دراسة التوصيلية الكهربائية لبعض الصبغات الأزوية

حيدر باقر عبد الله
جامعة البصرة-كلية التربية-قسم الكيمياء
البصرة-العراق.

Study Of Electrical Conductivity of some Azo Dyes

H. B. ABDULLAH
Basrah University – Education College – Chemistry Department – Basrah – IRAQ.

المســـــتخلص:

تم في هذه الدراسة تحضير صبغة أزو (I)، مشتقة من تفاعل 8-هيدروكسي كوينولين 8-Hydroxy Quinolin مع المركب 2-أمينو بيريدين 2-Amino Pyridine.

أستعملت هذه الصبغة لتحضير مركبين، المركب الأول من تفاعل الصبغة (I) مع المركب 2,4-Di ثنائي نايترو فنيل سلفونايل كلورايد 2,4- Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride. والمركب (III) مشتق من تفاعل الصبغة (I) مع المركب ٤-4–Phenyl Benzoyl فنيل بنزوايل كلورايد Chloride .

شُخِصَت المركبات المحضرة بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء Infra-Red وأطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. وتم دراسة توصيلية التيار المستمر للمركبات المحضرة على شكل أقراص ضمن مدى درجات الحرارة (293-373) كلفن وقد تم التوصل من خلال هذه الدراسة الى أن الصبغة(I) تعطي أقل قيمة للتوصيل الألكتروني عند 298 K اذ بلغت ($2.7x10^{-8}$ $ohm^{-1}.cm^{-1}$)، وان المركب (III) يعطي أفضل قيمة للتوصيلية مقارنة مع المركب (II)، اذ بلغت قيمة التوصيل الكهربائي عند درجة حرارة 298 K للمركب (II) ($1.12x10^{-7}$ $ohm^{-1}.cm^{-1}$) والمركـــــب (III) ($1.67x10^{-7}$ $ohm^{-1}.cm^{-1}$).

Abstract:

In this study, azo dye (I) was prepared. They where derived from a reaction of 8-Hydroxy Quinolin with 2-Amino Pyridine. Two compounds were prepared from the azo dye (I).First compound (II) was prepared from a reaction of azo dye (I) with 2,4-Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride. Second compound (III) was prepared from a reaction of azo dye (I) with ρ–Phenyl Benzoyl Chloride.

The compounds were characterized by Infra-Red spectroscopy, Ultra Violet and Visible spectroscopy. Electrical Conductivity of the compounds was studied (as disks) at temperature range (293-373) K. The Electrical Conductivity value of azo dye (I) at 298 K is ($2.70x10^{-8}$ $ohm^{-1}.cm^{-1}$), while Electrical Conductivity values of compound (II) and compound (III) are ($1.12x10^{-7}$ $ohm^{-1}.cm^{-1}$) and ($1.67x10^{-7}$ $ohm^{-1}.cm^{-1}$) respectively, The following is a scheme for chemical reactions:

المقدمـــــــة:

تُعّـرف مركبـات الآزو علـى أنهـا مـواد عضـوية تـرتبط عـن طريـق تفـاعلات الازدواج COUPLING بمجموعـــة الآزو AZO GROUP (-N=N-)، والتـي تكـون فيهـا ذرتـا النيتـروجين مـرتبطتين مباشـرةً بـذرة كـاربون ذات تهجـين SP^2 ، إذ تكـون ذرة الكـاربون ضـمن حلقـة أروماتيـة (عـادةً مشـتقات البنـزين أو النفثـالين) أوالمركبـات الأروماتيـة غيـر المتجانسـة (مثـل البـايرازولون أو الثـايوزول)، لتعطـي مركبـات ملونـة تمـتص فـي المنطقـة المرئيـة وفـوق البنفسـجية[1]. ولهذه المركبات الآزوية ألـوان قويـة واضحة تختلف بـاختلاف تركيبهـا ممـا يجعلهـا أكثـر حساسـية تجـاه الحـوامض والقواعـد حيـث تظهـر بوضـوح ألـوان خاصـة، ولـذا اسـتعملت كـدلائل لـبعض العناصـر فـي الكيميـاء التحليليـة[2] ولهـا أهميـة صناعيـة كبيـرة من حيث إمكانية استخدامها في صباغة القطن والأنسجة الصـناعية وأليـاف البـولي بـروبلين [3] وفـي مجـال الأدويـة تـم إثبـات إمكانيـة اسـتخدام هـذه المركبـات كعقـاقير مهمـة حيـث ان صـبغاتها مثبطـة لنمـو الجـراثيم[5,4] واسـتعملت تفـاعلات الاقتـران وتكـوين مركبـات الآزو فـي التقـدير الطيفـي للعقـاقير الصيدلانية[7,6].

كمـا أسـتخدمت مركبـات الأزو المشـتقة مـن السـلفون أمايد في صناعة العديد من الأدوية المضادة للبكتيريا Anti Bacterial[8].

ولصـبغات الآزو أهميتهـا ككواشـف فـي الكيميـاء التحليليـة لتقـدير العناصـر الانتقاليـة طيفيـاً حيث لهـا القابليـة علـى تكـوين معقـدات لأنهـا تحتـوي علـى مجاميع قـادرة على تكوين مخلب Chelate وترتبط بصـــورة مباشـــرة بالنظـــام الرنينـــي للصـــبغة Resonance System حيث تكون هذه المعقدات مصـحوبة بتغيـرات فـي اللـون عنـد قيمـة أس هيـدروجيني معـين. كمـا أسـتُخدمت بعـض أنـواع مركبات الآزو كمواد شبه موصلَة للكهربائية[9]. أن المركبين 4,2- ثنائي نايترو فنيل سلفونايل كلورايد 2,4-Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride و بـارا- فنيـل بنزوايـل كلورايـد ρ–Phenyl Benzoyl Chloride يسـتخدمان بكثـرة فـي تفاعلات حماية الهيدروكسيل، حيث يكون التفاعل ذو حصيلة إنتاجية عالية[10] .

ونظـراً لمـا للمركبـات الناتجـة مـن نظـام تعاقـب إلكتروني عالٍ، فأن الهدف من الدراسة الحالية هو امكانية أستخدام هذه المركبات كمواد موصلة للتيار الكهربائي المستمر.

الأجهزة المستخدمة:

١- سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء بأستخدام جهاز Fourier Transform Infrared spectrophotometer نوع (Shimadzu FTIR- 8400S).

٢- سـجلت الأمتصاصـات الطيفيـة فـي المنطقـة المرئيـة وفـوق البنفسـجية بأسـتخدام جهـاز Spectro Photometer UV-1500 .

٣- قيسـت درجـة الأنصـهار للصـبغات الآزويـة المحضـــرة بأســـتخدام جهـــاز Electro Thermal Melting Point 9300 .

٤- أستخدم ميزان حساس من شركة Sartorius BP 301S .

٥- تم قياس التوصيلية بأستخدام:

١) <u>الكرايوسـتات (cryostat):</u> وهـو الجـزء الذي يتم فيه وضع العينة للقياس والمراد دراسة خواصـها كهربائيـاً عنـد درجـات حراريـة مختلفـة، حيث تتـألف الكرايوسـتات مـن صـندوق عـازل مـن البولي ستايرين ويحتوي هذا الصندوق على أنبوبة زجاجيـة مغلقـة مـن الطـرف الأسـفل أمـا الطـرف الأعلى فتوجد فتحتان الأولى تربط بها أنبوبة جانبية قصيرة تربط الى مضخة التفريغ مع جهاز لقياس الضغط الحاصل في الأنبوبة الزجاجية (١٠-٣ تور). أما الفتحة الثانية فيمر خلالها أربعة أسلاك سلكان منهمـا يسـتعملان لـربط العينـة مـع دائـرة القيـاس الخارجيـة، والسـلكان الآخـران همـا عبـارة عـن مزدوجحـراري(thermocouple) مـن النحـاس، والكونسـتانتان (constantan) يسـتعمل لقيـاس درجـة الحـرارة بـالقرب مـن العينـة اذ توجـد هنـاك نقطتا لحام في المزدوج الحراري أحداهما توضع بالقرب من العينة لقياس درجة الحرارة التي يمر بهـا النمـوذج بشكل مضـبوط والأخـرى توضـع فـي وعـاء يحتـوي علـى ثلـج مجـروش، أمـا الطرفـان الآخران للمزدوج الحراري فيربطان الى الفولتميتر (voltmeter) ، ويقاس فرق الجهد المحتث (V) بـين نقطتـي اللحـام بوحـدات الملـي فولـت ويمكـن معرفـة درجـة الحـرارة بمقارنتهـا مـع الجـداول. أمـا فيمـا يخـص عمليـة التسـخين فهنالـك سلك تسـخين يلف حـول الأنبوبـة الزجاجيـة المحتويـة علـى العينـة فـي حـين يـربط طـرف السـلك بمجهـز الفولتية(power supply) لغرض التحكم بدرجة الحرارة.

٢) <u>دائرة القياس الخارجية:</u> تتـألف هذه الدائرة من صـندوق يحتـوي علـى مقاومـات قياسـية (Rs) يربط على التوالي مع العينـة (Rx) المراد دراسـتة خواصـها الكهربائيـة وتحتـوي أيضـاً علـى جهـاز فـولتيميتر (automatic multimeter) . اذ يستعمل لقياس الفولتية (Vs) على طرفي المقاومـة القياسـية لغـرض قيـاس التيـار (I) المـار بالـدائرة

وبأستعمال العلاقة (I=Vs/Rs) وباستعمال محولة التيار والتي يمكن خلالها قياس (Rs , Rx) بالتتابع. وتربط الدائرة بدورها الى مجهز الفولتية، والذي يمكن بوساطته السيطرة على الفولتية المارة عبر الدائرة. ويمكن حساب التوصيلية الكهربائية (σ) للعينة عبر الدائرة من خلال استعمال المعادلتين الآتيتين:

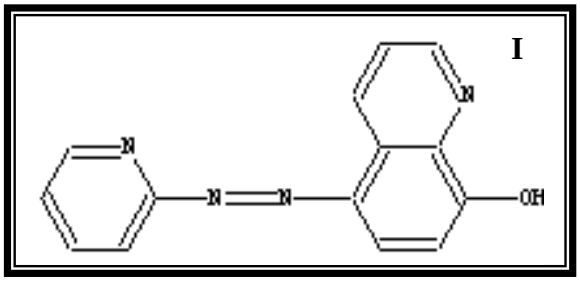
$$Rx = (Rs * Vx) / Vs \quad .....(1)$$
$$\sigma = (L / A) * (1 / Rx) \quad .....(2)$$

حيث أن (L/A) يمثل ثابت الخلية، (L) سمك العينة و (A) المساحة السطحية للأقطاب.
ومن أجل دراسة الخواص الكهربائية للمركبات المحضرة، فقد تم اعدادها على هيئة أقراص مضغوطة، اذ تضغط الأقراص بقوة (10^8 باسكال) للحصول على عينات بسمك (0.3-0.1 cm). بعدها يتم لحام سلكين رقيقين على وجهي القرص باستعمال صبغة الفضة (silver paint) بعد تغطية الوجهين بالصبغة.

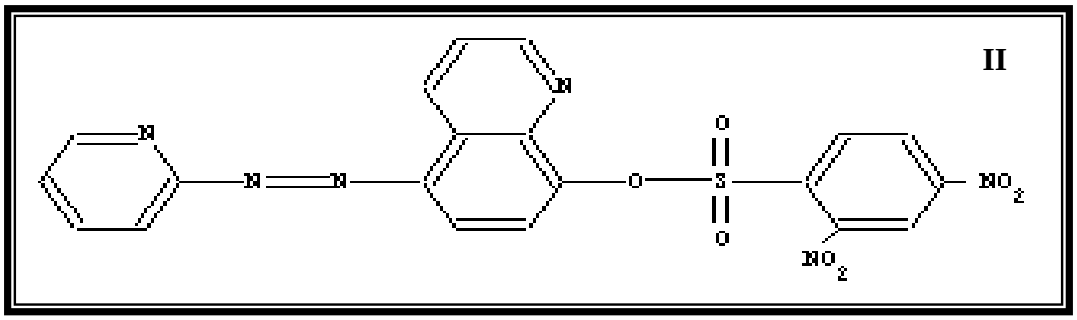
طرائق العمل :

تم في هذه الدراسة تحضير المركبات التالية:

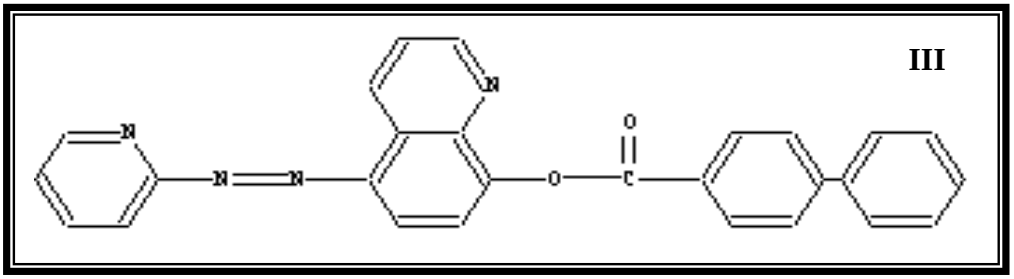
١- 2-Pyridyl - Azo-8-Quinolinol



٢- 2-Pyridyl - Azo-8-Quinolin -2, 4-Di Nitro Phenyl Sulfate



٣- 2-Pyridyl -azo-8-quinolin-Bi Phenyl Carbonate



وفي ما يلي مخطط سير التفاعلات الكيميائية:

8-Hydroxy Quinolin +2-Amino Pyridine ⟶ 2-Pyridyl - Azo-8-Quinolinol
(I)

2-Pyridyl - Azo-8-Quinolinol + 2,4 -Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride —Cyclohexan / Dry Pyridine→ 2-Pyridyl - Azo-8-Quinolin -2, 4-Di Nitro Phenyl Sulfate
(II)

2-Pyridyl - Azo-8-Quinolinol + 4–Phenyl Benzoyl Chloride —Cyclohexan / Dry Pyridine→ 2-Pyridyl -azo-8-quinolin-Bi Phenyl Carbonate
(III)

١- تحضير الصبغة (I):

الطريقة المستخدمة في تحضير هذه الصبغة مشابهة للطريقة الموصوفة من قبل (Fox) و(Vogel)[11][12]:

أذيب (0.01 mol، 0.94 gm) من 2- أمينو بيريدين في (2 ml) من حامض الهيدروكلوريك بتركيز(1 M) ويوضع المحلول في حمام ثلجي دون (5^oC). يضاف أليه محلول يتكون من إذابة (0.01 mol، 0.69 gm) من نتريت الصوديوم في (2 ml) من الماء المقطر ثم يوضع الناتج في حمام ثلجي دون (5^oC) لمدة خمسة دقائق. ثم أضيف أليه محلول من (0.01 mol، 1.63 gm) من 8-هيدروكسي كوينولين في (5 ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (25%) مع الحفاظ على درجة الحرارة أقل من (5^oC). حرك المزيج جيداً، ثم يترك ليستقر لمدة ساعة واحدة. رُشِح الراسب الملون وتم معادلة الصبغة المحضرة بإضافة محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك.

قيست درجة الأنصهار للصبغة الآزوية (بنية اللون، ذات حصيلة= 75%) ووجد أنها تساوي (72 ^oC).

٢- تحضير المركب (II):

تم إضافة (0.01 mol، 2.66 gm) من 4,2- ثنائي نايترو فنيل سلفونايل كلورايد 2,4-Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride إلى (0.01 mol، 2.38 gm) من 2– بيريدايل- أزو-8-كوينولينول 2-Pyridyl-Azo-8-Quinolinol في (2.5 ml) سايكلوهكسان و (5 ml) من البيردين الجاف. مع التحريك المستمر، ويتم تحريك المزيج عند درجة حرارة 20^oC لمدة ساعة واحدة[10]. أُعيد بلورة الناتج بأذابته بالأسيتون، ثم يُرشح، ثم أُعيد ترسيبه بالماء المقطر بنسبة 6:1 . قيست درجة الأنصهار للمركب (بني غامق مائل الى السواد، ذو حصيلة= 65%) ووجد أنها تساوي ($82\ ^oC$).

٣- تحضير المركب (III) :

تم إضافة (0.01 mol، 2.16 gm) من ٤-فنيل بنزوايل كلورايد –4 Phenyl Benzoyl Chloride إلى (0.01 mol، 2.38 gm) من 2– بيريدايل- أزو-8-كوينولينول في (2.5 ml) سايكلوهكسان و (5 ml) من البيردين الجاف. مع التحريك المستمر، ويتم تحريك المزيج عند درجة حرارة 20^oC لمدة ساعة واحدة[10]. أُعيد بلورة الناتج بأذابته بالأسيتون، ثم يُرشح، ثم أُعيد ترسيبه بالماء المقطر بنسبة 6:1 . قيست درجة الأنصهار للمركب (بني ، ذو حصيلة= 90%) ووجد أنها تساوي ($185\ ^oC$).

٤- قياس التوصيلية Conductivity Measurement:

تم قياس التوصيلية الكهربائية بأستخدام قرص دائري صلب، ذي سمك ومساحة طلاء معلومة بأستخدام (Silver Paint) وبدرجات حرارية مختلفة؛ إذ تم تسجيل التوصيلية الكهربائية عند كل درجة حرارية، وعند رسم علاقة بيانية بين ($\ln\sigma$) مقابل (1/T) فسوف نحصل على خط مستقيم يكون ميله (Slope) مساوياً الى ($-\Delta E/K$) وقطعه الصادي مساوياً الى($\ln\sigma_o$) كما في العلاقة التالية[13]:

$$\ln\sigma = \ln\sigma_o - \frac{\Delta E}{K\,T} \qquad \text{.....(3)}$$

σ= التوصيلية الكهربائية (التوصيل الكهربائي النوعي). σ_o= معامل ما قبل الأس.
Δ E= طاقة التنشيط. K= ثابت بولتزمان. T= درجة الحرارة المطلقة.

النتائج والمناقشة:

١- طيف أمتصاص الأشعة تحت الحمراء:

قِيسّت أطياف الأشعة تحت الحمراء لمركب الآزو(I) المحضر في هذهِ الدراسة بهيئة أقراص بروميد البوتاسيوم ، ويلاحظ من نتائج تشخيص الطيف المبينة بالجدول رقم (1) ظهور حزمة أمتصاص عند (1500) سم$^{-1}$ عائدة إلى الأهتزاز الأتساعي للأصرة (N=N) والتي تتميز بها مركبات الآزو؛ كما ظهرت حزمة أمتصاص تعود إلى الأهتزاز الأتساعي للأصرة (C=N) بحدود (1580) سم$^{-1}$، وظهور حزمة أمتصاص ضعيفة الشدة عند (1230) سم$^{-1}$ تعود إلى الأهتزاز الأتساعي للأصرة (C-N)، ذلك ظهرت حزمة أمتصاص قوية الشدة تعود إلى الأهتزاز الأتساعي للأصرة (O-H) بحدود (3220) سم$^{-1}$.

إضافةً إلى ذلك فقد تميز الطيف بأختفاء حزمة الأمتصاص العائدة إلى الأهتزاز الأتساعي للأصرة (N-H) والتي تظهر على شكل حزمتين بحدود (3300-3160) سم$^{-1}$ الموجودة في الأمين الأولي المستخدم في تحضير الصبغة.

كذلك سُجِلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبين (II) و (III) . وقد تم تحليل الحزم الظاهرة لكل طيف، إذ يلاحظ ظهور حزم أمتصاص جديدة في الموقع (1340) سم$^{-1}$ و (1180) سم$^{-1}$ ناتجة عن الأهتزاز الأتساعي للأصرة S-O (-SO_3-R)، كذلك ظهور حزمتي أمتصاص عند (1300) سم$^{-1}$ و (1560) سم$^{-1}$ ناتجة عن الأهتزاز الأتساعي للأصرة N-O (-NO_2)، كما ظهرت حزمة أمتصاص عند (1750) سم$^{-1}$ عائدة إلى الأهتزاز الأتساعي للأصرة (C=O) .

رقم المركب	ν(O-H)	ν(C-H) (ar)	ν(C-O)	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(C-N)	ν(C=C)	ν(N=N)	ν((S-O)	ν(N-O)
I	3220 str 1358 ben	3020 810	1300		1580	1230	1465	1500		
II		3010 810	1240		1590	1220	1460	1500	1180 1340	1300 1550
III		3015 810	1240	1750	1585	1220	1455	1500		

الجدول (1) يمثل مواقع حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة

٢- طيف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية:

تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية في مذيب الأسيتون لمركب الآزو (I) المحضّر، وتميز بظهور قمة أمتصاص ذات شدة عالية في الموقع (370) نانوميتر وتعزى إلى الأنتقالات الإلكترونية من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ للنظام الأروماتي.
كذلك تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية في مذيب الأسيتون للمركبين (II) و(III) المحضرة، وتميز الطيف بظهور قمة أمتصاص عالية الشدة في الموقع (390) نانوميتر والموقع (395) نانوميتر على التوالي. ويعزى سبب الزيادة في الطول الموجي إلى زيادة النظام المتعاقب في الجزيئة إذ يلاحظ حدوث إزاحة حمراء في أطياف الأشعة فوق البنفسجية للمركبين (I) و(II).

المركب	أنتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ للنظام الأروماتي λmax (nm)
I	370
II	390
III	395

الجدول (٢) يوضح الأطوال الموجية لتمركبات المحضرة

٣- قياسات التوصيلية Conductivity Measurements:

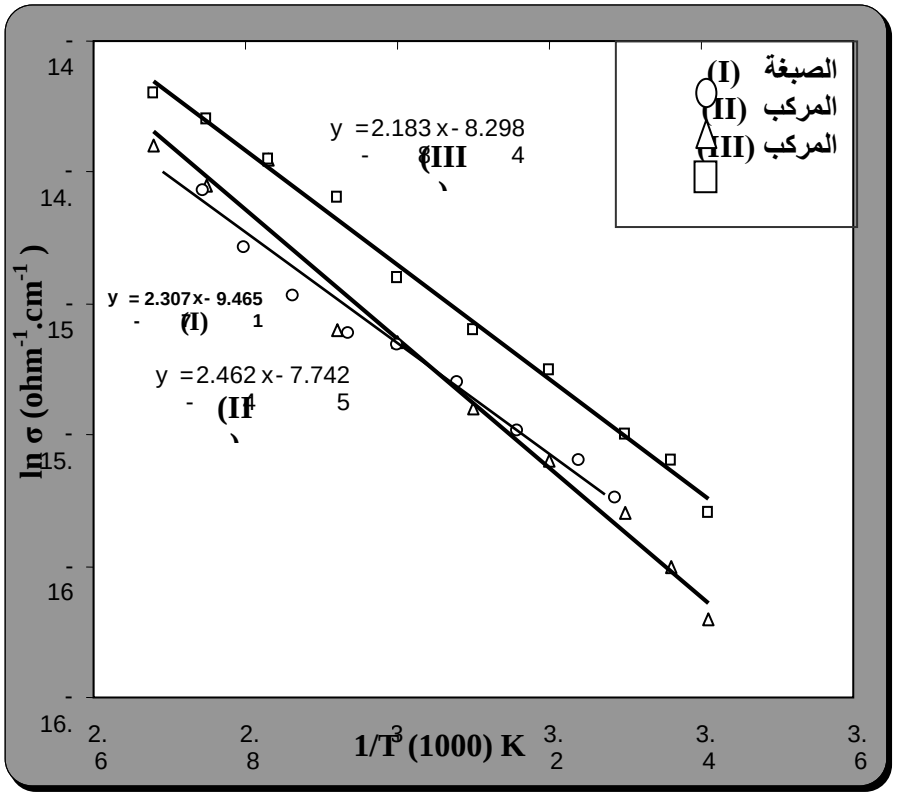
تم دراسة الخواص الكهربائية للمركبات المحضرة على شكل أقراص مضغوطة بأستخدام جهاز التوصيل الكهربائي للتيار المستمر. حيث تم دراسة علاقة التوصيلية مع درجة الحرارة ضمن المدى الحراري (293-373) كلفن وكذلك تم حساب طاقة التنشيط Activation Energy لهذه المركبات.

يبين الشكل (١) أن المركبات المحضرة تمتلك خاصية شبه موصلة للكهربائية وذلك من خلال زيادة التوصيلية مع درجة الحرارة. كذلك تم حساب قيم التوصيل الكهربائي عند درجة حرارة 25^oC (σ_o) من خلال العلاقة (1) و (2). وتم حساب قيمة طاقة التنشيط (ΔE) ومعامل ما قبل الأس (σ_o) من خلال رسم علاقة بيانية بين ($\ln \sigma$) مقابل ($1/T$) ، اذ نحصل على خط مستقيم يكون ميله (Slope) مساوياً الى ($-\Delta E/K$) وقطعه الصادي مساوياً الى($\ln \sigma_o$) . والجدول (٣) يمثل قيم التوصيلية عند 298 K وقيم σ_o و ΔE للمركبات المحضرة.

المركب	σ(ohm^{-1}.cm^{-1}) (in 298 K)	σ_o(ohm^{-1}.cm^{-1})	ΔE (eV)
I	2.70×10^{-8}	7.75×10^{-5}	2.853×10^{-4}
II	1.12×10^{-7}	*2.49×10^{-4}*	2.700×10^{-4}
III	1.67×10^{-7}	*4.34×10^{-4}*	3.045×10^{-4}

الجدول (٣) يمثل قيم σ عند ٢٩٨ K وقيم σ_o، ΔE للمركبات المحضرة

يعزى سبب زيادة التوصيلية للمركب (III) الى زيادة التعاقب الألكتروني في الجزيئة مقارنة مع الصبغة (I) المحضرة، كذلك المركب (II) يكون أكثر توصيلية من الصبغة ولنفس السبب سابق الذكر لكن وجود مجاميع النايترو الساحبة للألكترونات في الموقعين أورثو و بارا أدى الى سحب الكثافة الألكترونية مما أدى الى نقصان في قيمة التوصيل الألكتروني للمركب (II) مقارنة مغ المركب (III).



الشكل (١) يمثل توصيلية التيار الكهربائي المستمر للمركبات (I) و(II) و(III)

المصـــــــادر:

1. K. Hunger; *Encyclopedia of Industrial Chemistry*; (2000).
2. H. Yamada , etal; *Anal Chem.*; 72, 426, (1974).
3. A Affini, *Talanta Appl.*; 51, 742, (1969).
4. C. Meehan, etal, Inter.Jour. of Syst. And Evol.Micr., 51, 1681,(2001)
5. D. balkwill, etal, Ibid,47, 191,(1997)
6. A. Samerr, A. Fatyhi and A. Kasim ; *Ref. Jour.*; 7 (1), 14, (1996).
7. B. Maniu ; *Pharm Bio med Anal*; 25 (3-4), p.631, (2001).
8. J.Delgado, W. Remers; *Text Book of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*; 191, (1991).
9. D. Apitz, etal, Chem Phys Chem, 468, 7, (2006)
10. E. Corey; *JACS*; 1492, (1971).
11. J.Fox,; *J.Chem.Soc.*;97, p.1339, (1910).
12. A. Vogel; *PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY*; third edition, London (1974).
13. M. Rudden and Wilson; *Elements of Solid State Physics*; New York,(1980).