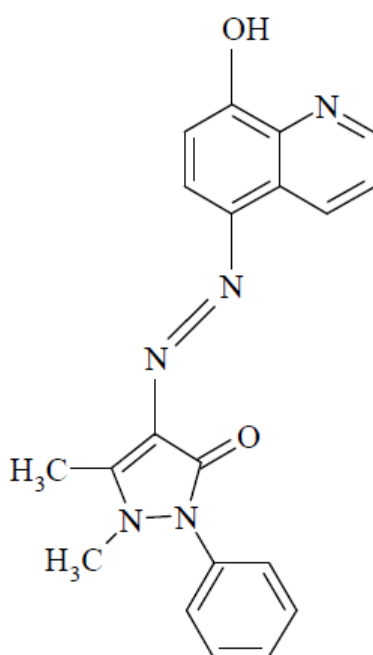
٣) التصاق جزيئات المثبط على سطح الفلز والذي ينتج عنه تفاعل الباعث والمستقبل بين إلكترونات π لذرات الباعث (O, N) والحلقات الأروماتية وأوربيتالات d لسطح الفلز إذ تتكون طبقة واقية على سطح الفلز التي تقلل من وصول المواد الآكلة إلى سطح الفلز (12) .



٤) ان الميكانيكيات المذكورة اعلاه تقلل من عملية التآكل للمعدن كل على حدة او مجتمعة .

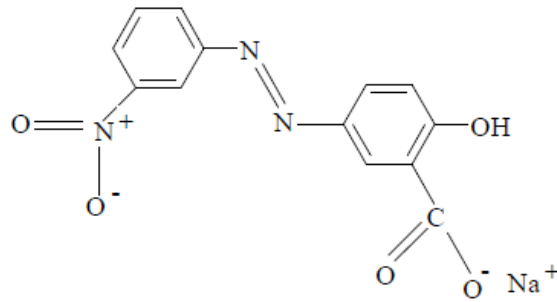
١ - ٨ - ٣ - ٧ أصباغ الأزو كمانعات للتآكل :-

هناك دراسات عديدة لتطبيقات اصباغ الازو كمانعات للتآكل منها دراسة حديثة قام بها الباحث Abboud وجماعته (15) ، اذ بينت هذه الدراسة امكانية استخدام الصبغة 8-quinolinol-5-azo antipyrine ذات الصيغة الاتية :-



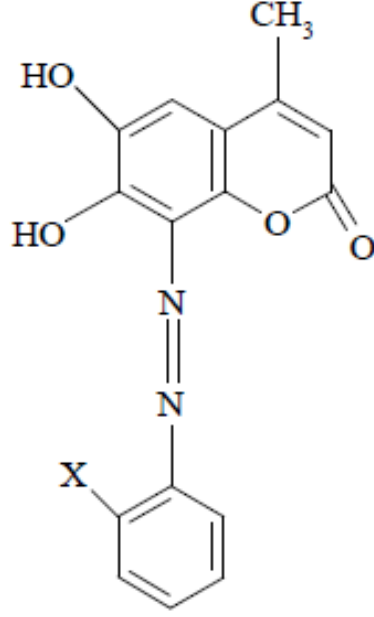
8-quinolinol-5-azoantipyrine (HQAP)

) كمانع لتاكل الفولاذ المطاوع في حامض الهيدروكلوريك بتركيز
١ مولاري) وفي دراسة اخرى قام بها الباحث Ebenso وجماعته (12) اوضح فيها تثبيط
عملية تاكل الفولاذ المطاوع في حامض الكبريتيك بتركيز (2 مولاري) وذلك باستخدام
صبغة الاليزارين الصفراء Alizarin Yellow GG بوجود ايونات اليود كمحفز
ودرست فعالية التثبيط باستخدام طريقة الفقدان بالوزن وأوضحت النتائج ان كفاءة التثبيط
تزداد مع زيادة تركيز المثبط وتقل مع زيادة درجة الحرارة . ووجد ان كفاءة التثبيط
للإليزارين تزداد عند اضافة KI .



Alizarin Yellow GG

تم وصف طريقة جديدة من قبل الباحث Abdallah وجماعته (14) اوضحوا
فيها تأثير بعض مركبات اصباغ الازو الاحادية على تثبيط اذابة الكربون ستيل في
محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز (2 مولاري) وتم دراسة كفاءة التثبيط بطريقة
الفقدان بالوزن اذ لوحظ ان كفاءة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المثبط وتقل بزيادة درجة
الحرارة ومن اهم صبغات الازو المستخدمة في هذا المجال هي الصبغة ذات الصيغة
الكيميائية الاتية :



X= H, OCH₃, OH, NO₂, COOH

كمثبطات لتاكل الالمنيوم في محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.01 مولاري وتم .
حساب كفاءة التثبيط بطريقة الفقدان بالوزن (10) .

١ - ٩ املاح الديازونيوم :-

تعتبر املاح الديازونيوم من المركبات التي تمتاز بكونها غير مستقرة في الحالة الجافة خاصة اضافة الى كونها من المركبات ضعيفة الالكتروفيل اذ لها القدرة على التفاعل مع مركبات الانيلين والفينول (11) ويمكن استخدام املاح الديازونيوم الاروماتية بصورة مباشرة بعد . تحضيرها في المحلول و يمكن عزلها على هيئة مادة صلبة و لكن تكون غير ثابتة (3) .

ان الغالبية العظمى من املاح الديازونيوم تكون عديمة اللون ، صلبة ثابتة في الماء البارد

فضلاً عن كونها سريعة التفكك في الحالة الجافة (7) وتتميز بسهولة الذوبان في الماء وصعبة .الذوبان في الكحول والايثر كما ان محاليلها عبارة عن محاليل موصلة

للكهربائية (14) يمكن تمييز ايونات الديازونيوم الاروماتية عن ايون الكيل الديازونيوم بكونها معتدلة بثبوت درجة الحرارة (15) .

تتميز املاح الديازونيوم بكونها ذات فائدة تحليلية وذلك من خلال عملية الاقتران مع مراكز ذات كثافة الالكتروفيلية عالية ومن امثلة هذه المركبات هي الامينات الاروماتية والفينولات ونلاحظ تكون مركبات ذات لون غامق تكون مناسبة في تقدير كميات ضئيلة من هذه المركبات ومركبات اخرى (6).

فضلاً عن ذلك فان اهم ما يميز املاح الديازونيوم هو قدرتها على الازدواج مع المركبات العضوية الفعالة ويحدث ذلك بوساطة نضام خاص يحتفظ فيه المركب بمجموعة الازو.

ان من اهم المركبات التي تزوج مع املاح الديازونيوم هي:

(١) المركبات التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيل فينولية مثل الفينولات.

(٢) المركبات الغير متجانسة الحلقة Heterocyclic .

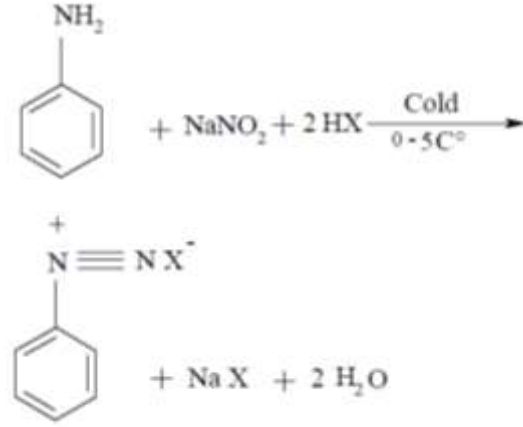
(٣) المركبات الحاوية على مجموعة كيتونية يمكن تحويلها الى شكل (ينولي).

(٤) المركبات الامينية الاروماتية (7) .

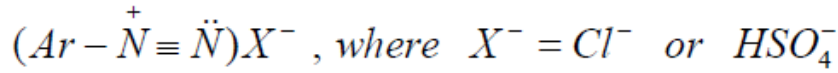
تزداد سرعة ازدواج املاح الديازونيوم المعوضة بمجاميع ساحبة والمتواجدة في الموقع بارا خاصة، اذ ان هذه المجاميع لها القابلية على سحب الكثافة الالكترونية نحوها مما يؤدي الى زيادة الشحنة الموجبة لايون الديازونيوم (8, 9) .

١ - ١٠ تحضير املاح الديازونيوم :-

هناك طرائق عديدة لتحضير املاح الديازونيوم ولكن الطريقة الاكثر شمولا هي تكون املاح الديازونيوم من تفاعل الامين الاروماتي الاولي مع ايون النتريت في وسط حامضي وذلك باستخدام حامض معدني مع التبريد كما في المعادلة الاتية:



ويعد هذا التفاعل من التفاعلات الباعثة للحرارة ويعرف بتفاعل الازوته diazotization وتمتلك هذه المركبات الصيغة الاتية (10) :



يمكن التخلص من الحرارة الباعثة من هذا التفاعل بوساطة التبريد (11) :

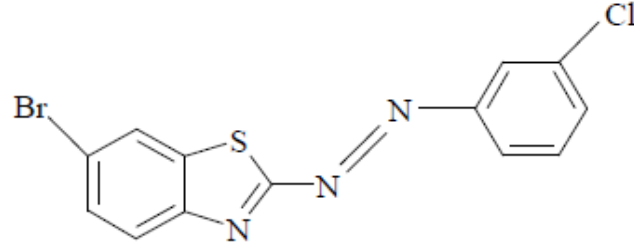
تتناسب سرعة تفاعل الازوته تناسباً طردياً مع الزيادة من حامض الهيدروكلوريك وعلى هذا الأساس فإن التفاعل لا يحدث بين الامين الحر وحامض النتروز وإنما يحدث بين حامض النتروز وملح الامين، اضافة الى ذلك فإن الزيادة من حامض الهيدروكلوريك تجعل من وسط التفاعل حامضياً وهذا ضروري لمنع التفاعلات الجانبية (12) .

١ - ١١ التقدير الطيفي للنحاس :-

يحتل النحاس اهمية كبيرة من بين العناصر ويعتبر من العناصر الرئيسية الموجودة في الانظمة الحيوية (11) ويمتلك النحاس حالات التاكسد (I , II , III) ولكن تعتبر حالة النحاس الثنائية (II) هي الاكثر استقرارية وشيوعاً، اذ تتأكسد معظم مركبات النحاس (I) بصورة سريعة الى النحاس (II) ولكن عملية الاكسدة الى النحاس (III) تكون صعبة (7) .

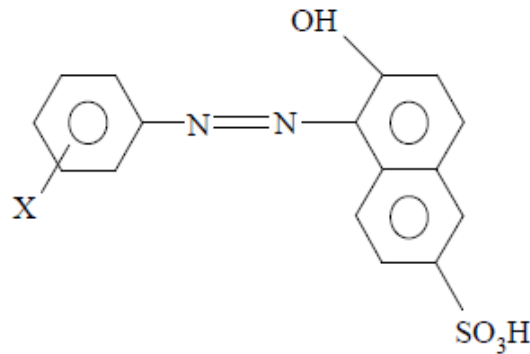
يكون النحاس (II) الكثير من المركبات المعروفة مع معظم الايونات السالبة وتمتاز هذه المركبات بان الاغلبية منها تكون ملونة وذائبة في الماء (8) .

ان العديد من الباحثين اهتموا بدراسة معقدات النحاس الثنائية وذلك نظرا لفاعلية هذه المعقدات في معالجة الامراض السرطانية (9) ومن الجدير بالذكر ان لعنصر النحاس سلوكا مزدوجا داخل النظام البايولوجي فاضافة الى كونه مهما حيويا واساسيا داخل النظام البايولوجي فانه يمتلك سلوكا ساما. (12) وهناك العديد من الكواشف الازوية مستعملة في تقدير النحاس طيفيا منها المركب ذو الصيغة الاتية (11) :



1'-(6-Bromo-2-Benzo Thiazolyl Azo)-3-Chloro Phenyl

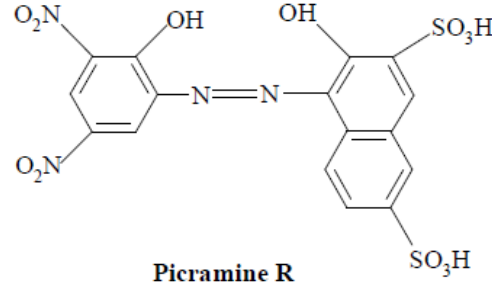
اذ تم الحصول على معامل امتصاص مولاري (ϵ) (0.38×10^4 لتر . مول-1 . سم-1) عند طول موجي اقصى (428 نانومتر) (12) والكاشف 1- (2- بريدائل ازو) -2- فينانثرول (PAP) . الذي تم استخدامه ككاشف كروموجيني (12) .
ان التعيين الطيفي للنحاس قد نال اهتماما واسعا من قبل العلماء والباحثين ومنهم ISSA وجماعته (8) اذ استخدموا الكاشف بارا-نايترو (Ia) ، بارا-ميثوكسي (Ib) ، بارا-ايتوكسي (Ic) فينيل الازو للتقدير المايكروبي لايونات النحاس اذ تم استخدام طريقة التسحيح الطيفي لتعيين النحاس مع EDTA باستخدام الكواشف Ia , Ib , Ic .



(I)

X=P - NO₂ (a), P - OCH₃ (b) and P - OC₂H₅ (c)

لقد اشار كلا من Goyal و Tandon (5) في دراسة طيفية لهم على المعقد الكليتي المتكون من صبغة ازو بكرامين مع النحاس (II) امكانية استخدام بكرامين R ككاشف انتقائي بمدى من التراكيز (0.5 – 4) جزء بالمليون من النحاس (II) في (0.1) نورمالي من الهيدروكلوريك متوسط الحامضية.

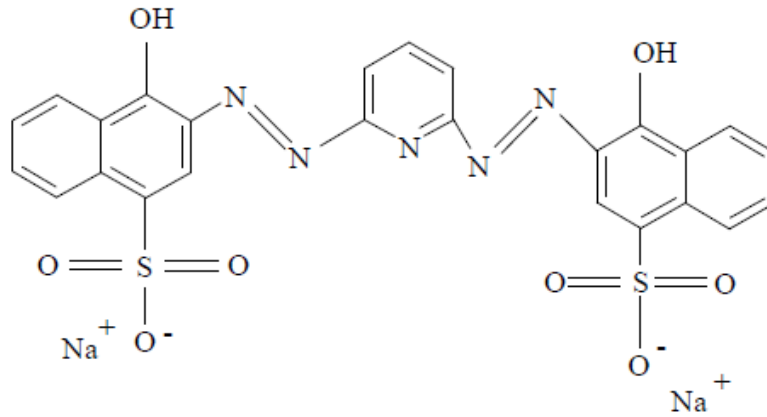


1-(2'-hydroxy-3',5'-dinitro phenyl azo)-2-hydroxynaphthyl-3,6-di sulfonic acid

قام الباحث Gaber وجماعته (6) بدراسة المعقدات الناتجة بين بعض اصباغ ازو هيدروكسيل انتي بايرين والنحاس (II) وتم دراسة نسبة الارتباط وثابت الاستقرار وعين طيفيا باستخدام EDTA .

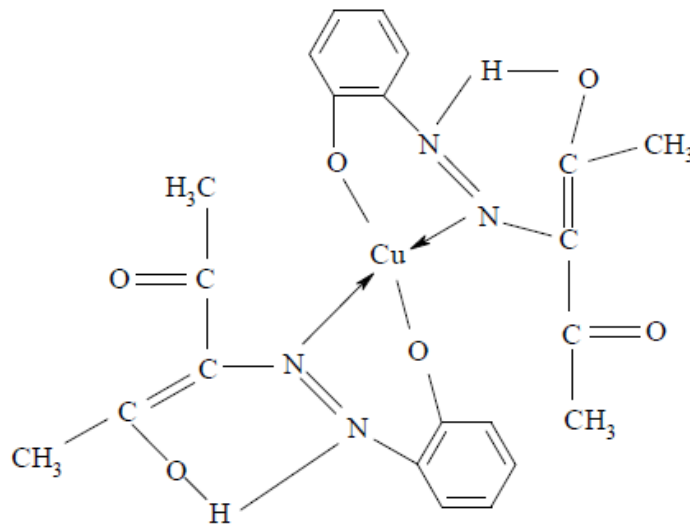
ان طرق تعيين النحاس طيفيا بالاعتماد على كواشف الازو تتميز بالحساسية العالية ومن اشهرها (5-nitro-2-pyridyl azo-1-naphthol) والكاشف 2- (2-thiazolyl azo)-5- (2-pyridyl azo)-1- naphthol اضافة الى dimethyl-aminophenol بمعامل امتصاص مولاري (3.94 x 10⁴) لتر . مول-1 . سم-1) عند الطول الموجي الاعظم (570 نانومتر) (1) .

وتم تقدير النحاس طيفيا باستخدام الكاشف 2- (pyridyl-2-azo)-1- naphthol عند الطول الموجي الاعظم (520 نانومتر) وعند مدى من التراكيز (0.6 – 0.01) جزء بالمليون بمعامل امتصاص مولاري (11.4 x 10⁴) لتر . مول-1 . سم-1) (7) . واكتشفت حديثا طريقة جديدة لتقدير النحاس باستخدام الكاشف ذو التركيب التالي:



2, 6-bis(4-sulfo-1-hydroxy-2-naphthylazo) Pyridine, Sodium salt (PBS)

وطبقت هذه الطريقة لتقدير النحاس (II) في الحليب والشاي والحنطة وتميز هذا الكاشف بحساسية وانتقائية عاليتين لتعيين النحاس طيفيا اذ يتكون المعقد بنسبة (2:1) (فلز : ليكاند) عند دالة حامضية (pH=6.0) بمدى من التراكيز (0.2 - 1.4) جزء بالمليون (8).



المصادر :-

1. Z. Marczenke, " Spectrophotometric determination of elements", 1st ed.
Ellis Horwood Limited chichester, Vol. 29,(1976).
٢. فتحي احمد عبيد ، " طرق التحليل الالي " ، مطبعة جامعة الموصل، 1988.
3. D. D. Perrin,"Organing Complexing Reagent", In fey Science publisher, New York, p. 157,(1964).
4. M. G. Mellon, Anal. chem.,Vol. 24,p. 924,(1952).
٥. عبد الله ، محمد مجدي، " اسس الكيمياء الصناعية" ، مطبعة دار النشر مصر،
جامعة الازهر،(2005).
6. Matheus, Ber., Vol. 21, 1642, (1888).
7. W. J. Blaed and V. W. Meloch, "Elementary Quantitative Analysis Theory and practice", Harpes and Row, publishers, 5, (1973).
8. D. D. Perrin, "Organic complexing Reagent", Inter science publisher, New York,157,(1964).
9. M. A. Hanan,"M. Sc. Thesis", Basrah University, (1998).
١٠. د. رمضان، عمر موسى و اخرون، الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي ، جامعة الموصل ،(1991).
11. 11. N. A. Al- Hameed, "M. Sc. Thesis " Basrah university, Iraq, (1989).
12. Ullmann's, "Encyclopedia of Industrial chemistry", Electrnoic Release, 6thEd., Germany (2002).
13. H. Zollinger, color chemistry, Synthesis, properties and Application of organic Dyes and pigments, VcH,(1991).
14. V. Santos, A. Morao, M. J. Pacheco, L. Ciriaco and A. Lopes, "J. Environ and Manage", Vol. 18, p. 193, (2008).
15. C. M. Carliell, S. J. Barclay, N. Naidoo, C. A. Bucley, D. A. Mulholland and E. Senior, Microbial decolourisation of areactive azo dye under anaerobic conditions water S. A., 21(1), p.61-69,(1995).

