جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان /كلية العلوم
قسم الكيمياء

صبغـــة الآزو

بحث مقدم إلى مجلس قسم الكيمياء/كلية العلوم/جامعة ميسان.
كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء.

اعداد الطالب :

محمد باسم محمد جواد

محمد مرداس حسن

بأشرف :

م.م. رشا شاكر

1445هـ **2024م**

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة هود اية ٨٨

الاهداء

أهدي هذا الجهد المتواضع الى من أغمرني بألطافه ورعاني بنظرة منةُ كي أكون في هذا المكان والى من ننتظر طلتة الشريفه صاحب العصر والزمان (عج).

الى من غرس في نفسي الطموح وساندني في مسيرتي العلمية ولازمني خطوة بخطوة ملاذ روحي وسندي في الحياة..... (ابي).

الى من سهرت وكابدت الحياة من أجلي ومن كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي من ساندتني وخطت معي خطواتي..... (أمي).

(اليكم أهدي ثمرة جهدي المتواضع).

الشكر والتقدير

الشكر والثناء لله عز وجل اولا على نعمة الصبر والقدرة على إنجاز العمل، فالله الحمد على هذه النعم.

واتقدم بالشكر والتقدير إلى والدي ، لما قدماه لي من دعم وتوجيه وإرشاد طول مسيرتي الدراسية.

واتقدم بالشكر والتقدير الى الأستاذ الفاضل (م.م. رشا شاكر) على متابعته وارشاداته لإتمام هذا العمل.

المحتويات

الخلاصة 1

الاصباغ :.....1

تصنيف اصباغ الازو 3

اولآ : اعتماداً على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه 4

ثانياً : اعتمادا على موقع التناسق.....8

ثالثآ : اعتماداً على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الازو الجسرية ..11

تأثير المجاميع المعوضة في اصباغ الازو : 14

التناسق في اصباغ الازو :.....14

تحضر اصباغ الازو بطريقة غير مباشره 16

اهميه أصباغ الازو 17

خطورة مركبات الازو 20

آزو أصباغ مسرطنة ومسببة للحساسية. 20

المصادر.....21

الخلاصة

وهي مركبات عضوية متكونة من مجموعتين عضويتين متجانستين أو غير متجانستين ترتبطان بمجموعة الازو Azo group وقد أكتسبت هذه المركبات أستقرارية عالية بسبب وجود الآصرة المزدوجة وقد ترتبط هذه المجموعة بمجاميع عديدة ومختلفة أليفاتية مثل (RN=NR) أو أروماتية.

لهذه الاصباغ استخدامات كثيره منها

1- صناعيه كأصباغ الأنسجة
2- ملونات للمواد الغذائية
3- كواشف في الكيمياء التحليلية وغيرها

اصباغ الازو : هي CN=NC المركبات تحتوي على رابط اصباغ صناعيه ولا توجد بشكل طبيعي تحتوي معظم أصباغ الازو على مجموعة آزو واحدة فقط ولكن هناك بعضها يحتوي على مجموعتين أو ثلاث مجموعات آزو، تسمى "أصباغ ديازو" و"أصباغ تريازو" على التوالي. تشكل أصباغ الازو 60-70 % من جميع الأصباغ المستخدمة في الصناعات الغذائية والنسيجية

الاصباغ :

هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالخامة المراد طلاؤها وتكسبها الوانا زاهية بحيث التأثر بالغسل والضوء والحوامض والقواعد وهذا يعتمد على نوع النسيج المصبوغ ومصدره ونوع المذيب المستخدم والوسط الذي تتم فيه عملية الصبغ إن كان حامضيا أو قاعديا(1). ويطلق على الاصباغ الحاوية على المجموعة الكروموفورية(-N=N –)بأصباغ الازو وهي تشكل اكثر من نصف الاصباغ المستعملة في الوقت الحاضر وتختلف هذه الاصباغ في درجة تعقيدها بحسب عدد مجاميع الازو وطبيعة المجاميع الاوكسوكرومية الموجودة فيها ونضرا مكانية تحضير أنواع مختلة من أصباغ الازو وامتلاكها لخواص المتنوعة وبساطة الأجهزة الخاصة بتصنيعها لذلك فهي تعد من اهم أصناف الاصباغ على الاطلاق(2) تختلف

ألوان أصباغ الازو باختلاف تركيبها وطبيعة المجاميع المعوضة عليها إذ ان زيادة المجاميع الكروموفورية (الحاملة للون) أو زيادة الوزن الجزئي يعمل على زيادة شدة اللون وتؤثر المجاميع المعرضة على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وتسمى هذه المحاليل بالمجاميع الاكسوكرومية وتعني مقويات اللون وهي مجاميع دافعة لاللكترونات وترتب حسب قوة تأثيرها كما يلي

$$OR < -OH < -NH2 < -NHR < -NR2-$$

وهذه المجاميع فضل عن انها تزيد من شدة اللون فهي تمنح جزيئة الصبغة صفات حامضية أو قاعدية وبالتالي تزيد من قدرتها على الارتباط بالخامه المراد صباغتها وترتبط الصبغة بالمواد المراد صباغتها اما مباشرة او بمساعدة مواد تسمى المثبتات ويحدث الارتباط من جسور كيمياوية بين الصبغة والنسيج فالمجموعة الموجودة في الصبغة يجب أن تتفاعل مع المجموعة

الموجودة في النسيج من خلال اواصر تساهمية أو هيدروجينية أو قوى فاندرفالز وترتبط الصباغ مع السنجة في الغالب عن طريق المجاميع المانحة للون الكرزمو فورات والمثبتة له الاكسوكرومات وتطلق كلمة صبغة على مسطلحين هما (Dyes,Pigments)(3)

الملونة(pigments) بانها مواد ذات شكل بلوري خاص وتركيب كيميائي معروف وهي تحتفظ بتركيبها البلوي أو الجزئي خلال عملية استخدامها في حين تطلق كلمة (Dyes)على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال عملية استخدامها بسبب التحلل أو التبخر .

ان مصطلح الاصباغ (Dyes)والمواد الملونة يستخدمان صفاً الى صف في الأدبيات وتستخدم الصباغ في تلوين المواد الغذائية والصناعات النسيجية بينما تستخدم المواد الملونة في الأحبار ومواد الطلاء ومستحضرات التجميل(4).

هناك نوعان من الأصباغ

١-الاصباغ الطبيعية : تعرف الأولى انها مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من أصل نباتي او حيواني وبصورة مباشرة دون اي عملية صناعية وتمتاز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها الطبيعية(5).

٢-الاصباغ صناعية : فيحضر باستخدام مصدرين أساسيين هما الفحم والبترول وتمتاز هذه الصبغات بثباتها وسهولة استعمالها ولها قابلية اكثر على التلوين كما انها ارخص ثمناً واكثرها تنوعاً(6).

تصنيف اصباغ الازو

هناك عدة طرق لتصنيف أصباغ الازو بسبب التوسع الكبير في تحضير تلك الاصباغ التي تنتمي الى فئات مختلفة من المركبات فقد تم تصنيفها وتسميتها العلمية بصعوبات كبيرة نتيجة تنوع تركيبها الكيميائي وطرق تحضيرها ومجالات استخدامها مما جعل ضرورة وجود نظام عالمي لتصنيفها ،وقد تم ذلك من خلال تصنيفها من خلال طريقين رئيسين الاول منهما يعتمد على التركيب الكيميائي والثاني يعتمد على طبيعة استخدام الصبغة، وبذلك اصبح لكل صبغة نظام تصنيف رقمي يمثل الصيغة الكيميائية للصبغة ونظام اسمي يمثل استخدامات الصبغة، ويمكن تصنيف اصباغ الازو حسب عدد مجاميع الازو الى اصباغ أحادية الازو (Mono-Azo) واصباغ ثنائية الازو (Di-Azo) واصباغ ثلاثية الازو (Tri-Azo) واصباغ متعددة الازو (Poly-Azo)، او قد تصنف اصباغ الازو بالاعتماد على عدد مجاميع اكسوكرومية ذات طبيعة حامضية مثل(- OH, SO3H, - COOH) تسمى بأصباغ حامضية او اصباغ قاعدية اذا احتوت على مجاميع مثل (NR2, - NRH, - NH2) واذا احتوت الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها في هذه الحالة على عدد وقوة هذه المجاميع، وايضا تصنف حسب تركيبها الكيميائي الىً وايضا تصنف الاصباغ (اصباغ الازو، اصباغ المعقدات الفلزية) او اصباغ ذائبة في الماء عند احتوائها على مجموعه واحدة من حامض السلفونيك (SO3H) او اكثر .

كما يمكن أيضاً ان تصنف هذا الاصباغ حسب طريقة الاستعمال الى اصباغ مباشره واصباغ مثبتة واصباغ مظهرة(7).

وفي مجال الكيمياء اللاعضوية يوجد عدة أساليب لتصنيف مركبات الازو ذات الأهمية البالغة سنتناولها بالتفصيل :-

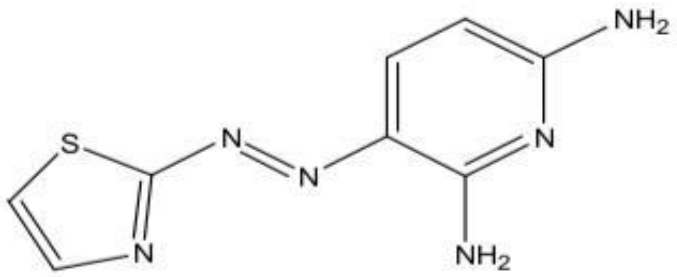
اولآ : اعتماداً على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه

1- مركبات احادية الآزو

هي مركبات تحتوي على مجموعة آزو واحدة ضمن تركيبها يمكن من خلالها التناسق مع بعض الأيونات الفلزية عن طريق إحدى ذرتي النتروجين للمجموعة وبذلك تسلك هذه المركبات كليكاندات أحادية السن كما في مركب الازو بنزين، أما إذا أحتوى المركب على مجاميع معوضة واهبة للإلكترونات أو على حلقات غير متجانسة تحتوي على ذرات هجينة يمكنها التناسق عن طريق أزواجها الإلكترونية غير المشاركة عندها يمكن إن تصنف إلى ليكاندات ثنائية السن اوالى ثلاثية السن كما في مركب

3-[(2-ثيازوليل ازو)]-٦,٢-ثنائي امينوبيردين (٨)

الموضح صيغته التركيبية ادناه



(TADAP)

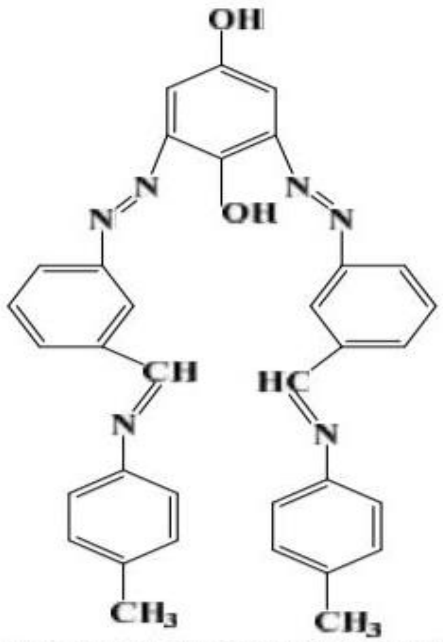
3-(2 -thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine

2- مركبات ثنائية الآزو

يضم هذا النوع مركبات تحتوي على مجموعتي الازو تربطان على اطرافها حلقات متجانسة او غير متجانسة إذ يختلف الليكاند في طبيعته اعتماداً على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة او المجاميع المعوضة على جوانب مجاميع الازو الجسرية كما في المركب

6,2- [٢(٤-مثيل فينيل إيمين) بنزين آزو]-4-هايدروكسي فينول(9)

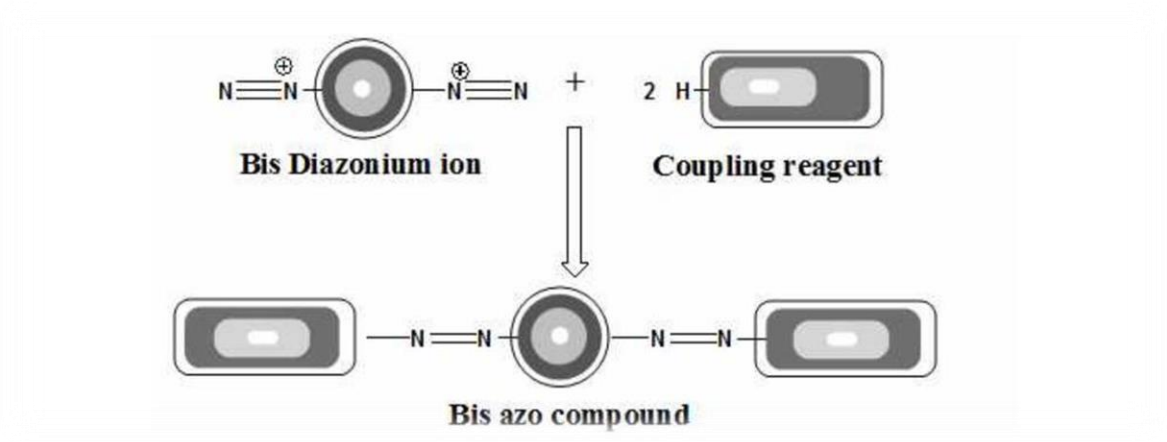
والموضحة صيغته التركيبية في ادناه :-



2,6 -Bis [2-(4-methyl phenyl imine) benzene azo] -4-hydroxyl phenol

أن الطريقة المعتمدة لتحضير هذا النوع من المركبات هو تفاعل مول واحد من ملح الدايازونيوم (salt Diazonium)لمركب ثنائي الأمين الأروماتي مع مولين من مركب حلقي آخر يدعى بكاشف الازدواج(reagent Coupling) في تفاعل الأزوته(Diazotization) وعن طريق السيطرة على الدالة الحامضية حضر العديد من هذه المركبات حيث يتم حدوث الازدواج عند النهاية الأمينية في pH حامضي وحدوث الازدواج من جهة الكاشف العضوي في pH قاعدي

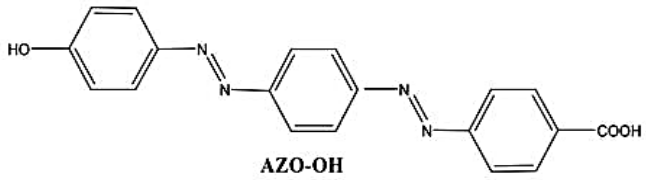
وكما في المعادلة الموضحة ادناه:-



معادله تحضير مركبات الآزو الثنائية

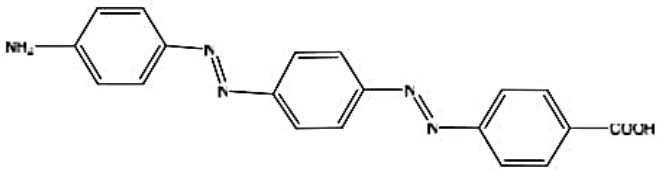
من الأمثلة لها

4-[(E)-{4-[(E)-(4-hydroxyphenyl)diazenyl] phenyl}diazenyl]benzoic acid



AZO-OH

4-[(E)-{4-[(E)-(4-aminophenyl)diazenyl]phenyl}diazenyl]benzoic acid

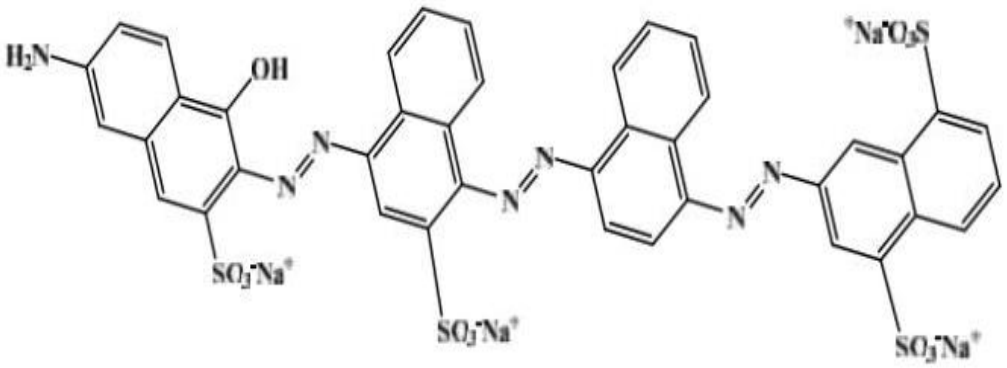


AZO-NH_2

3-مركبات ثلاثية الآزو Tris Azo Compounds

تشمل مركبات الازو التي تحتوي في تركيبها على ثلاثة مجاميع آزو جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات أورماتية مختلفة وهي تحتوي على معوضات حامضية او قاعدية كما تتباين مواقع تعويض في هذه المعوضات على الحلقات الأروماتية والمركب الآتي يحتوي على ثلاثة مجاميع آزو(١٠)

ذو الصيغة الاتية :-

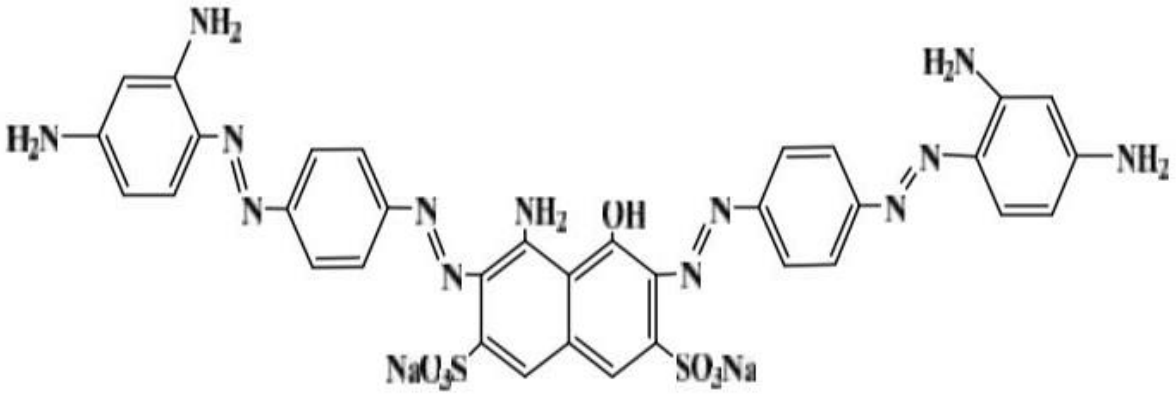


Direct Blue

4-مركبات متعددة الازو Poly Azo Compounds

إن هذا النوع من المركبات يحتوي على ثلاثة أو أربعة أو أكثر من مجاميع الازو جسرية تربط فيما بينها حلقات أورماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضة متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية الحامضية آو القاعدية كما قد تختلف هذه المجاميع في مواقع تعويضها على الحلقات ولهذا السبب يصعب تسمية هكذا مركبات والمركب الآتي يحتوي على أربعة مجاميع آزو(١١)

كما مبين في الشكل لاتي :-



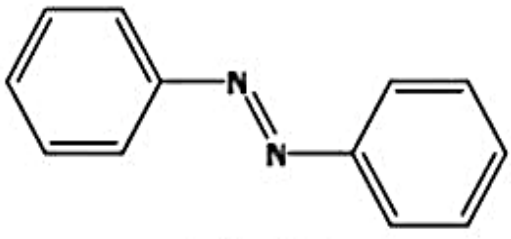
Tetra azo

ثانياً : اعتمادا على موقع التناسق

ان كيفية ارتباط مركبات الازو مع الأيونات الفلزية يمكن ان تحتوي على أكثر من موقع للتأصر لذلك يمكن ان تصنف الليكاندات اعتماداً على عدد مواقع التناسق في المركب.

1-ليكاندات الازو أحادية السن Monodentate Azo Ligands

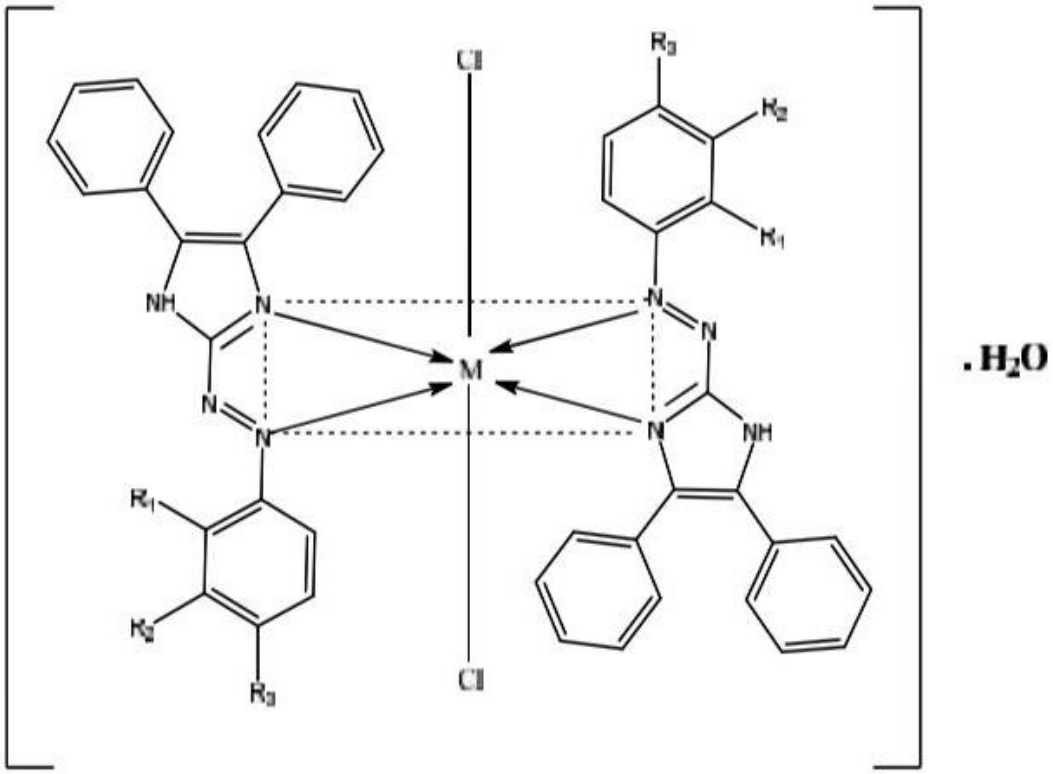
يحتوي هذا الصنف من مركبات الازو والتي تسلك كليكاندات أحادية السن إذ يرتبط الليكاند مع بعض الأيونات الفلزية بواسطة ذرة نتروجين مجموعة الازو فقط كما في المركب الازو بنزين(١٢) والموضحة صيغته التركيبية في ادناه :-



Azo benzene

2-ليكاندات الازو ثنائية السن Bidentate Azo Ligand

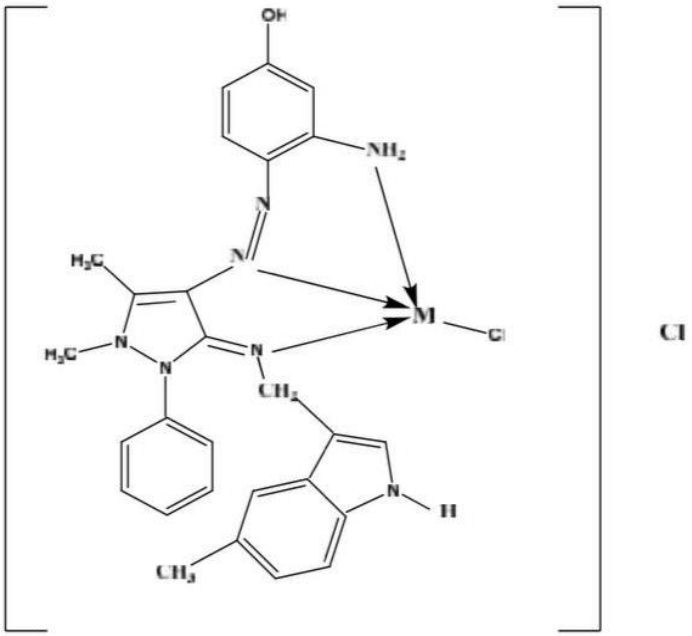
يكون ارتباط الايون الفلزي مع الليكاند عن طريق التناسق من موقعين وذلك عن طريق احدى ذرتي نيتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة، أما الموقع الاخر فهو عن طريق المجاميع المعوضة على جانبي مجموعة الازو الجسرية لتكوين المعقد الكيليتي إذ يعد هذا النوع من المعقدات اكثر استقرارا من معقدات ليكاندات أحادية السن، وتسلك ليكاندات الثيازوليل آزو والبريديل آزو السلوك نفسه عند تناسقها مع الأيونات الفلزية في حالة عدم وجود معوضات واهبة الالكترونات في الموقع أورثوا على الحلقة المتجانسة أو وجود هذه المعوضات مع احتفاظها ببروتونها ولاسيما مجموعة الهيدروكسيل كما في المركب ٢-[(٢-سيانوفنيل)ازو]-٤,٥-ثنائي فنيل اميدازول (١٣)



(2-CyBAI)
2-[(2`-cyano phenyl] azo]-4,5-diphenyl imidazole

3- ليكاندات الازو ثلاثية السن Terdentata Azo Ligands

في هذا النوع من الليكاندات يكون التناسق عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين تلك الحلقة، أما الموقع الثالث فيكون على الطرف الاخر لمجموعة الازو إذا احتوى على مجموعة معوضة في الموقع اورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع (-OH, COOH , -SO3H) كمجاميع حامضية أما إذا كانت المجاميع المعوضة قاعدية ايضا مثل ا لآمينات وغيرها من المجاميع ويؤدي الارتباط الى تكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين إذ تعد ليكاندات اورثو امينو او اورثو هيدروكسي الازو غير متجانسة الحلقة من اهم أنواع الليكاندات وأكثرها شيوعا واستعمالا وكذلك يتضح ان عملية التناسق الحاصل بين ليكاندات الازو المعوضة في الموقع اورثو في مجاميع قابلة لفقدان البروتون تؤدي الى نقصان في شحنة المعقد الايون وتكوين معقد مخلبي اكثر ًاستقرارا كما في المركب



M=Zn^{+2},Cd^{+2},Pd^{+2}

3-Amino-4-{1,5-dimethyl-3-[2-(5-methyl-1Hindol-3-yl)-ethylimino]-2phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo}-phenol

ثالثآ : اعتماداً على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الازو الجسرية

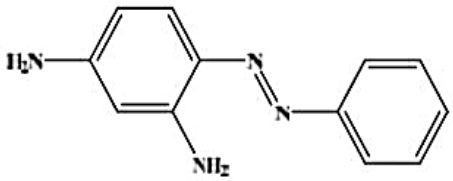
1-مركبات الازو متجانسة الحلقة Homocyclic Azo Compounds

يرجع تسمية هذا النوع بالمركبات الازو متجانسة الحلقة لعدم احتوائها على ذرات هجينة مثل(N,S,O) في الحلقات الواقعة على طرفي مجموعة آزو الجسرية، إذ

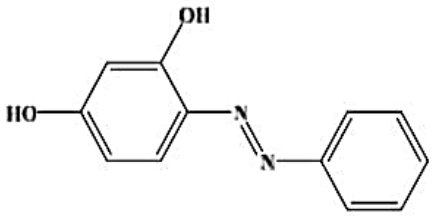
تربط في هذا النوع من المركبات مجموعة الازو الجسرية بين حلقتين متجانستين ، وهي تمثل مركبات آزو الاروماتية وابسط مثال هو الازو بنزين كما ذكر سالفاً، اما إذا كانت الحلقات المتجانسة حاوية على معوضات حامضية او قاعدية او متعادلة مثل مجاميع (COOH,OH,NH2) وغيرها بحيث تكون الحلقة

حاوية على مجموعة بالموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو الجسرية فان مواقع اخرى للتناسق سوف تضاف مما يضفي قابلية اعلى لتناسق الليكاند مع الأيونات الفلزية (١٥)

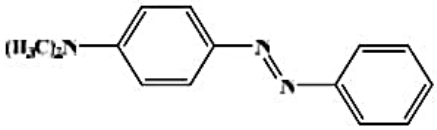
وقد تحتوي كلا الحلقتين المتجانستين على معوضات متشابهة او مختلفة الحامضية والقاعدية والمتعادلة تستعمل هذه المعوضات سواء كانت حامضية او قاعدية او متعادلة لزيادة انتقائية الليكاند، كما بينت دراسة حديثة أهمية الموقع اورثو في الحلقات الأروماتية ولاسيما عند وجود مجموعات واهبة للإلكترونات في هذا الموقع إذ توفر مواقع ارتباط أخرى مع الأيونات الفلزية المختلفة، وكذلك تتميز المعقدات الكيليتية الحاوية على حلقة خماسية وحلقة سداسية اكثر استقرارا من المعقدات الحاوية على حلقتين خماسيتين إذ يعتبر هذا الصنف اقل أهمية وانتشارا من أصباغ الازو غير متجانسة الحلقة وهذه بعض الأمثلة عن مركبات الازو متجانسة الحلقة و المعوضة كما في الأمثلة الموضحة ادناه(16)



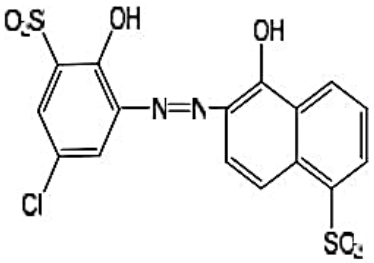
1-[1-(2,4-diamino phenylazo)]- benzene



4-[(2-benzeneazo)]- resorcinol

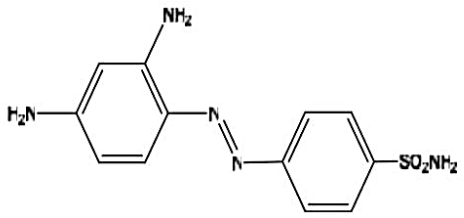


1-[1-(4-dimethyl aminophenyl azo)]-benzene

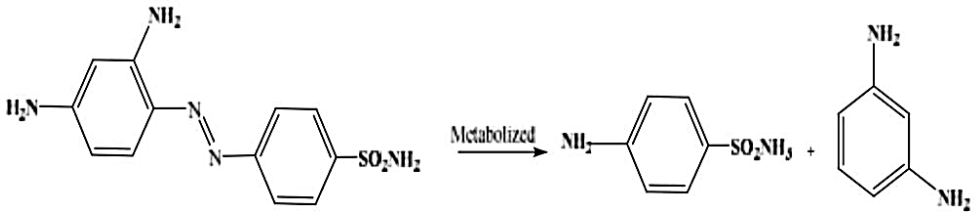


6-sulfo-2-naphthol-3-sulfo-5-chloro azo phenol
(Mordant Blue)

يتميز هذا النوع من مركبات الازو بحساسيتها وانتقائيتها العاليتين، وأن هذه الحساسية زادت من استخدامها في المستحضرات الطبية ومواد التجميل، لقد وجد إن مادة (Prontsil) تستخدم في علاج الإصابة ببكتريا (streptococcus) حيث كان لهذه الصبغة فعالية كبيرة في إيقاف نمو هذه البكتريا، ولقد اثبت بأن الجزء الفعال من (Prontsil) هو بارا امينو بنزين سلفوناميد الناتج من تحلل (Prontsil) داخل الجسم الحي واليه تعزى الفعالية ضد البكتريا(17) كما في المعادله



(Prontsil)



Prontosil Sulfanilamide

معادله تحلل Prontsil داخل الجسم الحي

2- مركبات الازو غير متجانسة الحلقة Hetrocycli azo compounds

تمتاز مركبات الازو غير متجانسة الحلقة بكونها ليكاندات جيدة التناسق مع الأيونات الفلزية نضرا(18) لاحتوائها على ذرات واهبه للالكترونات كانتروجين ولأوكسجين والكبريت فضلا عن وجود مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) والتي تشكل اهمية كبيرة في اضفاء صفة اللون على هذه المركبات وقد استغلت هذه الصفة وبشكل واسع في الدراسات الطيفية التعطي معقدات غالباً ما تكون كيليتية وملونه, ولهذا نجد ان مركبات الازو انتشرت وبشكل واسع والاقت تطبيقات واستخدامات واسعه النطاق في الحقول الصناعية والبايلوجية والطبية (19) وفي مجال الكيمياء التحليلية استخدمت هذه المركبات ككواشف في التحليل الكمي والنوعي وتعتبر الحلقات الخماسية والسداسية هي الكثر انتشارن بين مركبات الازو غير متجانسة الحلقة ومن المثلة على المركبات الحلقية الخماسية الاميدازول وهو مركب حلقي غير متجانس مشتق من البايرول باستبدال ذرة الكاربون في الموقع ß بذرة نتروجين . ان وجود مجموعة الازو أيمين (-N=N-C=N-) في هذا النوع من المركبات الازو جعلتها قادرة على تكوين معقدات كيليتية مستقرة مع عدد واسع من الأيونات الفلزي(30)

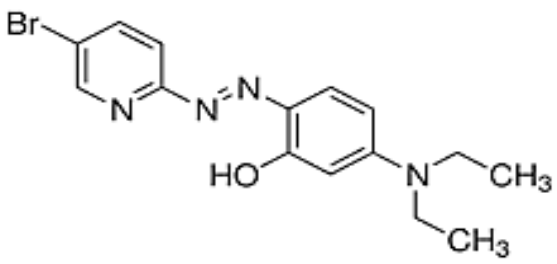
تأثير المجاميع المعوضة في اصباغ الازو :

ان من اهم العوامل التي تتأثر بها طبيعة صبغات الازو هي نوعية المجاميع المعوضة على الحلقات المتصلة بمجموعة الازو وعددها، فعلى سبيل المثال ان زيادة عدد مجاميع الكروموفورية او زيادة الوزن الجزيئي يؤثر على الوان بعض صبغات الازو اذ تتحول من اللون الاصفر الى اللون الاحمر فالبنفسجي ثم الاخضر، و تكون بنفسجية

اللون اذا احتوت على حلقات نفثالين 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 الأيونات الفلزية الأخرى(21)

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 الكليتية فأنها تكون معقدات مستقرة فضلا عن وجود بعض المجاميع المعوضة على الحلقات الاروماتية اذ تتوزع هذه المجاميع على الحلقة في مواقع مختلفة .ولقد بينت دراسات عدد ان وجود المجاميع مثل-) (SO2Hتعطي 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 وارثو .وكمثال على ذلك فان فقدان هذا البروتون يؤدي الى تقليل الشحنة التي يحملها معقد النحاس(ll) مع الليكاند (22-23)



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

حيث يتم تحضير اصباغ الازو بخطوتين:

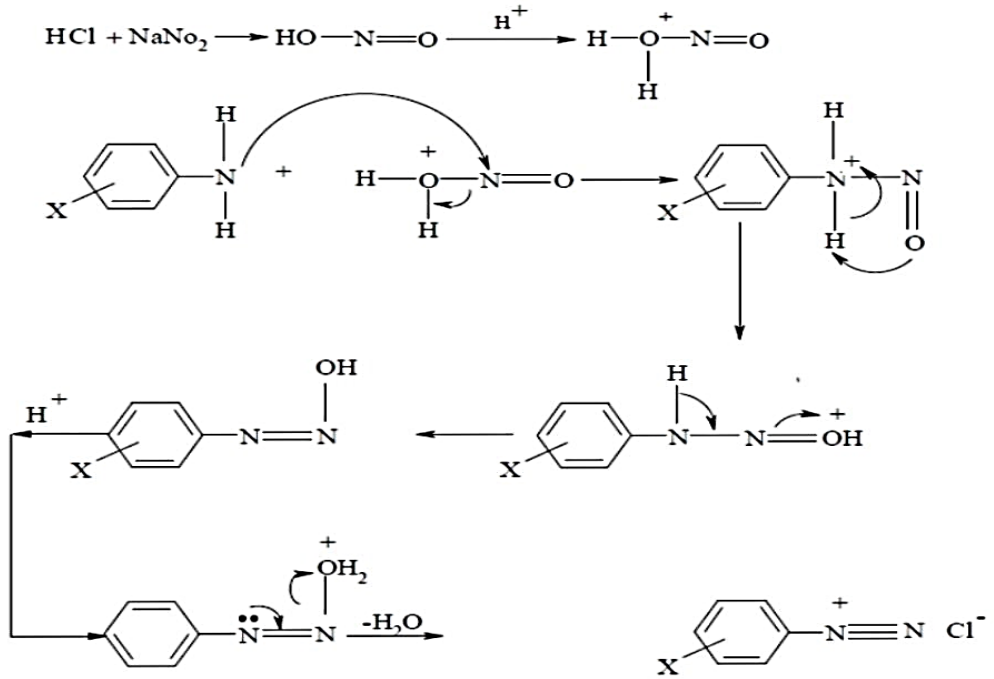
الخطوة الاولى: عملية الديأزة التي تم اكتشافها من قبل العالم الالماني بيتر غريس (Peter Griess) عام 1858م تتضمن تفاعل بروتوني لتكوين ملح الديازونيوم للأمينات الاروماتية الأولية حيث تتفاعل مع محلول حامض النتروز(HNO2) والذي يحضر من تفاعل حامض الهيدروكلوريك (HCl) مع محلول نتريت الصوديوم (NaNO2) في درجات حرارة واطئة تتراوح ما بين (0-5) °م.

الخطوة الثانية: خطوة الازدواج حيثُ تتفاعل املاح الديازونيوم مع الفينولات أو الأمينات الاروماتية الأولية في وسط قاعدي عن طريق الأحلال الألكتروفيلي لتعطي مركبات الازو , حيث يتم التفاعل في حالة وجود مجاميع مانحة للحلقة أي بمعنى آخر ان وجود مجموعة ساحبة يمنع حصول التفاعل بشرط وجود مجموعة منشطة على الحلقة الاروماتية مثل مجموعة الفينول أو مجموعة الأمين وهذا دليل على أن تفاعلات الازدواج عبارة عن تفاعلات استبدال الكتر وفيلية يكون فيها الديازونيوم هو العامل الألكتروفيلي وأن تفاعلات الازدواج تحدث في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين وفي حالة اذا كان هذا الموقع مشغولا تحدث في الموقع اورثو(24)

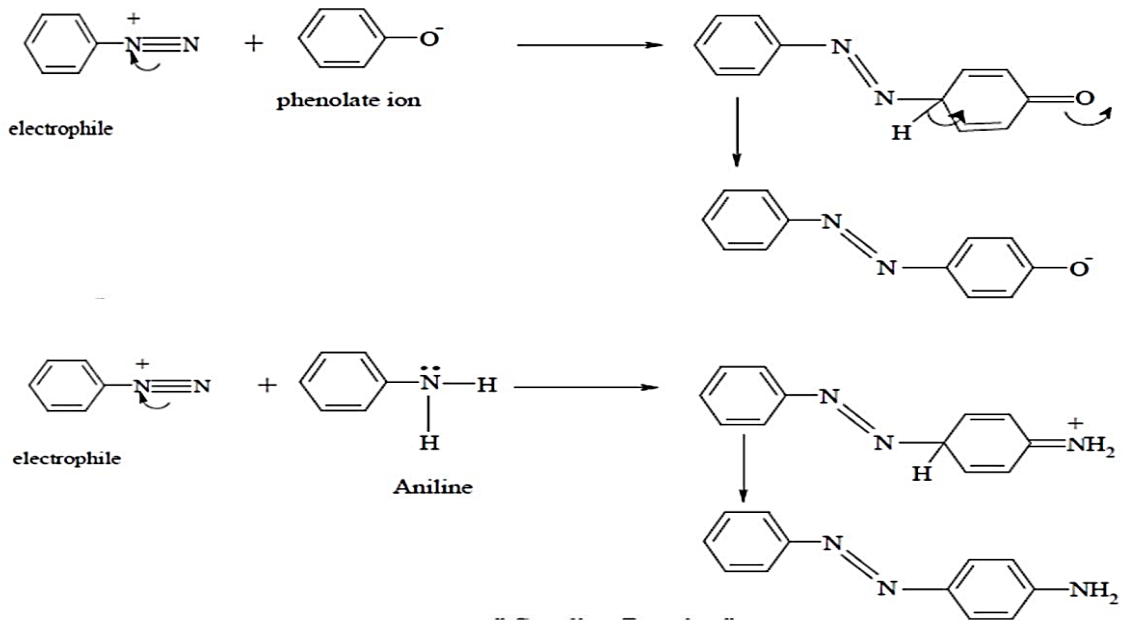
تحضر اصباغ الازو بطريقة غير مباشره

وتتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات النايتروز عن طريق تفاعل الدسترة Daizotization (I) الذي يتضمن تفاعل نتريت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك او الكبريتيك في محلول بارد مكونا حامض النتروز والذي يتفاعل بدوره مع الامين الأروماتي لتكوين ملح الديازونيوم Diazonium Salt الذي يمتلك صفات الالكتروفيلية قوية تمكنه من الازدواج(II)Coupling وبشكل سريع بالمركبات ذات الكثافة الإلكترونية العالية .وان اقتران هذه الاملاح بالأمينات او الفينولات سيؤدي الى تكوين مركبات الازو(25)

ان ظروف تفاعل الازدواج تختلف باختلاف المركبات المزدوجة مع هذه الاملاح فمثلا تحدث عملية الازدواج في محيط حامضي اذا كان التفاعل مع الأمينات اما التفاعل مع الفينولات فيكون في وسط قاعدي ضعيف(26)



" Diazotization Process "



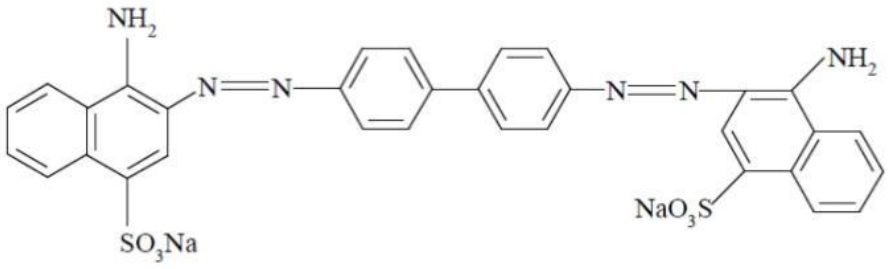
" Coupling Reaction "

ميكانيكات تكوين اصباغ الازو(27)

اهميه أصباغ الازو

1- الصناعة

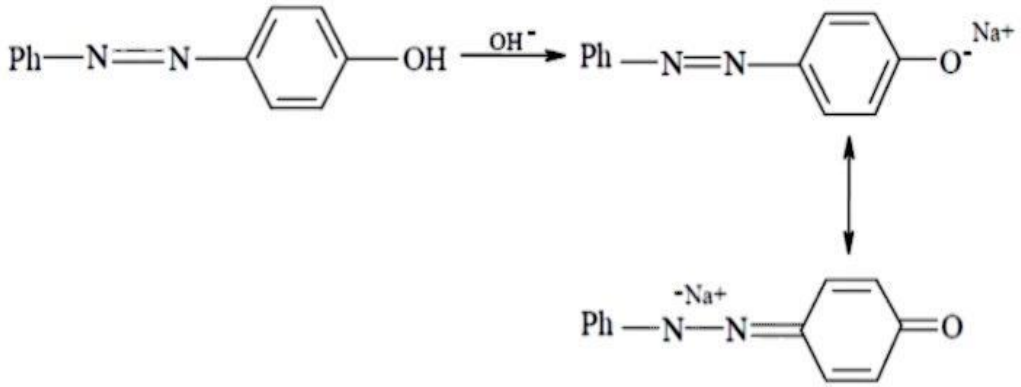
تعتبر اصباغ الازو من الأصناف المهمة لتخليق و تلوين المركبات العضوية وذات الاستخدام الواسع في الصناعة مثل تلوين الاسنجة والقطن والطعام ومستحضرات التجميل اضافة الى مصانع الألياف التي هي المستهلك الكبر لهذه الصبغات وايضا تدخل اصباغ الازو في مجال التصوير الفوتوغرافي. ومن الصبغات المهمة التي تستخدم كمضاد حيوي اضافة الى استخدامها في صباغة القطن والياف السليلوز هي صبغة CongoRed(28)



2- الدلائل

تبرز اهمية اصباغ الازو باعتبارها اكثر الصبغات الشائعة كدلائل ومن اهم صبغات الازو التي تصلح كدلائل هي عدد من صبغات-5 فنيل ازو-8 -كوينولينول المعوضة(29) اذ وجد ان جميع هذه المركبات تستخدم كدلائل حامض – قاعدة والتي هي عبارة عن قواعد او حوامض عضوية تعطي وميضا او يتغير لونها عند دالة حامضية (pH) معينة عند اضافة حامض او قاعدة، وتسمى دلائل pH indicators.(30)

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 الايون الفينوكسيد وكما هو موضح في المعادلة الاتية



3- التأكل

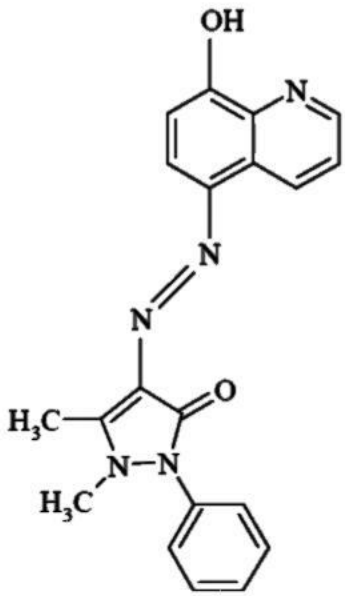
يعرف التأكل على انه تلف المعادن ومواد البناء الأخرى او فقدان في خواصها الفيزيائية والكيميائية لتفاعلها مع وسط خارجي مؤثر او يعرف على انه تفاعلات اكسدة واختزال غير متجانسه اذ يتاكسد سطح المعدن ويختزل المحيط ان معظم انواع التأكل تحدث نتيجة للتفاعلات الكهروكيميائية والتي تتميز بمرور تيار كهربائي بين مناطق معينة تدعى الانود او القطب الموجب ومناطق اخرى سالبة تدعى الكاثود او القطب السالب (31)

❖ **أصباغ الأزور كمانعات للتآكل :-**

هناك دراسات عديدة لتطبيقات اصباغ الازو كمانعات للتأكل منها دراسة حديثة اذ بينت هذه الدراسة امكانية استخدام الصبغة قام بها الباحث Abboud وجماعته إذا بينت هذه الدراسة امكانية استخدام الصبغة

(HQAP) 8quinolinol-5-azo antipyrine

كمانع لتأكل الفولاذ المطاوع في حامض الهيدروكلوريك بتركز ذات الصيغة لأتية(32)



8-quinolinol-5-azoantipyrine (HQAP)

خطورة مركبات الازو

آزو أصباغ مسرطنة ومسببة للحساسية.

تستخدم أصباغ الازو الاصطناعية على نطاق واسع في مختلف الصناعات. ومع ذلك ، فقد كشفت الدراسات الحديثة أن بعض أصباغ الازو مسببة للسرطان. تعود السرطنة للعديد من أصباغ الازو إلى المنتجات المتدهورة مثل البنز يدين. ينشط بنزيدين الأورام المختلفة في الإنسان والحيوان. باختصار ، من المعروف أن الأمينات العطرية الموجودة في العديد من أصباغ الازو تؤثر على صحة الإنسان وتسبب الحساسية وأمراض أخرى. يتعرض الإنسان لصبغات الازو عن طريق الابتلاع أو الاستنشاق أو ملامسة الجلد يعد التعرض للمنسوجات المصبوغة بصبغات الازو مصدر قلق بسبب ملامسة الجلد لفترات طويلة .المواد التي أساسها Azoهي مركبات عضوية تحتوي على واحد أو أكثر من روابط الازو .تستخدم هذه المواد الكيميائية في الغالب كأصباغ في صناعات النسيج ومستحضرات التجميل. تحدث الحساسية تجاه صبغات النسيج عندما تتدفق الصبغات غيرالملتصقة من الملابس الملونة على الجلد. تذوب العديد من الأصباغ في الماء والعرق. هذا يزيد من خطر الإصابة بالحساسية.

تصنف الأصباغ بشكل عام على أنها طبيعية وصناعية وكيميائية. أصباغ Azoهي أكثر هذه الأصباغ حساسية. لهذا السبب ، نادرًا ما تستخدم أصباغ الازو في صباغة الأقمشة.(33)

المصادر

1-E. Jawetz; J.L. Melnick and E.A. Adelberg, "Medicol Microbiology",21 th Edition Appleton and lang, (1998)

2-I.N . Okoke ; Steirnck and J. K anack. Clin.Microbiol ,(2002), 40 (1) ,301 .

3-.Baily; T.Scott and M. Diagonstic, "Microbiology",Mos. by. London, (1999).

4-F. b. Lowy, J.Med.,(1998),339,519

5-.Baily; T.Scott and M. Diagonstic, "Microbiology",Mos. by.London, (1999).

6-F. b. Lowy, J.Med.,(1998),339,519

7- G. Swatil, R. Karnawat , I Sharma and P . S. Verma. Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol.. 2(2), (20011, 332_338

8- S. G. Segura. F. Centellas, C. Arias. J.A. Garrido .R.M. Rodrguez, P .L. Cabot E. Brillas Electrochim. Acta. 58. (2011). 303-311.

9-A. C. Razus, Birzan, V . Tecuceanu, S. Nica and C. Enache , Rev . Chim. (Bucharest), 61(1). (2010), 55-57

10- R. T. Mehdi, A. M. Ali, lbn Al-Haitham J.pure appl. Sci.. 18(2005), 50-57.

11- I. J. Jarad, D.T .A . Al-Heetimi, B. W. Khammas, R. A . Hashim, Chem. Mater . Res., 7(8).(2015), 17-32.

12-A. Piyasaengthong. N. Boonyalai. S. Suramitr and A. Songsasen, lnotg. Chem. Commun., 59, (2015), 88 90

13-N.A. Davidenko, I. I. Davidenko, I.A. Savchenko, and S. L. Studzinsky ,J. Appl. Spectros., 79(3), (2012),490_494.

14-E. Merino, Chem. Soc. Rev.,40(2011).3835_3853

15- M. F . Ali, B. M. El Ali, J. G. Speight, Handbook of Industrial Chemistry Organic Chemicals, by The McGraw-Hill companies, (2005), 353-355

16- Yu. A. Zolotov ; Extraction of Chelate Compounds, Science Publishers, London, (1970)

17-Yu. A. Zolotov ; Extraction of Chelate Compounds, Science Publishers, London, (1970)

18- C. Zhang, J.I. Miura, and Y. Nagaosa J. Anal .Sci; (2005). 21, 1105

19- P. K. Ghsh, S.Saha , A. Mahapatra; chemistry central Journal, (2007),1,23.

20- B.F.Pease and M. B. Williams; Anal. Chem., (1959),31,1044

21-H. Zollinger, color chemistry, Synthesis, properties and Application of organic Dyes and pigments, VcH,(1991).

22-. V. Santos, A. Morao, M. J. Pacheco, L. Ciriaco and A. Lopes, "J. Environ and Manage", Vol. 18, p. 193, (2008).

23-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)

24-https://uokerbala.edu.iq/archives/19924

25-M. A. Hanan,"M. Sc. Thesis", Basrah University, (1998).

26-D. D. Perrin, "Organic complexing Reagent", Inter science publisher, New York,157,(1964).

27-Matheus, Ber., Vol. 21, 1642, (1888).

28-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)

29- د .رمضان،عمر موسى و اخرون، الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي ، جامعه- الموصل ،.(1991)

30-11. N. A. Al- Hameed, "M. Sc. Thesis " Basrah university, Iraq, (1989).

31-H. Zollinger, color chemistry, Synthesis, properties and Application of organic Dyes and pigments, VcH,(1991).

32-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)

33-https://www.denetim.com/ar/laboratuvar/tekstil-kimyasal-testler/azo-kanserojen-ve-alerjen-boyarmaddeler/