مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 22 (7) 2017
ISSN: 1813 – 1662 (Print)
E-ISSN: 2415 – 1726 (On Line)

تحضير صبغة (Salcylic acid azo 2,2,4,4 tetrahydroxybenzophenon) باستخدام Dowex بالشكل الحامضي بوصفه عاملاً مساعداً

عمار عبدالوهاب داود[1] ، عماد محمد عوسج[2]، علاء أحمد صالح[3]

[1]قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، ديالى ، العراق

[2]قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[3]ثانوية حمرين المختلطة، مديرية تربية ديالى ، ديالى ، العراق

ammar35@yahoo.com , Alawsaj.chemotaxis@gmail.com , Alaa_Ahmed7815@yahoo.com

الملخص

ان تحضير صبغة الازو المشتقه من (بارا امينو حامض السلسليك) من خلال تحضير ملح الديازونيوم للامين الاوروماتي بتفاعل الازدواج مع (4,4,2,2–رباعي هيدروكسي بنزو فينون) ليعطي صبغة (حامض السيلسلك ازو 4,4,2,2– رباعي هيدروكسي بنزو فينون) باستخدام Dowex بالشكل الحامضي كعامل مساعد. ان تركيب صبغة الازو المحضرة في هذا التفاعل تم اثباته من خلال بيانات التحاليل الطيفيه للاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وتحليل العناصر (C.H.N) والنتائج التي تم الحصول عليها اشارة الى حدوث تفاعل الازدواج بواسطة العامل المساعد الحامضي الجديد.

الكلمات المفتاحية: البوليمر الساند الحامضي, ملح الديازونيوم, تفاعل الازدواج، صبغة الآزو.

1. المقدمة

يعتبر البوليمر الساند الحامضي المشابك (Dowex SO_3H.SO3H) صيغة محورة للبوليمر الساند الحامضي المتشابك (Dowex SO_3H) وقد تم تحوير الاخير بدخوله في عمليه سلفنة للحصول على بوليمر متشابك ذو قوة حامضية عالية جداً وقد ثبت ان القوة الحامضية للبوليمر (Dowex SO_3H) اقل حامضية من البوليمر المحور (Dowex.SO_3H.SO_3H)[1].

يعد الـ (Dowex SO_3H) من البوليمرات الساندة الحامضية المتشابكة وهو بولي ستايرين Polystyren تم تحويله من الشكل الخطي الى الشكل المتشابك وذلك بدخول مجموعة ثنائي فينايل بنزين (DVB) (Divinyl Benzene) على البوليمر ليعطي الصيغة المتشابكة وتختلف درجة التشابك للبوليمر حسب وحدات (DVB) التي تدخل التفاعل [2] حيث تعتبر نسبة (DVB) هي قياس لدرجة التشابك للبوليمر اذ وجد انه كلما زادت درجة (DVB) كلما كانت فعالية البوليمر على انجاز التفاعل بنسبة منتوج اعلى نسبيا مما لو كانت درجة (DVB) اقل وهذا يعود الى قدرة البوليمر الذي يمتلك درجة تشابك اعلى بان يكون قادر على الاحاطة والتخلل بالمواد المتفاعلة اكثر وهذا سوف يعطي نسبة انجاز للتفاعل وتقليل طاقة التنشيط وزيادة معدل سرعة التفاعل مما يعطي بالنتيجة نسبة منتوج اعلى للتفاعل [3]

يعتبر الـ (Dowex SO_3H.SO_3H) بوليمر متشابك ساند يمتلك حامضية اعلى من (Dowex SO_3H) وذلك كونه مرتبط بمجموعة السلفونيك (-SO3H) وهي مجموعة ساحبة قوية للالكترونات وهذا سوف يجعل اطلاق البروتون اكثر من مجموعة السلفونيك الموجودة اصلا في الحلقة بسبب ان تاثير السحب سوف يضعف من الارتباط بين البروتون و الاوكسجين في مجموعة السلفونيك مما لو قورن بالـ (Dowex SO_3H) هذا من جانب ومن جانب اخر ان مجموعة السلفونيك الجديدة سوف تزيد من تركيز H^+ كونها تحتوي بروتون اضافي قابل للانحلال وبالتالي كلما كانت نسبة اطلاق البروتون في المحلول اعلى سوف يؤدي الى زيادة انجاز التفاعل بصفته عاملاً مساعداً حامضياً

وهذا سيعطي قوة سحب عالية واطلاق كثيف للبروتون حيث ان تاثير قوة السحب لمجموعة السلفونيك والمرتبطة بالبوليمر سوف تزيد من انحلال البروتون وزيادة حامضية المحلول مقارنة لو كان البوليمر خالي من مجموعة سلفونك اخرى عدا المجموعة الاصلية الموجودة فعلا[4].

2. الجزء العملي

1.2 المواد و الأجهزة

تم الحصول على المواد الأولية التي استخدمت في البحث من مصادر وشركات مختلفة مثل (2,2,4,4-tetrahydroxy benzophenone, Ethanol, H_2SO_4) من شركة (FLUKA) و (Dowex SO_3H) من شركة (BDH) و (*P*-amino Salicylic acid, Sodium nitrite) من شركة (SIGMA).

سجلت قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء (Infrared Spectra) للمركبات المحضرة في قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة ديالى, وباستعمال جهاز من نوع Berkinelmer 8400S-FT-IR Spectrophotometer ضمن المدى من (4000 – 400) cm^{-1} باستعمال اقراص KBr . كما أجري التحليل الدقيق للعناصر (C,H,N) في مختبرات قسم الكيمياء– الجامعة المستنصرية.

2.2 سلفنة راتنج (DowexSO_3H)[5]

اضيف (100مل) من حامض الكبريتيك المركز الى (20غم) من راتنج ($DOWEX\ H^+$) (المجفف في فرن بدرجة حرارة(70°م) لمدة (24) ساعة وسخن مزيج التفاعل لمدة (18 ساعة) مع التحريك المستمر داخل حمام مائي بدرجة حرارة الغليان (100°م)، ثم اضيف المزيج الى بيكر يحتوي على (400 مل) من الماء المقطر تدريجياً مع التحريك المستمر لمدة (15 دقيقة). رشح الناتج وغسل جيداً بالماء المقطر عدة مرات.

3.2قياس حامضية الراتنج[1]

وزن (1 غم) من كل من الراتنج غير المسلفن (SO_3HDowex) والراتنج المسلفن ($SO_3H.SO_3$Dowex) المجفف في فرن بدرجة حرارة (60°م) ولمدة (24 ساعة)، وتمت معاملة كل بوليمر على حدة بـ (20 مل) من الماء المقطر لمدة (24 ساعة) للوصول الى درجة الانتفاخ المطلوبة. ووضع في قمع فصل. فتح صنبور قمع الفصل للتخلص من الحامض، بعد ذلك غسل الراتنج بالماء المقطر اذ فحص محلول الغسل النازل من قمع الفصل بورقة عباد الشمس الزرقاء لحين التأكد من زوال الحامض. بعدها سحح محلول الغسل الحامضي للراتنج غيرالمسلفن مقابل (0.1)عياري من محلول هيدروكسيد الصوديوم وباستعمال دليل (methyl orange). حيث استهلك (6 مل) من محلول هيدروكسيد الصوديوم في حين استهلك الراتنج المسلفن (11مل) من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

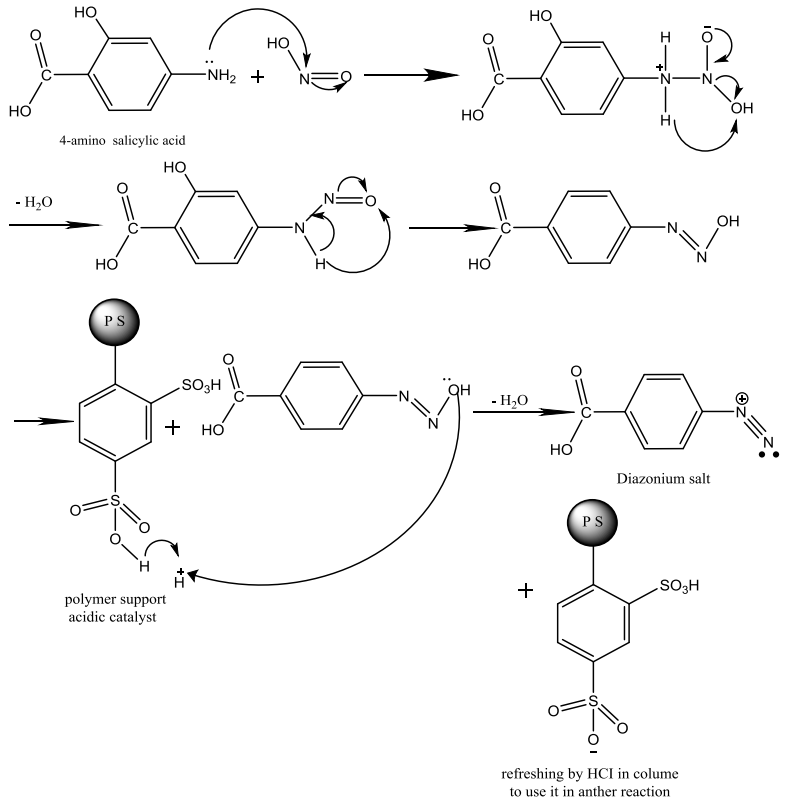
3.2 تحضير صبغة (Salicylic acid azo-2,2,4,4-tetrahybenzophenon باستعمال $SO_3H.SO_3H$ Dowex) كعامل مساعد جديد[7]

أذيب (5 غرام، 0.03 مول) من(بارا- امينو سالسليك) في (12 مل) من الماء المقطر في وعاء وأضيف اليه(4 غرام) من الراتنج ($SO_3H.\ SO_3H$ Dowex) المحضر مسبقاً. نقل الوعاء الى حمام ثلجي, ثم أذيبت في وعاء آخر كمية محسوبة (3 غرام ، 0.04 مول) من نتريت الصوديوم ($NaNO_2$) في (6 مل) من الماء المقطر , وبعد التأكد من أن درجة حرارة الوعاء الاول أصبحت (0 – 5 ^OC) أضيفت محتويات الوعاء الثاني اليه مع التحريك ثم رشح المحلول اعلاه في دورق مخروطي بداخل حمام ثلجي (يعد الراشح في الدورق المخروطي ملح الديازونيوم المتكون أما الراتنج فيبقى على ورقة الترشيح) بعدها أضيف الى محتويات الدورق المخروطي وهو في الحمام الثلجي (10مل) من مزيج (5 غرام) ،(0.02) مول من (2,2,4,4 tetrahydroxybenzophenon) + (10 مل) محلول (10% هيدروكسيد الصوديوم) بشكل تدريجي .مع التحريك ثم ترك في الحمام الثلجي مدة من (15–20 دقيقة) مع الحفاظ على درجة الحرارة (0 –5 ^OC), بعدها أذيبت في بيكر كمية محسوبة (5 غرام، 0.06 مول) من (خلات الصوديوم) في (8 مل) من الماء المقطر و أضيفت الى محتويات الدورق الحاوي على المحلول البارد من (أمين – ملح الديازونيوم) مع التحريك ثم ترك المزيج في الحمام الثلجي مدة (75 دقيقة) لحين ظهور راسب برتقالي بعدها رشح باستعمال قمع بخنر ثم غسل الراسب بكمية قليلة من حامض الخليك المخفف ثم غسل بالماء المقطر للتخلص من آثار الحامض ثم جفف المنتوج للحصول على الصبغة بشكل جاف ثم وزن فكان(6.75 غرام) وبدرجة انصهار (236^oC) بعدها أعيدت بلورة الناتج بالإيثانول المطلق ثم رشح للحصول على بلورات برتقالية نقية براقة بعدها جفف و وزن فكان (6.1غرام) و بدرجة انصهار (^oC 231 – 234).

3. النتائج والمناقشة

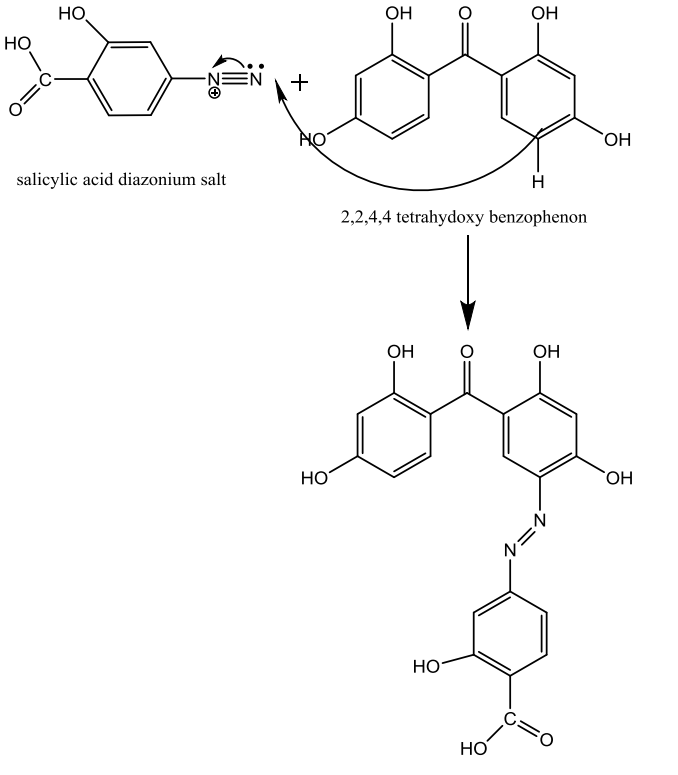
حضر المركب (Salicylic acid AZO-2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenon). وتم التأكد من نقاوة المركب باستخدام كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC, باستخدام الايثانول كمذيب. والمخطط (1) يبين الميكانيكية المقترحة لتحضير الصبغة بوجود البوليمر ($SO_3H.SO_3H$ Dowex).

- **خطوة تكوين ملح الديازونيوم**



PS بولي ستايرين (PS) polystyrene من النوع المتشابك

- **معادلة الازدواج**



مخطط (1) الميكانيكية المقترحة لتحضير الصبغة بوجود البوليمر (Dowex $SO_3H.SO_3H$)

ISSN: 1813 – 1662 (Print)
E-ISSN: 2415 – 1726 (On Line)

يبين الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر الساند المتشابك الحامضي (Dowex $SO_3H.SO_3H$) إذ أجريت عملية السلفنة باستعمال حامض الكبريتيك المركز, مع التسخين الى درجة حرارة (100^oC). وبذلك تم الحصول على الـ Dowex الحاوي على مجموعة السلفونك (SO_3H) الإضافية. وأثبت التركيب الكيميائي للبوليمر الساند المحور باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء أذ أعطى حزم الامتصاص الدالة على وجود مجموعة حامض السلفونيك (SO_3H) فقد أظهرت حزمة أمتصاص عند($1163\ cm^{-1}$) تعود الى مط (S=O) المتناظر وحزمة أمتصاص عند ($1212cm^{-1}$) تعود الى مط (S=O) غير المتناظر, وعند ($676\ cm^{-1}$) حزمة أمتصاص تعود الى تذبذب مط (C-S)، وكما موضح بالشكل (1). كذلك يبين الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (Salicylic acid azo 2,2,4,4 tetrahydroxybenzophenon) أذ حُضر المركب من تفاعل الازدواج لملح الديازونيوم (من بارا أمينو حامض السلسليك والمحضر بفعل الراتنج(SO_3HDowex SO_3H) بوجود نتريت الصوديوم مع بارا امينو حامض السلسيلك, والمركب الناتج هو أحد مركبات الازو فقد أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء له حسب الشكل (2) حزمة عريضة من ($3500 - 2582\ cm^{-1}$) تعود الى مط مجموعة (O-H) للحامض الكاربوكسيلي ويتضمن ذلك المدى حزمة عند ($3251\ cm^{-1}$) تعود الى مجموعة (O-H) الفينولية, واظهر الطيف حزمة عند (1512) يعود الى تذبذب المط للحلقة. وأظهر الطيف حزمة حادة عند ($1681\ cm^{-1}$) تعود الى مط مجموعة الكاربونيل (C=O) الكيتونية, كذلك أظهر الطيف حزمة عند ($1512\ cm^{-1}$) تعودان الى تذبذب مط مجموعة (C=C) للحلقة, كذلك أظهر الطيف حزمة عند ($1370\ cm^{-1}$) تعود الى مط مجموعة (C-N) لكاربون الحلقة, كذلك أظهر الطيف حزمة عند ($1434\ cm^{-1}$) تعود الى مط مجموعة الازو (N=N). وكما مثبت في الجدول رقم (1). كما أثبت تحليل العناصر (C.H.N) تقارب القيم المقاسة مع القيم المحسوبة نظريا للمركب salicylic acid azo-2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenon وكما في الجدول رقم (3).

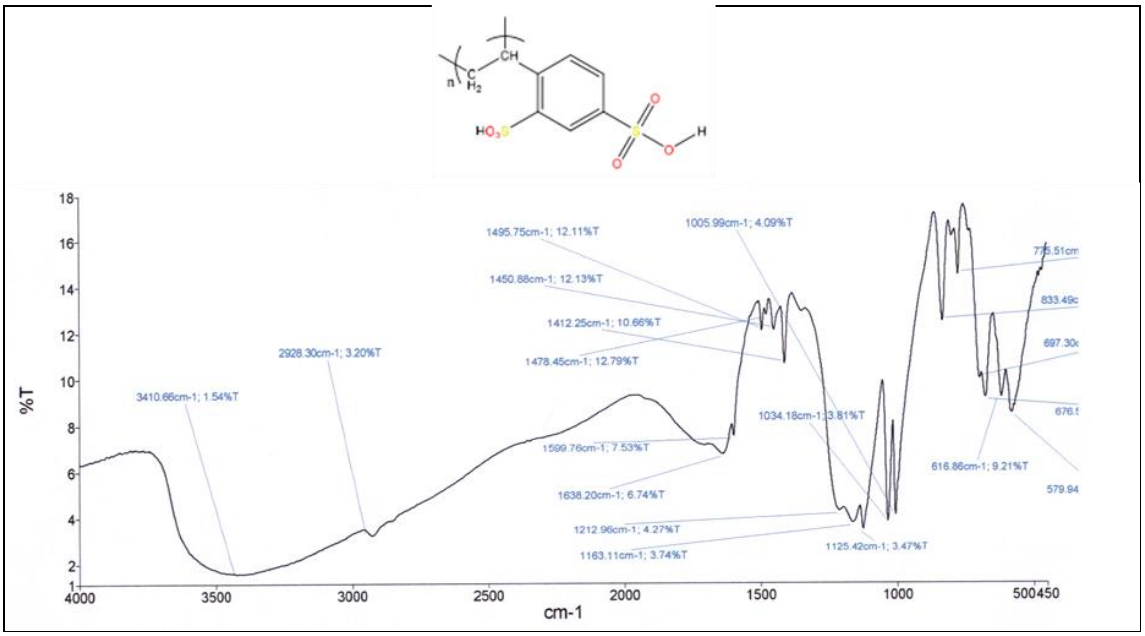
من خلال الحسابات الكيميائية تبين ان حجم محلول الغسل الحامضي للراتنج غير المسلفن يكافئ حجم (6 ml) من حجم محلول هيدروكسد الصوديوم بينما حجم محلول الغسل الحامضي للراتنج المسلفن يكافئ حجم (11ml) من حجم محلول هيدروكسد الصوديوم وبذلك يتبين ان الراتنج المسلفن اكثر حامضيه من الراتنج غير المسلفن.

قاعده حامض

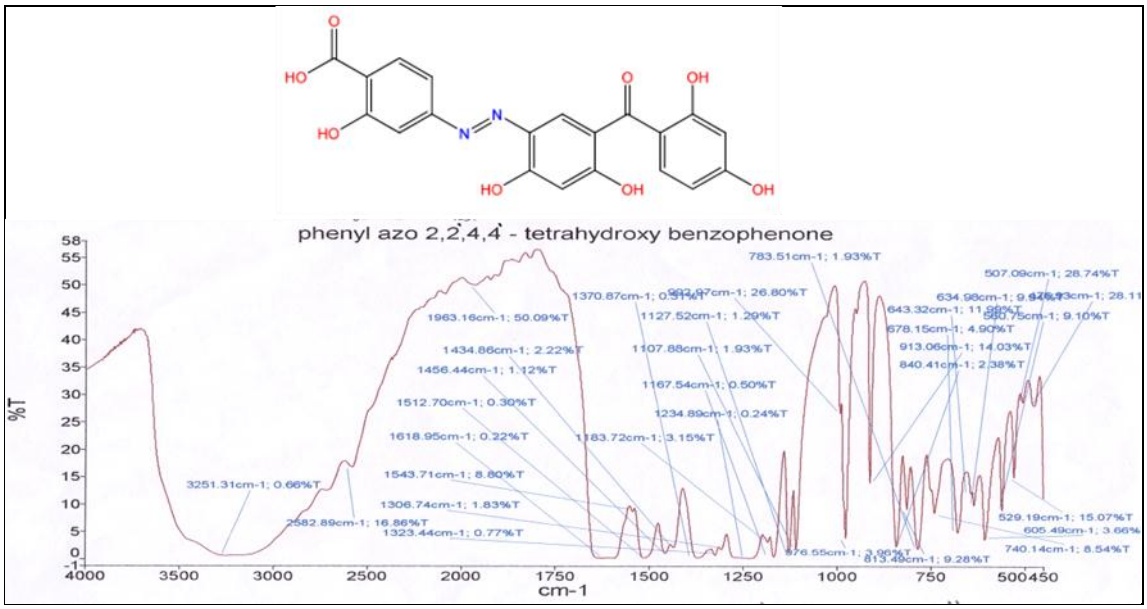
$$N_1 . V_1 = N_2 . V_2$$
$$0.1 . 6 = 0.1 . V2$$
$$V_2 = 6\ ml$$

قاعده حامض

$$N_1 . V_1 = N_2 . V_2$$
$$0.1 . 11 = 0.1 . V2$$
$$V_2 = 11\ ml$$



الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر الساند المحور A_1



الشكل (2) يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب الناتج A_2

جدول (1) يوضح مواقع أهم حزم الامتصاص في أطياف الاشعة تحت الحمراء للمركب الناتج (cm^{-1})

No.	نوع التذبذب	المجموعة الفعالة	Salicylic acid azo-2,2,4,4-tetrahybenzophenon
.1	تذبذب مط(O–H) الكاربوكسيلية	OH	3500 –2582
.2	تذبذب مط(O–H) الفينوليه	OH	3251
.3	تذبذب مط الحلقة	C=C	1512
.4	تذبذب مط(C=O)	C=O	1681
.5	تذبذب مط (C–N) للحلقة	C–N	1370
.6	تذبذب مط (N=N) الازو	-N=N-	1434
.7	تذبذبمط (C-O-H)الحلقة	PH–OH	1456
.8	تذبذبمط (C– O) الفينولية	Ph-C–O	1234
.9	تذبذب انحناء (= C–H) للحلقة	Ph–H	840

جدول (2) يوضح مواقع أهم حزم الامتصاص في أطياف الاشعة تحت الحمراء للراتنج المحور A_1

1	تذبذب مط (S=O) المتناظر	S=O	1163
2	تذبذب مط (S=O) الغير المتناظر	S=O	1212
3	تذبذب مط (C-S)	C-S	676

جدول (3) يوضح التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)للمركب المحضر A_2

Comp.	Chemical properties		C%		H%		N%	
	Mole. F	M.Wt.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.
	$C_2H_{14}N_2O_8$	410.33	58.43	58.54	3.39	3.44	6.90	6.83

الاستنتاجات

إن الـ (Dowex SO_3H) من البوليمرات الساندة الحامضية المتشابكة وهو نوع من أنواع بولي ستايرين (Polystyren) المتشابك الذي يتم تحضيره من عملية سلفنة بواسطة حامض الكبريتيك المركز للبولي ستايرين المتشابك الذي بدوره يحضر بعملية بلمرة مونمرات الستايرين بوجود مونمر ثنائي فينايل بنزين (divinyl benzene DVB). والبوليمر الساند الحامضي المشابك (Dowex $SO_3H.SO3H$) صيغة محورة للبوليمر الساند الحامضي المتشابك (Dowex SO_3H) تم تحويره من خلال عمليه سلفنة اضافية للحصول على بوليمر متشابك ذو قوة حامضية عاليه جداً وقد ثبت ان القوة الحامضية للبوليمر (Dowex SO_3H) أقل من القوة الحامضية للبوليمر المحور ($SO_3H.Dowex.SO_3H.SO_3H$) وهي مجموعة ساحبة قويه للالكترونات وهذا سوف يجعل اطلاق البروتون اكثر من مجموعة السلفونيك الموجودة اصلا في الحلقة بسبب ان تاثير السحب سوف يضعف من الارتباط بين البروتون و الاوكسجين في مجموعة السلفونيك مما لو قورن بـ (Dowex SO_3H) هذا من جانب ومن جانب اخر إن مجموعة السلفونيك الجديدة سوف تزيد من تركيز H^+ كونها تحتوي بروتون اضافي قابل للانحلال و بالتالي كلما كانت نسبة اطلاق البروتون في المحلول اعلى سوف يؤدي الى زيادة انجاز التفاعل بصفته عاملاً مساعداً حامضياً. ومن المزايا التي تتمتع بها البوليمرات الساندة الحامضية يمكن استعمالها كعوامل مساعده جيده كما انها بوصفها بوليمرات متشابكه فهي لاتذوب في المذيبات الشائعة الاستخدام وانما يحصل لها عملية انتفاخ (Swelling) ونظرا لهذه الصفة فان التحوير الكيميائي الذي يمثل هذه البوليمرات يعد ذا اهميه كبيره لكون البوليمرات المحورة (لاسيما المتشابكة) منها يمكن فصلها بسهوله من وسط التفاعل واعادة استعمالها في تفاعلات اخرى وهذا له مردود اقتصادي مهم, كذلك يمكن اعادة استعمال البوليمرات الساندة بسهوله بعد اعادة تنشيطها وهذا من الناحية الاقتصادية مؤشر مهم جدا يعطي صفه وميزه جيده للبوليمرات الساندة اقتصاديا.[8]

المصادر

[1] سعود ازهر جميل "تشييد بعض الجالكونات ومركبات النايترو الاروماتيه في الوسط الحامضي باستخدام راتنج ال Dowex المحور كعامل مساعد" رسالة ماجستير جامعة تكريت كلية العلوم (2011)

[2] F. Helfferich, "***Ion Exchange***," McGraw-Hill Book Company, New York, NY, 1962.

[3] F.J. Dechow, "*Separation and Purification Techniques in Biotechnology*," Noyes Publications, Park Ridge, NJ,(1989).

[4] A. Bazgir,; Mostafa M. and Yousef "***Dowex-50W- promoted Synthesis of Oxazoline, Imidazoline and Thioazoline Derivatives***". The Open Catalysis Journal, 2, 163-165. (2009).

[5] Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauducq "***Hydrazine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry***, Wiley-VCH, Weinheim, doi:10.1002/14356007.a13_177(2002)

[6] March, J. "***Advanced Organic Chemistry***" 5th Ed. J. Wiley and Sons,: New York. ISBN 0-471-60180-2. (1992).

[7] Arune Sethi . "***systematic lab experiments in org. chemistry***" ISBN:81-224-1491-5 , Rs.250.00 , C-05-12-544 pag (716) – (2006) .

(8) عمار عبد الوهاب داود "تحضير بعض المركبات العضوية بتفاعلات اعادة الترتيب على سطوح راتنجات التبادل الأيونية الموجبة" رسالة ماجستير جامعة تكريت كلية العلوم (2014)

The preparation of " salicylic acid azo 2,2,4,4 tetrahydroxybenzophenon" dye using Dowex in the acidic form as a catalyst

Ammar A. Dawood[1] , Emaad M. Awsaj[2], Alaa S. Ateaa[3]

[1]*Department of chemistry, College of Science, Diayala University, Diayala , Iraq*
[2] *Department of chemistry, College of Science, Tikrit University, Tikrit , Iraq*
[3] *School of Hemreen, Diayala , Diayala , Iraq*

ammar35@yahoo.com ,Alawsaj.chemotaxis@gmail.com, Alaa_Ahmed7815@yahoo.com

Abstract

The preparation of azo dye derivative from " *p*- amino Salicylic acid " through preparation diazonium salt from aromatic amine followed by coupling reaction with (2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenonto) was carried out to give (salicylic acid azo 2,2,4,4 tetrahydroxybenzophenon) using Dowex in the acidic form as a catalyst. The structure of azo dye produced by this reaction was assigned on the bases of spectral data (FT-IR) and (C.H.N.) analysis and the results obtained indicated the occurrence of the coupling reaction by the novel acidic catalyst.

Key words: acidic polymer support, Diazonium salt, coupling reaction, Azo Dyes.